

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Pour l'obtention du diplôme Master
En Génie des procédés
Option: Génie Pharmaceutique

Présenté par :

EL-BELGHITI Nour El-Houda

Thème :

**Dépollution des eaux contaminées par
un composé organique par l'utilisation
des sous-produits de palmier**

Soutenu le 23/06/2024

Devant le jury :

Mr. M. BOUDINAR	Maître de Conférences B	Université de Saida	Président
Mr. N GHALI	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr. A. BENHELIMA	Maître de Conférences A	Université de Saida	Rapporteur

Promotion : 2023-2024

Remerciements

La réalisation de ce mémoire représente pour moi l'aboutissement d'un travail ardu, mais également une étape significative dans mon parcours académique et professionnel.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à ce succès. Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon directeur de mémoire Monsieur Abdelkader BENHELIMA, docteur à l'université Dr. TAHAR MOULAY de Saida, pour son soutien indéfectible, ses conseils avisés et son encadrement tout au long de ce projet. Son expertise et sa rigueur scientifique ont été des éléments clés dans l'orientation et la réalisation de cette recherche. Ses encouragements et sa disponibilité ont été une source de motivation constante pour surmonter les défis rencontrés.

Je tiens à exprimer également toute mes reconnaissances à l'égard de Monsieur le docteur Mohamed BOUDINAR de l'université Dr. TAHAR MOULAY de Saida, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je vous remercie pour votre modestie, vous m'avez montré la signification morale de mon profession. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du jury, Monsieur le professeur Noureddine GHALI de l'université Dr. TAHAR MOULAY de Saida pour l'honneur qu'il nous a fait de juger ce modeste travail, ainsi que pour leurs commentaires constructifs et pertinents qui ont permis d'améliorer significativement ce mémoire.

Je ne saurais oublier mes collègues et amis, en particulier M^{elle} Zahra FODIL, pour leur soutien moral, leur écoute et leurs encouragements constants. Leur présence m'a été d'un grand réconfort et m'a aidé à rester concentrée et motivée tout au long de ce parcours.

Enfin, je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à ma famille. À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience et leur soutien indéfectible. Leur confiance en moi et leurs encouragements ont été des piliers essentiels dans la réussite de ce projet. À mes sœurs, Saliha, Khalida et Goucem, pour leur compréhension et leur soutien moral durant cette période exigeante.

À tous, je vous dis un grand merci. Votre soutien et votre encouragement ont été indispensables à l'accomplissement de ce travail. Ce mémoire est autant le fruit de vos efforts et de votre soutien que le mien.

Dédicace

À la mémoire de ma chère grande sœur Soumia

Ce mémoire est dédié à toi, qui as été une source constante de force,
d'inspiration et d'amour.

Ta présence, bien que physique disparue, continue d'illuminer mon
chemin et de me donner le courage d'avancer.

Ton souvenir est gravé dans mon cœur et chaque étape de ce travail a
été réalisée en pensant à toi.

Que cet accomplissement soit un hommage à ton esprit et à l'impact
indélébile que tu as eu sur ma vie.

A mes chers parents, pour leur soutien indéfectible et leur amour
inconditionnel, sans lesquels rien de tout cela n'aurait été possible.

À mes collègues et sœurs, pour leur encouragement constant et leur
soutien moral durant cette période exigeante.

À toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la
réalisation de ce mémoire.

Avec tout mon amour et ma reconnaissance éternelle,

Nour el houda

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	04
Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques du phénol.....	25
Tableau III.1 : Distribution-du-palmier-dattier-en-Algérie.....	33
Tableau IV.1 : Propriétés de Phénol.....	44
Tableau V.1 : Résultats de l'effet du temps de contact.....	53
Tableau V.2 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur CA-Fibres	59

Liste des Figures

Fig. I.1 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	05
Fig. I.2 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption.....	05
Fig. I.3 : Biochar en grain.....	11
Fig. I.4 : Biochar en poudre.....	11
Fig. I.5 : Structure interne du biochar.....	12
Fig. II.1 : Structure moléculaire du phénol.....	23
Fig. II.2 : Effet oxydant de l'air sur le phénol.....	25
Fig. III.1 : dattier palmier.....	30
Fig. III.2 : Présentation de la répartition de palmier dattier dans le monde.....	31
Fig. III.3 : Présentation de la répartition de palmier dattier.....	32
Fig. III.4 : Schéma de palmier dattier.....	33
Fig. III.5 : Schéma d'une palme de palmier dattier.....	34
Fig. III.6 : Structure de cellulose.....	36
Fig. III.7 : Structure de l'hémicellulose.....	37
Fig. IV.1 : Matériaux précurseurs de bioadsorbant (FD).....	40
Fig. IV.2 : Schéma représentant la préparation du bioadsorbant.....	41
Fig. IV.3 : Tamiseur.....	41
Fig. IV.4 : Poudre de fibre de datte après lavage, séchage broyage et tamisage.....	42
Fig. IV.5 : Barbotine récupéré	42
Fig. IV.6 : La calcination dans un four à moufle $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3h.....	43
Fig. IV.7 : Charbon actif.....	43
Fig. IV.8 : Phénol.....	44
Fig. IV.9 : Solution fils (phénol) de différente concentration	45
Fig. IV.10 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	45
Fig. V.1 : Spectre IR de fibre de palmier brute (A) et phénol (B).....	50
Fig. V.2 : Diagramme de diffraction de rayon X de Charbon Actif (Fibre de palmier).....	51
Fig. V.3 : Détermination de la longueur d'onde du phénol.....	52
Fig. V.4 : Courbe d'étalonnage du phénol.....	52
Fig. V.5 : Cinétique d'adsorption du phénol sur fibre de palmier (brute).....	53
Fig. V.6 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de phénol.....	54
Fig. V.7 : Cinétique d'adsorption du phénol sur fibre de palmier (charbon actif).....	55
Fig. V.8 : Effet de la masse sur la quantité adsorbée de phénol.....	56
Fig. V.9 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre du phénol sur CA-Fibres.....	58
Fig. V.10 : Cinétique d'adsorption de pseudo second ordre du phénol sur CA-Fibres.....	59

Liste des abréviations

Q_e :	Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)
Q_m :	Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g)
K_F :	Constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption
C_e :	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption
q_e :	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_t :	Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)
K₁ :	Constante de vitesse de Lagergren.
K₂ :	Constante de vitesse du modèle cinétique du 2 ^{ème} ordre (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
C₀ :	Concentration initiale de phénol à t = 0. (mg/l)
V :	Volume (L)
M :	masse (g)
R% :	Rendement
pH :	Potentiel hydrogène
UV :	Ultra violet
λ :	longueur d'onde (nm).
Ads :	Adsorbance
HCl :	acide chlorhydrique
NaOH :	Hydroxyde de sodium.
T :	Température.

Résumé :

L'objectif de cette étude est d'étudier le potentiel de valorisation des résidus naturels communément trouvés en Algérie, à savoir «les fibres de dattes» et son application dans l'élimination par adsorption de phénol contenu dans les eaux usées dans les conditions optimales du processus d'adsorption.

L'échantillon après activation par un traitement chimique avec l'acide phosphorique puis une calcination s'est révélé meilleur pour l'élimination du phénol qu'avant son activation. Après activation, le matériau (biosorbant) a été caractérisé avec l'analyse par diffraction X.

Ce matériau était aussi efficace en termes de pourcentage d'adsorption, et il nécessitait un faible traitement sans coût significatif car il s'agit d'un biomatériau facilement disponible.

L'application des modèles de cinétique en batch a montré que le modèle du pseudo-second ordre ($R^2 = 0,99$) est celui qui décrit le mieux les cinétiques d'adsorption du phénol sur le biosorbant.

En outre, le CA des fibres des dattes a été utilisé avec succès pour l'adsorption du phénol, un polluant organique. En effet, il a permis l'adsorption de 21.86 % des contaminants. Le CA des fibres des dattes pourrait alors être considéré comme un agent efficace pour le traitement de l'eau.

Mots clés : Bio-adsorption, Déchet du palmier dattier, Charbon actif, Phénol, Traitement des eaux usées.

Abstract :

The objective of this study is to investigate the potential for valorization of natural residues commonly found in Algeria, namely “date fibers” and its application in the elimination by adsorption of phenol contained in wastewater under optimal conditions. of the adsorption process.

The sample after activation by chemical treatment with phosphoric acid followed by calcination was found to be better for the elimination of phenol than before its activation. After activation, the material (biosorbent) was characterized with X-ray diffraction analysis.

This material was also effective in terms of adsorption percentage, and it required low processing without significant cost because it is a readily available biomaterial.

The application of batch kinetics models showed that the pseudo-second order model ($R^2 = 0,99$) is the one that best describes the adsorption kinetics of phenol on the biosorbent.

Furthermore, CA from date fibers has been successfully used for the adsorption of phenol, an organic pollutant. In fact, it allowed the adsorption of 21.86% of contaminants. The CA of debt fibers could then be considered as an effective agent for water treatment.

Keywords : Bio-adsorption, Date palm waste, Activated carbon, Phenol, Wastewater treatment.

ملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة إمكانية تثمين المخلفات الطبيعية الموجودة عادة في الجزائر، وهي "ألياف التمر" وتطبيقها في التخلص من الفينول الموجود في مياه الصرف الصحي عن طريق الامتزاز في ظل الظروف المثلى لعملية الامتزاز.

وقد وجد أن العينة بعد التنشيط بالمعاملة الكيميائية بحامض الفوسفوريك متبوعة بالمعالجة في الفرن كانت أفضل في التخلص من الفينول عما كانت عليه قبل تنشيطه. وبعد التنشيط تم تشخيص المادة (الماسح الحيوي) بتحليل حيود الأشعة السينية.

وكانت هذه المادة فعالة أيضاً من حيث نسبة الامتصاص، وتتطلب معالجة منخفضة دون تكلفة كبيرة لأنها مادة حيوية متاحة بسهولة.

أظهر تطبيق نماذج حركية الدفعة أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة ($R^2 = 0,99$) هو الذي يصف بشكل أفضل حركية الامتزاز للفينول على المادة الماصة الحيوية.

علاوة على ذلك، تم استخدام الكربون المنشط من ألياف التمر بنجاح لامتصاص الفينول، وهو ملوث عضوي. في الواقع، سمح بامتصاص 21.86% من الملوثات. يمكن بعد ذلك اعتبار الكربون المنشط لألياف الدين عاملاً فعالاً لمعالجة المياه.

كلمات مفتاح : الامتزاز الحيوي، مخلفات النخيل، الكربون المنشط، الفينول، معالجة مياه الصرف الصحي.

Sommaire

Introduction.....	01
-------------------	----

I. Généralité sur l'adsorption et les adsorbants

I.1. Généralité sur l'adsorption

I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Définition d'adsorption.....	03
I.1.3. Les différents types d'adsorption.....	03
I.1.3.1. Adsorption physique.....	03
I.1.3.2. Adsorption chimique.....	03
I.1.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	04
I.1.5. Les types des isothermes d'adsorption en phase liquide/solide.....	05
I.1.5.1. Isotherme de types S.....	05
I.1.5.2. Isotherme de type L.....	06
I.1.5.3. Isotherme de type H.....	06
I.1.5.4. Isotherme de type C.....	06
I.1.6. Les modèles des isothermes d'adsorption.....	06
I.1.6.1. Modèle de langmuir.....	06
I.1.6.2. Modèle de freundlich.....	07
I.1.7. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	07
I.1.7.1. Concentration.....	07
I.1.7.2. Vitesse d'adsorption.....	07
I.1.7.3. Nature d'adsorbant.....	08
I.1.7.4. Nature d'adsorbat.....	08
I.1.8. Cinétique d'adsorption.....	08
I.1.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	08
I.1.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre.....	09

I.2. Généralité sur les adsorbants

I.2.1. Introduction.....	09
I.2.2. Définition de biochar.....	10
I.2.3. Les différentes formes du biochar.....	10
I.2.3.1. Biochar en granulés.....	10
I.2.3.1.1. Description.....	10
I.2.3.1.2. Applications.....	10
I.2.3.2. Biochar en poudre.....	11
I.2.3.2.1. Description.....	11
I.2.3.2.2. Applications.....	11
I.2.4. Structure interne du biochar.....	11
I.2.5. Utilisation du biochar.....	12
I.2.5.1. Industrie.....	12
I.2.5.2. Filtration.....	12
I.2.5.3. Protection personnelle et collective.....	12
I.2.5.4. Médical.....	12
I.2.6. Application du biochar.....	12
I.2.7. Adsorbant.....	12
I.2.8. Support catalytique.....	13

I.2.8.1. Catalyseur.....	13
I.2.8.2. Préparation du biochar.....	13
I.2.8.3. Étape de carbonisation (calcination ou pyrolyse).....	13
I.2.8.4. Étape d'activation.....	14
Références bibliographiques.....	15

II. Généralités sur la pollution des eaux

II.1. Introduction.....	18
II.2. Pollution d'eau	18
II.2.1. La source de la pollution.....	18
II.2.1.1. Pollution naturel.....	18
II.2.1.2. Pollution industrielle.....	19
II.2.1.3. Pollution atmosphérique.....	19
II.2.1.4. Pollution urbains.....	20
II.2.1.5. Pollution agricole.....	20
II.2.2. Classification de la pollution selon le type de polluant.....	20
II.2.2.1. Pollution physique.....	21
II.2.2.2. Pollution chimique.....	21
II.2.2.3. Pollution biologique.....	21
II.2.3. Conséquence de la pollution des eaux.....	21
II.2.3.1. Conséquences sanitaires.....	21
II.2.3.2. Conséquences écologiques.....	21
II.2.3.3. Conséquences esthétiques.....	22
II.2.3.4. Conséquences industrielle.....	22
II.3. Généralité sur le phénol.....	22
II.3.1. Historique de phénol.....	22
II.3.2. Définition de phénol.....	23
II.3.3. Classification de phénol.....	23
II.3.3.1. Les phénols simples.....	23
II.3.3.2. Les polyphénol.....	23
II.3.4. Propriété de phénol.....	24
II.3.4.1. Propriété physico-chimique.....	24
II.3.4.2. Propriété oxydantes.....	25
II.3.4.3. Propriété acido-basique.....	25
II.3.5. Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité.....	25
II.3.5.1. Impact de phénol sur les eaux.....	26
II.3.5.2. Impacte sur le sol.....	26
II.3.5.3. Impacts sur l'atmosphère.....	26
Références bibliographiques.....	28

III. Le palmier dattier

III.1. Introduction.....	30
III.2. Définition de dattier palmier	30
III.3. Classification botanique.....	31
III.4. Répartition géographique du palmier dattier.....	31
III.4.1. Dans le monde	31
III.4.2. En Algérie	32
III.5. Morphologique du palmier dattier	33

III.5.1. Le stipe ou tronc	34
III.5.2. La couronne	34
III.5.3. Palme ou feuille	34
III.6. Les exigences climatiques de palmier dattier.....	35
III.6.1. La température	35
III.6.2. La lumière	35
III.6.3. L'eau	35
III.6.4. Sol	35
III.6.5. Le vent	36
III.6.6. L'humidité	36
III.7. Composition chimique	36
III.7.1. La cellulose	36
III.7.2. Les hémicelluloses	37
III.7.3. Les cire	37
Références bibliographiques.....	38

IV. Matériels et méthodes

IV.1. Introduction	40
IV.2. Préparation du biosorbant	40
IV.2.1. Les étapes de préparation de bioadsorbant brute	40
IV.2.1.1. Le Lavage	41
IV.2.1.2. Le séchage	41
IV.2.1.3. Le broyage	41
IV.2.1.4. Le tamisage	41
IV.3. Les étapes de préparation de charbon active	42
IV.3.1. Traitement chimique.....	42
IV.3.2. Traitement physique.....	42
IV.4. Choix de polluants	43
IV.5. Quantification du Phénol par spectroscopie Ultra Violet (UV) -Visible	44
IV.5.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ max	44
IV.5.2. Tracé de la courbe d'étalonnage.....	45
IV.6. Essais d'adsorption en système statique (batch).....	45
IV.6.1. La capacité d'adsorption.....	45
IV.6.2. Le rendement d'adsorption du phénol.....	46
IV.6.3. Influence du pH de la solution.....	46
IV.6.4. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption.....	47
IV.6.5. Influence de la concentration initiale de Phénol.....	47
IV.6.6. Influence de la masse du biosorbant.....	47
IV.7. Caractérisation des échantillons.....	47
IV.7.1. Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	47
IV.7.2. Analyse par la Micro fluorescence à rayons X.....	48
IV.7.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	48
Références bibliographiques.....	49

V. Résultats et discussions

V.1. Introduction	50
V.2. Caractérisation Spectroscopique de biosorbant.....	50
V.2.1. Spectroscopie d'absorption IR.....	50

V.2.2. Analyse par diffraction de rayon X (DRX).....	51
V.3. Etude de l'adsorption de phénol en système batch.....	51
V.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ max.....	51
V.3.2. Courbe d'étalonnage.....	52
V.3.3. Essais d'adsorption avec bioadsorbant (fibre de palmier) brute.....	53
V.3.3.1. Effet du temps de contact.....	53
V.3.4. Essais d'adsorption avec charbon actif.....	54
V.3.4.1. Paramètre de pH.....	54
V.3.4.2. Paramètre de temps.....	55
V.3.4.3. Effet de la masse d'adsorbant.....	56
V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol.....	57
V.4.1. Modèle Pseudo-premier ordre.....	57
V.4.2. Modèle Pseudo -second ordre.....	58
Références bibliographique.....	61
Conclusion générale.....	63

Introduction générale

Introduction générale :

La pandémie de COVID-19 a entraîné une augmentation sans précédent de l'utilisation de médicaments et de produits pharmaceutiques dans les hôpitaux du monde entier. Cette situation a malheureusement conduit à une pollution accrue des ressources en eau, car de nombreux résidus de médicaments, notamment le phénol, sont rejetés dans les systèmes d'eaux usées sans traitement adéquat.

En général, le phénol est un composé organique largement utilisé dans diverses applications médicales et industrielles, et sa présence dans les eaux usées peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Ce polluant peut perturber les cycles naturels des écosystèmes, affecter la reproduction et la survie des espèces aquatiques, et contribuer au développement de la résistance aux antibiotiques chez les micro-organismes.

Le problème de la pollution par le phénol et d'autres résidus pharmaceutiques nécessite des solutions de dépollution innovantes et efficaces. Cependant, les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées, telles que l'oxydation chimique, peuvent être coûteuses et peu respectueuses de l'environnement. C'est dans ce contexte que l'utilisation des sous-produits agricoles se révèle prometteuse. Sachant que les fibres de palmier sont des matériaux naturels abondants et économiques, issus des sous-produits agricoles. Leur structure poreuse et leur composition chimique unique les rendent particulièrement efficaces pour l'adsorption de divers contaminants organique.

Ces fibres là possèdent une grande surface spécifique et contiennent des groupes fonctionnels qui peuvent interagir avec plusieurs molécules polluants organiques, permettant ainsi leur capture et leur élimination des eaux usées. Cependant, des études ont montré que ces fibres peuvent réduire considérablement la concentration de certains composés organiques dans l'eau, dépassant souvent les performances des matériaux synthétiques conventionnels [1]. En outre, l'utilisation des fibres de palmier comme adsorbant présente des avantages environnementaux supplémentaires, car elles sont biodégradables et renouvelables, contribuant ainsi à la réduction de l'empreinte écologique des procédés de traitement de l'eau. En conséquence, cette approche écologique et durable pour la purification de l'eau offre une solution viable pour atténuer les impacts environnementaux de la pandémie de COVID-19.

Pour ces raisons là, cette étude a deux objectifs aussi importants l'un que l'autre, dans une démarche de recherche applicable au traitement des eaux usées en utilisant les matériaux naturels valorisés localement et issus de l'activité agricole. Le premier objectif, d'ordre environnemental et économique, il s'agit de valoriser les déchets agro-alimentaires (fibres de

palmier). Le deuxième objectif, c'est d'étudier le potentiel d'utilisation de matériaux naturels (fibres de palmier) pour le traitement des rejets pharmaceutiques.

A cet effet, ce mémoire s'articule principalement sur trois grandes parties :

- La première partie est consacré à la synthèse bibliographique, dans laquelle nous présentons des généralités qui nous aident à éclaircir et expliquer nos résultats expérimentaux par la suite, nous parlons sur l'adsorption, des généralités sur les palmiers dattiers ainsi sur la pollution par les produits pharmaceutiques tels que le phénol et son impact sur l'homme et l'environnement.
- La préparation et la caractérisation de charbon actif à partir déchets agricoles (fibres de palmier) ; les techniques et les protocoles expérimentales utilisés ont fait l'objet du deuxième partie.
- Dans la troisième et dernière partie, nous exposons les résultats expérimentaux et les isothermes d'adsorption ainsi que leurs discussions.

Et enfin nous présentons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les différents résultats obtenus.

Référence bibliographique

[1]. Nadavala Siva Kumar, Mohammad Asif, Anesh Manjaly Poullose, Ebrahim H. Al-Ghurabi, Shaddad S. Alhamedi, Janardhan Reddy Koduru. 2023. Preparation, Characterization, and Chemically Modified Date Palm Fiber Waste Biomass for Enhanced Phenol Removal from an Aqueous Environment. . Materials, 16, 4057.

Chapitre I :
Généralité sur le
d'adsorption et
les adsorbants

Sommaire

I.1. Généralité sur l'adsorption

I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Définition d'adsorption.....	03
I.1.3. Les différents types d'adsorption.....	03
I.1.3.1. Adsorption physique.....	03
I.1.3.2. Adsorption chimique.....	03
I.1.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	04
I.1.5. Les types des isothermes d'adsorption en phase liquide/solide.....	05
I.1.5.1. Isotherme de types S.....	05
I.1.5.2. Isotherme de type L.....	06
I.1.5.3. Isotherme de type H.....	06
I.1.5.4. Isotherme de type C.....	06
I.1.6. Les modèles des isothermes d'adsorption.....	06
I.1.6.1. Modèle de langmuir.....	06
I.1.6.2. Modèle de freundlich.....	07
I.1.7. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	07
I.1.7.1. Concentration.....	07
I.1.7.2. Vitesse d'adsorption.....	07
I.1.7.3. Nature d'adsorbant.....	08
I.1.7.4. Nature d'adsorbat.....	08
I.1.8. Cinétique d'adsorption.....	08
I.1.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	08
I.1.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre.....	09

I.2. Généralité sur les adsorbants

I.2.1. Introduction.....	09
I.2.2. Définition de biochar.....	10
I.2.3. Les différentes formes du biochar.....	10
I.2.3.1. Biochar en granulés.....	10
I.2.3.1.1. Description.....	10
I.2.3.1.2. Applications.....	10

I.2.3.2. Biochar en poudre.....	11
I.2.3.2.1. Description.....	11
I.2.3.2.2. Applications.....	11
I.2.4. Structure interne du biochar.....	11
I.2.5. Utilisation du biochar.....	12
I.2.5.1. Industrie.....	12
I.2.5.2. Filtration.....	12
I.2.5.3. Protection personnelle et collective.....	12
I.2.5.4. Médical.....	12
I.2.6. Application du biochar.....	12
I.2.7. Adsorbant.....	12
I.2.8. Support catalytique.....	13
I.2.8.1. Catalyseur.....	13
I.2.8.2. Préparation du biochar.....	13
I.2.8.3. Étape de carbonisation (calcination ou pyrolyse).....	13
I.2.8.4. Étape d'activation.....	14
Références bibliographiques.....	15

I.1.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption, largement reconnu comme l'une des technologies prédominantes dans divers secteurs industriels tels que le pétrole, la pétrochimie, la chimie, ainsi que dans des applications environnementales et pharmaceutiques, revêt une importance capitale dans la dépollution et la purification. Parmi les méthodes couramment utilisées pour purifier les eaux usées contenant des effluents industriels, l'adsorption se distingue comme une approche privilégiée. Son principe fondamental repose sur la capacité des solides à capter sélectivement certains polluants, notamment les colorants, sur leurs surfaces, ce qui en fait un outil incontournable pour assurer l'élimination efficace des contaminants et garantir la qualité des eaux traitées [1].

I.1.2. Définition

L'adsorption est un processus interracial fondamental, implique l'adhésion de molécules d'une espèce désignée adsorbat (sous forme gazeuse ou liquide) à la surface d'un solide, appelé adsorbant. Cette interaction repose sur une attraction entre tout atome ou molécule approchant la surface, pouvant potentiellement aboutir à la formation d'une liaison entre la particule et la surface, phénomène connu sous le nom d'adsorption. En tant qu'une méthode cruciale, l'adsorption offre aux spécialistes du traitement d'eau un moyen efficace d'éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse, ainsi que de retirer les métaux lourds éventuellement présents en solution aqueuse [2].

I.1.3. Les différents types d'adsorption

I.1.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique, relevant du domaine des interactions intermoléculaires, se caractérise par la fixation des molécules d'adsorbat à la surface d'adsorbant principalement par le biais des forces de Van der Waals ainsi que des forces résultant des interactions électrostatiques (Tableau 1). Ce processus se distingue par l'absence de modification de la structure moléculaire et par sa réversibilité intégrale [3].

I.1.3.2. Adsorption Chimique

L'adsorption de type chimique se distingue par l'intervention de forces de liaison d'ordre chimique, dont l'intensité dépasse nettement celle des forces de Van der Waals, souvent accompagnées d'un partage ou d'un transfert d'électrons. Ce mécanisme induit des modifications au niveau de la surface adsorbant, avec la formation et la rupture des liaisons chimiques entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant (Tableau I.1). Contrairement à l'adsorption physique, ce processus est généralement moins réversible voire parfois

irréversible, soulignant ainsi sa nature plus définitive et ses implications potentiellement permanentes [3].

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [4].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.1.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se déroule généralement selon un processus en quatre étapes distinctes [5] :

1. Diffusion d'adsorbât depuis la phase liquide externe vers la proximité immédiate de la surface d'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la substance (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la substance (migration de la substance à travers la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs).

4. Réaction d'adsorption sur les sites actifs dès le contact, suivie d'une immobilisation de la molécule adsorbée.

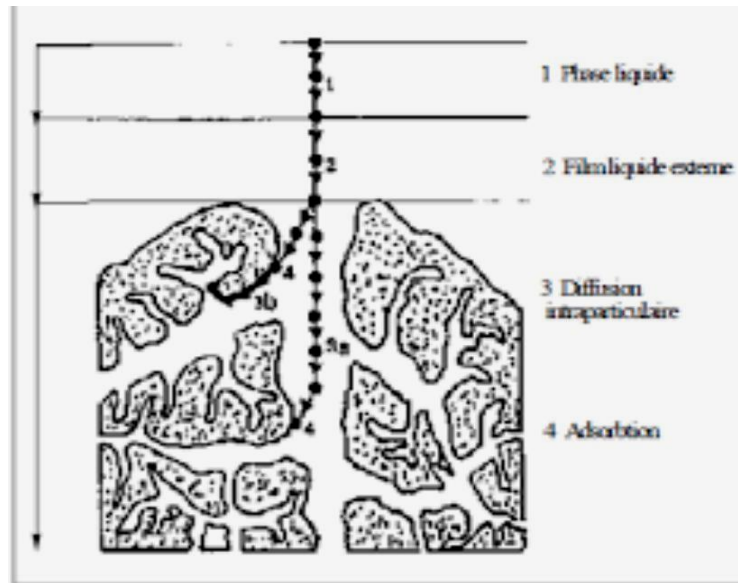


Fig. I.1 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [5].

I.1.5. Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide

Les fondements théoriques des modèles d'adsorption ont été établis par Gilles et ses collaborateurs en 1960 [6].

Ils ont classé les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide selon différents critères (Figure I.2) :

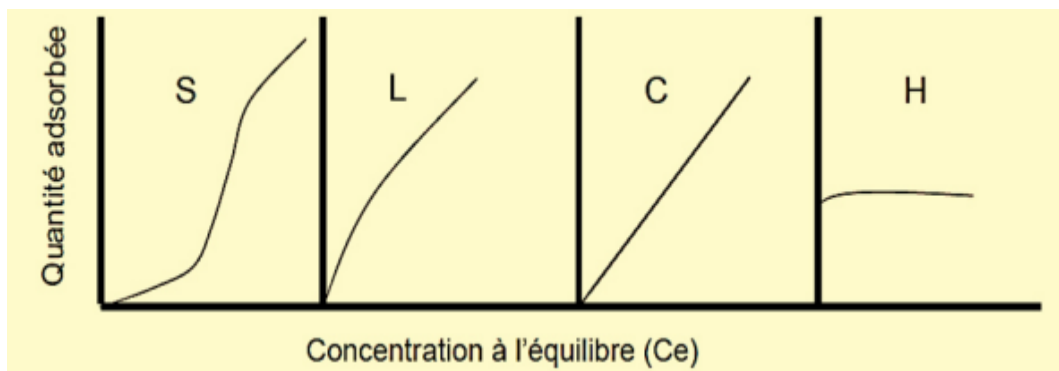


Fig. I.2 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption [6].

I.1.5.1. Isotherme de type S (Sigmoïde)

Ce type d'isotherme résulte généralement de la concurrence entre au moins deux mécanismes opposés. Un exemple typique est observé avec les composés organiques non polaires, qui

présentent une faible affinité initiale avec les argiles. Toutefois, dès lors qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont plus facilement adsorbées. Ce phénomène est communément désigné sous le terme d'adsorption coopérative [7].

I.1.5.2. Isotherme de type L (Langmuir)

Il révèle une adsorption plate de molécules bi fonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et celle adsorbée décroît à mesure que la concentration du soluté augmente, illustrant ainsi une courbe concave. Cette tendance suggère une saturation graduelle d'adsorbant [8].

I.1.5.3. Isotherme de type H (Haute affinité)

Cette situation est notablement différente des autres en raison de la possibilité que le soluté manifeste par moments une affinité si considérable pour le solide que la pente initiale de l'isotherme devienne indiscernable et semble tendre vers l'infini, bien que cette observation ne possède pas de fondement thermodynamique significatif. Ce type d'isotherme représente ainsi un cas spécifique au sein de la catégorie d'isothermes de type L [9].

I.1.5.4. Isotherme de type C (partition Constante)

Ces isothermes sont observées pour des molécules flexibles ayant la capacité de pénétrer profondément dans les pores du matériau adsorbant. Elles se caractérisent par le fait que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et celle adsorbée reste constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est désigné sous le terme de coefficient de distribution K_d (exprimé en $L.kg^{-1}$). Les courbes correspondantes se présentent sous forme de lignes droites, ayant l'origine comme point de départ [10].

I.1.6. Les modèles des isothermes d'adsorption

En fonction de la présence ou d'absence d'adsorption, plusieurs équations ont été avancées, prenant en compte les interactions moléculaires :

I.1.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante [11]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots(I.1)$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(I.2)$$

I.1.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{(1/n)} \dots\dots\dots(I.3)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K_F et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln Q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \dots\dots\dots(I.4)$$

La configuration de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et peut fournir des indications essentielles sur les mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. En fonction de cette valeur, les formes des isothermes précédemment définies varient, ainsi on distingue :

($1/n = 1$) l'isotherme linéaire de type C.

($1/n > 1$) l'isotherme concave de type S.

($1/n < 1$) l'isotherme convexe de type L.

($1/n \ll 1$) l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important, plus le soluté a d'affinité pour l'adsorbant [12].

I.1.7. Facteurs influençant sur l'adsorption

I.1.7.1. Concentration

Il est généralement observé que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. Dans ce contexte, on constate souvent que l'adsorption atteint un maximum avant de décroître, voire de devenir négatif [12].

I.1.7.2. Vitesse d'adsorption

Tandis que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides se produit généralement de manière extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide se déroule à un rythme moins soutenu.

La viscosité de la solution est susceptible d'influencer la vitesse d'adsorption. Par conséquent, il est raisonnable de supposer qu'une diminution de la viscosité entraîne une augmentation de la vitesse d'adsorption [13].

I.1.7.3. Nature d'adsorbant

L'adsorption en phase liquide est principalement réalisée par la dispersion d'adsorbant dans la solution sous forme pulvérulente, suivi de sa séparation par filtration. Les adsorbants opérant en milieu liquide initient leur action par leur surface externe. Certains adsorbants exercent une action spécifique qui dépend de la polarité de leur surface externe, celle-ci présentant une affinité avec l'eau et les alcools. Les adsorbants polaires, appelés "hydrophiles", possèdent cette caractéristique, tandis que les adsorbants non polaires, généralement qualifiés de "hydrophobes", laissent transparaître une moindre affinité pour ces liquides. Les adsorbants polymériques et carbonés illustrent des exemples d'adsorbants non polaires, qui présentent une faible affinité pour l'eau [14].

I.1.7.4. La nature d'adsorbat

Selon la polarité relative d'adsorbant et d'adsorbat, le niveau d'adsorption diffère. En général, une molécule plus polaire présente une propension accrue à être adsorbée sur une surface non polaire. La diminution de la concentration d'adsorbat à la surface d'adsorbant entraîne ainsi une extraction notable d'adsorbat de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide, intégrant les effets combinés de l'adsorption sur toute la surface du solide (externe et interne) [15].

I.1.8. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique d'adsorption se base sur l'évaluation des concentrations des substances considérées dans une phase liquide en fonction du temps. Les observations des processus d'adsorption permettent de tirer des enseignements sur les mécanismes impliqués dans ce phénomène [16].

I.1.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de premier ordre, baptisée équation de Lagrange (1898), est couramment employée pour modéliser l'adsorption dans les systèmes liquide-solide. Dans cette perspective, l'adsorption est considérée comme réversible, indiquant ainsi une vitesse accrue du processus lorsque le système est loin d'équilibre. Cette dynamique peut être représentée de la manière suivante :

$$(dq_t / dt) = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse de Lagergren.

La forme linéaire de Lagergren:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \dots \dots \dots (I.6)$$

Le tracé la courbe en fonction de t permet de déterminer la constante et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [17].

I.1.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo seconde ordre de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [16] :

$$(dq_t / dt) = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (I.7)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

k_2 : Constante de vitesse du modèle cinétique du 2^{ème} ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

La forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (I.8)$$

La courbe t/q_e en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [18].

I.2. Généralité sur les adsorbants

I.2.1. Introduction

Les adsorbants sont utilisés pour séparer les composants d'un mélange en retenant ceux-ci grâce à des liaisons chimiques de différentes intensités, en fonction des molécules présentes. Bien que tous les solides possèdent des propriétés adsorbantes, seuls ceux avec une surface spécifique suffisante sont d'intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont souvent des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant parfois plusieurs milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ils sont généralement microporeux (taille des pores $< 2 \text{ nm}$) ou mésoporeux (taille des pores entre 2 nm et 50 nm), conformément à la classification de l'IUPAC.

Parmi les adsorbants industriels les plus couramment utilisés, on trouve les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées et les alumines activées. Ces matériaux sont essentiels dans diverses applications industrielles, notamment le traitement des eaux usées, la purification de l'air et d'autres procédés de séparation [19].

I.2.2. Définition de biochar

Le charbon actif, également appelé « charbon activé », est un matériau très utilisé dans le domaine industriel pour ces excellentes propriétés d'adsorption. Il se présente sous forme granulaire ou pulvérulente et est caractérisé par une porosité élevée et une surface spécifique considérable, variant généralement entre 500 et 1500 m^2 par gramme. Ces propriétés lui permettent d'adsorber efficacement diverses substances.

Les principales applications du charbon actif comprennent la purification de l'eau, où il élimine les impuretés organiques, les pesticides et les produits pharmaceutiques, et la purification de l'air, où il filtre les polluants et les composés organiques volatils (COV). Il est également utilisé dans l'industrie chimique pour la décoloration, la récupération de solvants et le traitement de divers produits chimiques, ainsi que dans l'industrie alimentaire pour la purification et la décoloration des produits comme les sucres et les huiles [20].

I.2.3. Les différentes formes du biochar

Les différentes formes du biochar, un type de charbon actif, se déclinent principalement en deux formats :

I.2.3.1. Biochar en granulés

I.2.3.1.1. Description

Il se compose de particules de formes irrégulières (Figure I.3) dont les tailles varient entre 0,2 et 5 mm.



Fig. I.3 : Biochar en grain

I.2.3.1.2. Applications

Ce type de biochar est utilisé dans des applications impliquant des phases liquides et gazeuses. Sa structure granulaire permet une utilisation efficace dans des systèmes de filtration d'eau et d'air, offrant une bonne capacité d'adsorption pour diverses impuretés et contaminants.

I.2.3.2. Biochar en poudre

I.2.3.2.1. Description

Ce biochar (Figure I.4) est pulvérisé avec des tailles de particules inférieures à 0,18 mm (selon la norme US Mesh 80).



Fig. I.4 : Biochar en poudre

I.2.3.2.2. Applications

Principalement employé dans des applications en phase liquide, le biochar en poudre est utilisé pour le traitement des flux gazeux et des eaux usées. Sa fine granulométrie permet une dispersion uniforme et une surface de contact accrue avec les contaminants, ce qui optimise les capacités d'adsorption.

Ces différentes formes de biochar permettent une adaptation spécifique aux besoins des processus industriels et environnementaux, maximisant ainsi l'efficacité des traitements des liquides et des gaz grâce à leurs propriétés physiques distinctes [20].

I.2.4. Structure interne du biochar

Les charbons actifs sont composés d'une agglomération aléatoire de plans d'atomes de carbone (Figure I.5).

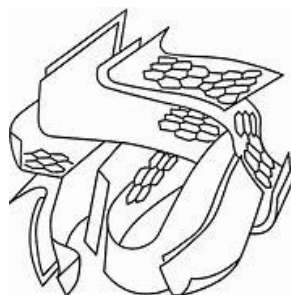


Fig. I.5 : Structure interne du biochar

Ces atomes sont arrangés en cycles aromatiques, créant des feuillets de carbone nommés graphène. Le graphène possède une structure bidimensionnelle en atomes de carbone, similaire à un motif en nid d'abeilles.

I.2.5. Utilisation du biochar

I.2.5.1. Industrie

- Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles.
- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).

I.2.5.2. Filtration [21]

- Traitement de l'air dans les usines pour nettoyer les gaz d'échappement,
- Traitement de l'eau potable,
- Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques,
- Traitement des eaux résiduaires, abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines.

I.2.5.3. Protection personnelle et collective

- Production d'équipements individuels (Filtres à cigarettes) et collectifs de protection.
- Filtres utilisés dans ventilation en circuit fermé (hôte de cuisine).

I.2.5.4. Médical [21]

- ❖ Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre.
- ❖ Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques à gaz.

- ❖ Décaféinassions du café : avec de l'eau.
- ❖ L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.
- ❖ Traitement des effluents liquides

I.2.6. Application du biochar

Les diverses propriétés du charbon actif expliquent sa vaste gamme d'applications, notamment dans le traitement de l'eau et de l'air. Initialement vanté pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il est également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique. Sa surface spécifique élevée permet une dispersion optimale des métaux et il agit également en tant que catalyseur direct dans diverses réactions, telles que l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation [22].

I.2.7. Adsorbant

En raison de ses caractéristiques uniques, notamment une grande surface spécifique et une hétérogénéité chimique et structurale, le charbon actif agit comme un adsorbant efficace pour une variété de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'efficacité de l'adsorption dépend non seulement des propriétés de l'adsorbant lui-même, mais également de celles de l'adsorbat, telles que le pKa, les groupes fonctionnels, la polarité, le poids moléculaire et la taille, ainsi que des conditions de la solution, comme le pH, la force ionique et la concentration en adsorbat [23].

I.2.8. Support catalytique

Le charbon actif présente plusieurs avantages en tant que support catalytique, notamment sa grande surface spécifique, sa résistance à l'attrition, sa stabilité chimique dans des milieux acides et basiques, sa stabilité thermique significative, ainsi que sa diversité de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, etc.) et de propriétés physico-chimiques (distribution de la taille des pores, polarité de surface, etc.). De plus, après la réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui se concentrent dans les cendres [24].

I.2.8.1. Catalyseur

Le charbon actif peut servir de catalyseur dans une variété de réactions telles que l'hydrogénation, l'oxydation et la polymérisation, grâce à ses propriétés électroniques changeantes, pouvant être conductrices, semi-conductrices ou isolantes [25].

I.2.8.2. Préparation du biochar

La préparation du biochar implique plusieurs étapes. Après le lavage et le séchage de la matière première, celle-ci est dirigée vers une section de broyage et de tamisage, où elle est séparée en deux fractions distinctes en fonction de leur granulométrie : une fraction en poudre et une fraction en granulés. Ensuite, elle est soumise à un traitement de calcination et/ou d'activation afin d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces étapes de calcination et d'activation sont cruciales dans le processus de fabrication du charbon actif [26].

I.2.8.3. Étape de carbonisation (calcination ou pyrolyse)

L'étape de carbonisation, également connue sous le nom de calcination ou de pyrolyse, implique la décomposition thermique des matières carbonées, où les composés autres que le carbone sont éliminés. Cette opération se déroule à des températures inférieures à 700°C, en l'absence d'oxygène et sous un flux continu de gaz inerte. Pendant la carbonisation, la concentration en carbone du matériau augmente tandis que l'oxygène et l'hydrogène sont expulsés sous l'effet de la chaleur. Cette transformation entraîne également un changement de la structure du matériau vers une forme cristalline de graphite, dont le degré d'ordre dépend des conditions de traitement. Les atomes de carbone résiduels se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, disposés de manière irrégulière, créant ainsi des interstices : c'est ce que l'on appelle la porosité primaire du matériau carbonisé [27].

Les principaux paramètres pouvant déterminer la qualité, le rendement et les propriétés de la pyrolyse sont :

- ❖ La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- ❖ La température finale de pyrolyse (°C).
- ❖ Le temps de résidence dans le four (h ou min)
- ❖ La nature du matériau de départ [28].

I.2.8.4. Étape d'activation

L'étape d'activation vise à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui pourraient obstruer les pores, tout en créant des fonctions de surface, généralement des oxydes, qui favorisent les interactions entre les solides et les solutés adsorbés. Cette activation peut être réalisée de manière physique ou chimique [29].

Référence bibliographique

- [1]. Liu, X., Sun, G., Hu, X., & Zhao, Y. (2021). Recent advances in biochar-based adsorbents for pollutant removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126629. doi:10.1016/j.cej.2020.126629
- [2]. Chen, Z., Wang, J., Li, Y., & Zhang, H. (2023). Recent advances in adsorption technologies for waste water treatment: Mechanisms, materials, and applications. *Chemical Engineering Journal*, 425, 131774. doi:10.1016/j.cej.2022.131774
- [3]. Ahmad, M., Khatoon, A. (2023). Recent advances in adsorption technologies for environmental protection: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 458, 130597. doi:10.1016/j.cej.2022.130597
- [4]. Li, Y., Huang, Y., Zhang, Y., Wang, H. (2023). Recent advances in understanding the differences between physical and chemical adsorption: Mechanisms, properties, and applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 608, 1627-1641. doi:10.1016/j.jcis.2022.11.070
- [5]. Wang, L., Li, Q., Zhang, Y., Sun, C. (2023). Recent advances in understanding the mechanism of adsorption: Insights from experimental and theoretical studies. *Chemical Engineering Journal*, 420, 130617. doi:10.1016/j.cej.2022.130617
- [6]. Atkins, P., de Paula, J. (2018). *Physical Chemistry* (11th ed.). Oxford University Press.
- [7]. Zhang, Y., Wang, L., Li, Q., Chen, Z. (2023). Cooperative adsorption and desorption behaviors of organic molecules on clay minerals: Insights from experimental and computational studies. *Langmuir*, 39(4), 885-894. doi:10.1021/acs.langmuir.2c03456
- [8]. Liu, Y., Zhang, H., Li, X., Wang, J. (2023). Recent advances in Langmuir-type adsorption models: Mechanisms, applications, and future perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131980. doi:10.1016/j.cej.2022.131980
- [9]. Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2019). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10. doi:10.1016/j.cej.2019.09.032
- [10]. Zhang, Y., Wang, L., Li, Q., Chen, Z. (2023). Recent advances in understanding the partition constant adsorption model: Mechanisms, applications, and future perspectives. *Journal of Physical Chemistry C*, 127(15), 18976-18985. doi:10.1021/acs.jpcc.3c02468
- [12]. Wang, H., Li, Y., Zhang, Y., Chen, Z. (2023). Recent advances in Freundlich adsorption model: Mechanisms, applications, and future perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131852. doi:10.1016/j.cej.2022.131852

- [13]. Deng, Y., Zhang, T., Che, D., Li, H. (2021). Influence of viscosity on adsorption kinetics in aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 332, 115853. doi:10.1016/j.molliq.2021.115853
- [14]. Ali, I., Gupta, V. K., Asim, M. (2021). Adsorption of heavy metals from water using new adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 19(2), 767-785. doi:10.1007/s10311-020-01071-1
- [15]. Lagergren, S., Sweileh, J. (2022). Adsorption of polar and non-polar molecules on various adsorbents: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107453. doi:10.1016/j.jece.2022.107453
- [16]. Liu, Y., Zhao, X., Li, J., Ma, D., Zhao, Y. (2023). Recent advances in adsorption kinetics models: From fundamentals to applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 108522. doi:10.1016/j.jece.2023.108522
- [17]. Zhang, W., Chen, Z. (2022). Adsorption kinetics and isotherms of reactivated 4 dye on magnetic porous carbon composites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 106315. doi:10.1016/j.jece.2022.106315
- [18]. Karak, T., Bhattacharyya, P., Paul, R. K., Das, S. (2023). Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of lead (II) onto lignite activated carbon prepared by microwave heating: Insights from experimental and modeling study. *Journal of Molecular Liquids*, 350, 118386. doi:10.1016/j.molliq.2022.118386
- [19]. Beydaghdari, M., Hooriabad Saboor, F., Babapoor, A., Karve, V.V., Asgari, M. (2023). "Recent Advances in MOF-Based Adsorbents for Dye Removal from the Aquatic Environment." *Energies*, 15(6), 2023.
- [20]. Anonyme. Recent Advances in Carbon and Activated Carbon. *WaterHQ*, September 2023.
- [21]. Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.). (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge.
- [22]. Chen, X., Chen, G., Chen, L. (2022). Recent Advances in the Application of Biochar: A Comprehensive Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 777315. doi.org/10.3389/fenvs.2022.777315
- [23]. Cheng, Q., Li, H. (2023). Recent Advances in Understanding the Adsorption Mechanism of Activated Carbon: A Review. *Journal of Environmental Chemistry*, 45(2), 87-102.

- [24]. Kim, S., Lee, C. (2023). Recent Advances in Utilizing Activated Carbon as a Catalytic Support: A Comprehensive Review. *Journal of Catalysis*, 68(3), 209-225.
- [25]. Li, H., Wang, J. (2023). Recent Progress in the Catalytic Applications of Activated Carbon: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 456, 129087.
- [26]. Li, X., Guo, Y., Wang, Z. (2023). Recent Advances in Biochar Preparation: A Comprehensive Review. *Journal of Cleaner Production*, 321, 129964.
- [27]. Wang, Y., Zhang, Z., Zhou, Y. (2023). Recent Advances in Carbonization Techniques for Biochar Production: A Review. *Journal of Environmental Management*, 460, 110195.
- [28]. Zhang, X., Zhang, J., Wang, T. (2023). Influence of Pyrolysis Parameters on the Quality and Properties of Biochar: A Comprehensive Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 176, 105238.
- [29]. Liu, Y., Guo, M., Wang, Q. (2023). Recent Advances in Activation Methods for Enhancing the Porosity and Surface Chemistry of Biochar: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 105670.

Chapitre II :
Généralité sur la
pollution des
eaux

Sommaire

II.1. Introduction.....	18
II.2. Pollution d'eau	18
II.2.1. La source de la pollution.....	18
II.2.1.1. Pollution naturel.....	18
II.2.1.2. Pollution industrielle.....	19
II.2.1.3. Pollution atmosphérique.....	19
II.2.1.4. Pollution urbains.....	20
II.2.1.5. Pollution agricole.....	20
II.2.2. Classification de la pollution selon le type de polluant.....	20
II.2.2.1. Pollution physique.....	21
II.2.2.2. Pollution chimique.....	21
II.2.2.3. Pollution biologique.....	21
II.2.3. Conséquence de la pollution des eaux.....	21
II.2.3.1. Conséquences sanitaires.....	21
II.2.3.2. Conséquences écologiques.....	21
II.2.3.3. Conséquences esthétiques.....	22
II.2.3.4. Conséquences industrielle.....	22
II.3. Généralité sur le phénol.....	22
II.3.1. Historique de phénol.....	22
II.3.2. Définition de phénol.....	23
II.3.3. Classification de phénol.....	23
II.3.3.1. Les phénols simples.....	23
II.3.3.2. Les polyphénol.....	23
II.3.4. Propriété de phénol.....	24
II.3.4.1. Propriété physico-chimique.....	24
II.3.4.2. Propriété oxydantes.....	25
II.3.4.3. Propriété acido-basique.....	25
II.3.5. Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité.....	25
II.3.5.1. Impact de phénol sur les eaux.....	26
II.3.5.2. Impacte sur le sol.....	26
II.3.5.3. Impacts sur l'atmosphère.....	26
Références bibliographiques.....	28

II.1. Introduction

La pollution se caractérise par la détérioration de l'environnement suite à l'introduction d'éléments étrangers dans l'air, l'eau ou le sol, qui ne sont pas naturellement présents dans ces milieux. Cette perturbation entraîne des déséquilibres au sein des écosystèmes, pouvant conduire à la migration ou à l'extinction de certaines espèces qui ne parviennent pas à s'adapter à ces altérations [1].

Les polluants environnementaux, par leur présence dans l'eau, l'air et le sol, menacent la santé des êtres humains et la stabilité des écosystèmes. Leur impact sur l'environnement peut également engendrer des tensions entre les populations et les secteurs industriels. Dans cette optique, les approches écosanté, en adoptant une perspective éco systémique, s'efforcent de concilier les intérêts divergents et de préserver la santé publique tout en maintenant l'équilibre écologique. Ces approches visent à protéger la santé des individus tout en assurant la pérennité des écosystèmes face aux pressions environnementales [1].

II.2. Pollution d'eau

La dégradation environnementale engendre des effets préjudiciables substantiels sur les écosystèmes aquatiques et la biodiversité, impactant ainsi l'ensemble des organismes vivants. Les humains, en tant qu'acteurs centraux de cette dégradation, sont à la fois responsables de son avènement et exposés à ses conséquences délétères. Parmi les divers facteurs contribuant à ce déclin, la perte d'habitats naturels et l'accumulation de polluants occupent une place de premier plan, compromettant de manière significative l'intégrité écologique et la résilience des écosystèmes [1].

La pollution de l'eau, souvent immédiate dans la plupart des cas, peut également manifester des impacts différés résultant d'activités humaines. Par exemple, les conséquences d'un déversement d'hydrocarbures peuvent se manifester sur une échelle temporelle étendue, prenant plusieurs années avant d'atteindre la nappe phréatique et d'en altérer la qualité. Bien que moins visible, la contamination de l'eau souterraine tend à revêtir un caractère irréversible, engendrant des répercussions significatives sur les populations et leur mode de vie. Le rétablissement de la qualité d'une nappe phréatique affectée peut nécessiter des milliers d'années [2].

II.2.1. La source de la pollution

II.2.1.1. Pollution naturel

La présence de substances indésirables dans l'eau ne résulte pas exclusivement de l'activité humaine, mais peut également être influencée par des phénomènes naturels. Par exemple,

l'interaction de l'eau avec les gisements minéraux peut entraîner, par le biais de processus d'érosion ou de dissolution, des concentrations inhabituelles en métaux lourds en arsenic, et autres contaminants. Parallèlement, des événements naturels tels que les éruptions volcaniques ou les épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi contribuer à la pollution de l'eau. Cette variété de sources naturelles de pollution souligne la complexité de la gestion des ressources hydriques et la nécessité d'une approche intégrée pour préserver la qualité d'eau et protéger la santé publique [3].

II.2.1.2. Pollution industrielle

La stabilité relative des rejets domestiques en termes de composition et d'origine contraste avec la grande diversité des rejets industriels, qui varient considérablement selon les besoins spécifiques en eau des processus industriels [4].

Selon le secteur industriel concerné, une gamme diversifiée de polluants peut être identifiée, comprenant notamment :

- ❖ Les matières organiques et les graisses, fréquemment associées aux activités des abattoirs et des industries agroalimentaires ;
- ❖ Les hydrocarbures, principalement émis par les industries pétrolières et les transports ;
- ❖ Les métaux, issus des procédés de traitement de surface et de la métallurgie ;
- ❖ Les acides, bases et autres produits chimiques, émanant des industries chimiques et des tanneries ;
- ❖ Les eaux chaudes, provenant des circuits de refroidissement des centrales thermiques ;
- ❖ Les matières radioactives, présentes dans certains contextes industriels tels que les centrales nucléaires et le traitement des déchets radioactifs.

Parmi les industries traditionnellement considérées comme émettrices de polluants particulièrement dommageables pour les ressources en eau, on peut citer les industries agroalimentaires, papetières, chimiques et de traitement de surface. Cette diversité de sources de pollution industrielle souligne l'importance d'une gestion environnementale proactive pour atténuer les effets néfastes sur la qualité de l'eau et la santé publique [5].

II.2.1.3. Pollution atmosphérique

En ce qui concerne l'eau de pluie, une perception prévalent la considérait traditionnellement comme une ressource naturelle pure. Cependant, des recherches contemporaines ont révélé qu'elle est, en réalité, sujette à une contamination notable. Cette contamination découle principalement des émissions de gaz et de particules en suspension dans l'atmosphère,

provenant de diverses sources telles que les véhicules, les installations industrielles et les centrales thermiques. Parmi ces polluants, on trouve notamment l'oxyde de carbone, le dioxyde de soufre et les particules fines. Lors de chaque averse, ces contaminants sont entraînés vers le sol, contribuant ainsi à la pollution de l'eau de pluie.

Lorsque l'eau de pluie s'écoule, un deuxième effet nocif se manifeste : elle agit comme un vecteur de transport pour divers contaminants tels que les hydrocarbures, les débris de papier, de plastique et végétaux qui se sont accumulés à la surface du sol et des toitures [6].

II.2.1.4. Pollution urbains

Les sources de pollution urbaine de l'eau proviennent principalement des eaux domestiques et commerciales. Les polluants urbains comprennent les rejets provenant des ménages, les eaux de lavage collectif et les déchets produits par les habitants des agglomérations, ainsi que les effluents industriels émis par les entreprises, dont les quantités varient en fonction de la taille et de l'activité économique de l'agglomération.

Les eaux résiduaires urbaines représentent potentiellement l'une des industries les plus importantes en termes de volume de matériaux bruts nécessitant un traitement. En effet, au sein de la Communauté européenne, un volume estimé à près de 40 millions de mètres cubes d'eaux usées est généré quotidiennement [7].

L'expression "tout-à-l'égout" illustre de manière significative la diversité des éléments présents dans les eaux usées. En effet, ces eaux contiennent une multitude de substances, incluant les excréments, les résidus alimentaires, les déchets provenant des abattoirs et des établissements hospitaliers, ainsi que les produits chimiques issus des lessives, des détergents, des insecticides, des hydrocarbures, des déchets de petites industries, et divers autres produits toxiques.

II.2.1.5. Pollution agricole

Les pesticides, engrais, herbicides et déchets animaux représentent des sources majeures de contamination des ressources hydriques dans le contexte agricole. Ces sources de contamination sont diverses et multiples, incluant notamment le débordement accidentel d'engrais et de pesticides lors de leur manipulation, les écoulements provenant du chargement et du nettoyage des pulvérisateurs de pesticides et autres équipements d'application, ainsi que l'utilisation générale de produits chimiques. Dans les régions agricoles présentant des problèmes de drainage, de nombreux agriculteurs considèrent ces terres comme peu rentables du point de vue économique. Par conséquent, ils peuvent opter pour l'installation de systèmes de drainage tels que des drains ou des puits, dans le but d'accroître la productivité des sols.

Toutefois, il convient de souligner que ces puits de drainage peuvent servir de voies directes de contamination des eaux souterraines par les déchets agricoles [8].

II.2.2. Classification de la pollution selon le type de polluant

II.2.2.1. Pollution physique

Cette forme de pollution est caractérisée par des altérations physiques du milieu résultant de divers facteurs. Elle englobe notamment la pollution mécanique, qui se manifeste par la présence d'effluents solides, la pollution thermique, causée par l'élévation de la température de l'eau due aux activités industrielles, ainsi que la pollution nucléaire, résultant des retombées de radioéléments émanant des explosions d'armes nucléaires, des résidus provenant des installations atomiques et des incidents nucléaires [9].

II.2.2.2. Pollution chimique

Cette forme de pollution découle de l'évacuation des effluents industriels, qui transportent d'importantes quantités de substances chimiques, parmi lesquelles certaines sont non biodégradables [10].

II.2.2.3. Pollution biologique

Cette forme de pollution est caractérisée par la présence de micro-organismes tels que les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, qui peuvent contaminer le milieu environnant [11].

II.2.3. Conséquences de la pollution des eaux

Dans le contexte de l'évaluation des risques associés aux polluants, l'objectif primordial consiste à comprendre et à anticiper les effets indésirables de ces agents sur les écosystèmes, dans le dessein ultime de prévenir leur survenue. Les conséquences d'une pollution peuvent être classifiées en trois catégories principales :

II.2.3.1. Conséquences sanitaires

Les répercussions sanitaires constituent une préoccupation primordiale et méritent une attention particulière. Elles peuvent découler de l'ingestion d'eau ou de poissons contaminés, ainsi que du simple contact avec le milieu aquatique, comme c'est le cas avec de nombreux parasites. Les germes bactériens et les parasites transmissibles à l'homme, relâchés dans l'environnement, sont à l'origine de problèmes de santé significatifs. Des cas d'intoxication grave sont parfois observés chez le bétail qui s'abreuve dans des rivières contaminées [12].

II.2.3.2. Conséquences écologiques

Les répercussions écologiques sont évaluées en comparant l'état du milieu affecté par la pollution à celui qu'il aurait pu atteindre en l'absence de toute altération. Cette évaluation peut

s'avérer complexe, car la pollution peut parfois simplement accentuer des phénomènes naturels préexistants. En général, les conséquences écologiques se manifestent par une diminution des possibilités d'exploitation du milieu, que ce soit pour la pêche, l'aquaculture, et ce, à court et à long termes [12].

II.2.3.3. Conséquences esthétiques

Cette troisième catégorie de conséquences, bien que subjective, demeure d'une importance significative. Elle concerne la pollution qui ne produit pas d'effets sanitaires ou écologiques majeurs, mais qui altère néanmoins la perception visuelle ou sensorielle du milieu environnant. Par exemple, les déchets tels que les bouteilles en plastique ou le goudron rejeté sur une plage perturbent l'esthétique du paysage. De même, les problèmes de goût de l'eau, attribuables par exemple à la présence d'hypochlorite de sodium, peuvent être classés dans cette catégorie.

Les déchets flottants et autres détritiques solides, bien qu'ils causent des nuisances esthétiques, ne représentent généralement pas de danger direct pour l'environnement. Par exemple, les carcasses de véhicules abandonnées peuvent même abriter des populations animales qui contribuent à la biodiversité de manière plus significative que le milieu environnant [13].

II.2.3.4. Conséquences industrielles

Dans certaines régions, l'eau est largement utilisée pour des activités telles que l'arrosage ou l'irrigation, souvent sans traitement préalable. La qualité de cette eau brute peut avoir un impact significatif sur divers aspects, notamment la texture du sol, sa flore bactérienne, ainsi que sur les cultures et le bétail qui en dépendent.

De plus, les boues provenant du traitement des eaux usées, contenant parfois des substances toxiques telles que les métaux lourds, représentent une source potentielle de pollution des sols. Ces boues, une fois épandues sur les terres agricoles, peuvent libérer ces toxines dans le sol, affectant ainsi sa qualité et pouvant avoir des répercussions néfastes sur les cultures et sur l'environnement dans son ensemble [13].

II.3. Généralité sur le phénol

Le phénol constitue un contaminant largement répandu dans de nombreuses eaux usées industrielles. Le rejet d'eaux chargées en phénol entraîne de multiples répercussions néfastes sur l'environnement et la santé [14].

II.3.1. Historique de phénol

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand, découvrit le phénol dans un état impur par le biais de la distillation du goudron de houille. Il le décrivit comme "une huile vive

et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard, en 1834, son compatriote Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et le nomma "acide carbonique" (Karbolsäure). En 1841, Auguste Laurent, un chimiste français, fut le premier à préparer du phénol pur et le nomma acide phénolique. En 1843, un autre chimiste français, Charles Frédéric Gerhard, proposa le terme "phénol", qui graduellement supplanté celui d'acide phénique. Le terme "phénol" est entièrement conforme à la nomenclature officielle [15].

Durant la Première Guerre mondiale, le phénol a été produit à des fins militaires. Il est couramment utilisé dans la synthèse des résines et a depuis suscité un intérêt considérable pour de nombreuses études et applications diverses. Il joue un rôle crucial dans plusieurs procédés de fabrication de différents composés, notamment en tant que sous-produit du raffinage du pétrole, ainsi que dans la production de produits pharmaceutiques [15].

II.3.2. Définition de phénol

Le phénol, un composé organique aromatique, est caractérisé par la présence d'un noyau benzénique auquel est lié un groupement hydroxyle (-OH). Bien que possédant une fonction alcool, il se distingue par des propriétés distinctives qui le différencient des alcools classiques. Sa structure, relativement élémentaire, comprend le groupement hydroxyle lié à un atome de carbone au sein du cycle benzénique (Figure II.1). Le phénol est naturellement présent dans de nombreuses espèces végétales. En laboratoire, il est fréquemment employé en tant que réactif chimique pour diverses applications. Il peut être obtenu sous forme de réactif commercial ou préparé au sein du laboratoire, souvent dans le cadre de mélanges spécifiques [16].

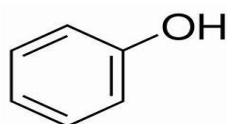


Fig. II.1 : Structure moléculaire du phénol

II.3.3. Classification de phénol

Le terme "composé phénolique" englobe une vaste gamme de substances chimiques caractérisées par la présence d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques, sur lesquels sont substitués un ou plusieurs groupements hydroxyles et/ou méthoxyles [17].

Cette définition identifie plusieurs familles de phénols, bien que nous restreignons notre classification à deux groupes principaux :

II.3.3.1. Les phénols simples

Les phénols simples englobent l'ensemble des molécules hydroxylées présentant diverses substitutions sur le noyau phénolique. Cette classification regroupe plusieurs composés, incluant le phénol lui-même, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïques, les nitrophénols...etc. [17].

II.3.3.2. Les polyphénols

Sur le plan chimique, les polyphénols sont définis comme des composés phénoliques présentant un poids moléculaire significativement élevé. Leur structure se caractérise par la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques auxquels sont liés un ou plusieurs groupements hydroxyles, ainsi que d'autres substituants. Les polyphénols représentent une catégorie étendue de substances chimiques, principalement distribuées dans le règne végétal. De nature naturelle, ils se démarquent en tant que métabolites secondaires. Leur présence est observée dans diverses sources naturelles : sous forme d'anthocyanines dans les fruits rouges, dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines présente dans le thé vert, et de quercitrine dans les pommes...etc. [17].

Les polyphénols naturels, outre leur contribution reconnue à l'aspect santé des aliments, influent également significativement sur leurs caractéristiques organoleptiques et leur durée de vie. Ils peuvent occasionner des problèmes de stabilité colloïdale et de coloration au fil du temps. Sur le plan écologique, certains polyphénols simples, tels que l'hydroquinone, présentent un danger pour les écosystèmes, notamment aquatiques, en raison de leur faible biodégradabilité et de leur toxicité partielle pour les poissons. Le contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone peut entraîner une dermatite eczémateuse chez l'homme, tandis qu'une inhalation de fortes doses de catéchol peut induire une dépression du système nerveux [17].

II.3.4. Propriété de phénol

II.3.4.1. Propriétés physicochimiques

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques du phénol

Masse molaire (g/mol)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pKa à 25°C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Tension de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	Combustible
Limite d'explosivité	1,3%-8,6% Vol

Le phénol se présente sous forme de cristaux incolores et solides, souvent cristallisés en aiguilles, dans les conditions ambiantes habituelles. Sa formule chimique est représentée par C_6H_6O . Le tableau 1 récapitule diverses propriétés du phénol.

En outre, le phénol présente des propriétés hygroscopiques et dégage une odeur âcre. Au contact de l'air ou en présence d'humidité, il subit une légère oxydation pour produire des traces de quinone, ce qui entraîne un changement de couleur allant du rose au rouge. Le phénol est miscible dans l'eau, avec une solubilité limitée à environ 80-100 g/L à 25°C. De plus, il est hautement soluble dans divers solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol et l'oxyde de diéthyle [18].

II.3.4.2. Propriétés oxydantes

L'oxydation du phénol peut être déclenchée en présence d'oxygène (O_2), engendrant la formation de radicaux phénoxyles. Ces radicaux subissent ensuite des réactions de couplage pour générer des produits complexes, souvent dotés de colorations variées et de structures mal définies (Figure II.2). Cette propriété chimique justifie la nécessité de stocker avec précaution les récipients contenant du phénol, afin de les protéger de toute exposition à l'air [18].

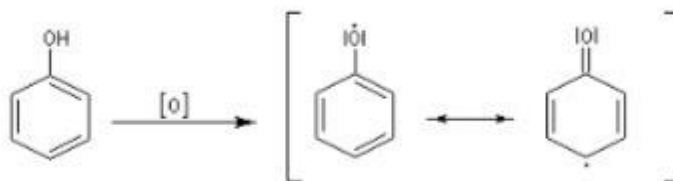


Fig. II.2 : Effet oxydant de l'air sur le phénol

II.3.4.3. Propriétés acido-basiques

En milieu solutionnaire, le phénol se distingue par la manifestation d'une acidité relativement modérée. Cependant, cette caractéristique s'avère supérieure à celle des alcools, avec un pK_a situé aux environs de 9,9 pour le couple phénol/phénolate à une température de 25°C. Le phénomène d'ionisation, conduisant à la formation d'un ion phénolate (ou phénoxyde), s'opère par la cession d'un ion hydrogène. Ce dernier processus engendre la stabilisation de l'ion phénolate dans la solution [18].

II.3.5. Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité :

Le phénol est couramment utilisé comme intermédiaire dans de nombreux processus de synthèse et de fabrication, et parfois il est généré comme sous-produit lors de diverses réactions de transformation. En conséquence, il est présent dans les déchets des raffineries de pétrole, des industries papetières, des installations de production de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, de cosmétiques, des industries pharmaceutiques...etc. Le rejet non traité et non contrôlé de phénol dans l'environnement peut altérer les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources naturelles précieuses. Les espèces animales et végétales sont particulièrement vulnérables à ces effluents. Le phénol, en raison de sa large distribution, représente une menace significative pour la vie aquatique. Il est hautement toxique dans l'eau, pollue les sols et engendre de nombreux effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine [19].

II.3.5.1. Impact de phénol sur les eaux

Dans le milieu aquatique, le phénol engendre la formation de solutions toxiques. Du fait de sa toxicité élevée et de sa solubilité dans l'eau, le phénol est classé parmi les agents de pollution de l'eau à haut risque. Il présente ainsi un danger potentiel pour les sources d'eau potable en aval des points de rejet. Même à des concentrations faibles, le phénol confère un goût désagréable et des odeurs à l'eau potable.

Les phénols chlorés représentent également une grave menace pour la santé humaine et animale. En présence de chlore, le phénol réagit pour former des chlorophénols, des composés facilement absorbés par le tractus gastro-intestinal, entraînant une toxicité aiguë. Ces substances peuvent également induire une augmentation de la fréquence respiratoire, suivie de vomissements et de nausées. L'augmentation de la toxicité est directement corrélée au degré de chloration, ce qui pourrait engendrer la formation de composés de chlorophénols présentant des propriétés mutagènes et cancérigènes [20].

II.3.5.2. Impact sur le sol

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne, qu'elle soit aérobie ou anaérobie, limitant ainsi son accumulation. Cette cinétique d'accumulation est influencée par la présence de minéraux argileux, connus pour leur forte affinité avec l'oxyde d'aluminium. En raison de sa solubilité dans l'eau et de sa volatilité modérée, le phénol manifeste une grande mobilité au sein des sols. Par conséquent, il peut être aisément lessivé des horizons du sol, entraînant ainsi une contamination potentielle de la nappe phréatique.

Le phénol démontre une propension à se biodégrader rapidement tant dans le sol que dans les sédiments. Concernant les plantes, bien que le phénol soit absorbé par les racines, il ne se transmet pas vers les parties aériennes, mais plutôt joue un rôle dans la résistance des plantes aux dommages causés par les insectes. Ce phénomène peut être expliqué par la métabolisation *in vivo* du phénol en composés moins mobiles [21].

II.3.5.3. Impact sur l'atmosphère

Les phénols synthétiques présentent une toxicité accrue par rapport à leurs homologues naturels, ce qui rend impérative une réduction des émissions. Les individus manipulant du phénol doivent prendre des précautions afin d'éviter tout contact cutané et inhalation de ces produits. Une exposition excessive au phénol peut entraîner divers effets néfastes sur la santé, affectant notamment le cerveau, le système digestif, les yeux, le cœur, les reins, le foie, les poumons, les nerfs périphériques, la peau et le fœtus en développement. En tant que composé organique volatil (COV), le phénol peut contribuer potentiellement à la formation d'ozone troposphérique et de smog photochimique [22].

Référence bibliographique

- [1]. Charron, D. F. (2021). *"Eco health Research in Practice: Innovative Applications of an Ecosystem Approach to Health"*. Springer Nature.
- [2]. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2023). "Ground water Contamination and Remediation."
- [3]. Kramer, J. R., Allen, H. E. (2022). "Natural Water Contamination: Health Impacts and Management Strategies." *Journal of Environmental Management*, 310, 114734
- [4]. World Health Organization (WHO). (2023). "Industrial Pollution and Water Quality: Challenges and Solutions."
- [5]. United Nations Environment Programme (UNEP). (2023). "Addressing Industrial Pollution in Water Resources: Policy and Management Approaches."
- [6]. World Health Organization (WHO). (2023). "Air Pollution and Water Contamination: The Interconnected Impacts on Public Health."
- [7]. European Environment Agency (EEA). (2023). "Urban Waste Water Treatment in Europe: Current Status and Future Challenges."
- [8]. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2023). "Water Pollution from Agriculture: A Global Perspective."
- [9]. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). (2023). "Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2023 Report."
- [10]. United Nations Environment Programme (UNEP). (2023). "Chemical Pollution: A Growing Threat to Our Water Resources."
- [11]. World Health Organization (WHO). (2023). "Water borne Pathogens and Public Health: WHO Report on Biological Water Pollution."
- [12]. United Nations Environment Programme (UNEP). (2023). "Environmental and Health Impacts of Water Pollution."
- [13]. World Health Organization (WHO). (2023). "The Aesthetic and Industrial Impact of Water Pollution."
- [14]. United States Environmental Protection Agency (EPA). (2023). "Phenol: Health and Environmental Effects."
- [15]. Chemical Heritage Foundation. (2023). "Phenol: History and Industrial Applications."
- [16]. Chemistry Review. (2023). "Phenol: Structure, Properties, and Applications."
- [17]. Chemical Safety and Hazard Investigation Board. (2023). "Phenolic Compounds: Classification, Properties, and Effects."

- [18]. Chemistry Review. (2023). "Phenol: Properties and Applications."
- [19]. Environmental Protection Agency (EPA). (2023). "Phenolic Effluents and Their Environmental Impacts: A Review."
- [20]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2022). "Toxicological Profile for Phenol."
- [21]. Iu, W., Gan, J. (2020). "Phenol pollution in terrestrial and aquatic environments: Sources, environmental impacts, and bioremediation." *Chemosphere*, 254, 126809.
- [22]. Majumdar, K., Gupta, A. K. (2017). "Phenols and their sources, health effects, exposure pathway, and mitigation measures." In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 240 (pp. 41-68). Springer, Cham.

Chapitre III :

Le palmier

dattier

Sommaire

III.1. Introduction.....	30
III.2. Définition de dattier palmier	30
III.3. Classification botanique.....	31
III.4. Répartition géographique du palmier dattier.....	31
III.4.1. Dans le monde	31
III.4.2. En Algérie	32
III.5. Morphologie du palmier dattier	33
III.5.1. Le stipe ou tronc	34
III.5.2. La couronne	34
III.5.3. Palme ou feuille	34
III.6. Les exigences climatiques de palmier dattier.....	35
III.6.1. La température	35
III.6.2. La lumière	35
III.6.3. L'eau	35
III.6.4. Sol	35
III.6.5. Le vent	36
III.6.6. L'humidité	36
III.7. Composition chimique	36
III.7.1. La cellulose	36
III.7.2. Les hémicelluloses	37
III.7.3. Les cire	37
Références bibliographiques.....	38

III.1. Introduction

Le *Phoenix dactylifera* L., communément appelé palmier dattier, se distingue en tant qu'un des arbres fruitiers ayant été cultivés de manière ancestrale à travers le monde [1]. Il convient de souligner que le palmier dattier, *Phoenix dactylifera* L., se caractérise par sa rusticité, démontrant une remarquable capacité à s'adapter aux conditions les plus arides que l'on trouve à travers le globe. Par conséquent, il représente une ressource vitale majeure pour les populations résidant dans les régions désertiques, notamment en sahra, assurant leur subsistance et leur survie [2]. Cette espèce, localisée principalement dans la région afro-asiatique, joue un rôle crucial au sein de l'écosystème oasien. Son adaptation remarquable aux conditions climatiques contraignantes, conjuguée à la haute valeur nutritionnelle de ses fruits ainsi qu'à la diversité d'utilisations de ses produits, en font un élément essentiel de cette région. Notamment, le *Phoenix dactylifera* L. se distingue en tant que plante dioïque, présentant ainsi deux organismes distincts avec des spécimens de palmiers mâles et femelles [3].

De nombreux auteurs académiques reconnaissent le palmier dattier comme une ressource précieuse en tant que fournisseur de matières premières destinées à des applications industrielles diverses [4-5]. Dans la littérature spécialisée, une classification en cinq parties distinctes du bois de palmier est couramment reconnue. Ces parties comprennent les folioles, le rachis, le bois du tronc, les pétioles et la grappe [6].

III.2. Définition de dattier palmier

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) (Figure III.1) est une espèce végétale appartenant à la famille des palmacées. Originaire des régions arides d'Afrique du Nord et du Moyen-Orient, il est largement cultivé pour ses fruits comestibles, les dattes, qui sont une source importante de nutrition dans de nombreuses régions du monde.



Fig. III.1 : dattier palmier [20]

Le palmier dattier est connu pour sa capacité à survivre dans des conditions climatiques extrêmes, et il a une histoire millénaire de culture et d'utilisation par les populations locales. En plus de ses fruits, diverses parties de la plante, telles que le tronc, les feuilles et les fibres, sont également utilisées à des fins artisanales, médicinales et industrielles [7].

III.3. Classification botanique

Le palmier dattier est une Angiosperme classé dans [8] :

Le groupe :	Spadiciflores
Ordre :	Palmales
Famille :	Palmacées
Sous famille :	Coryphoidées
Tribu :	Phoenicées
Genre :	Phoenix
Espèce :	<i>Phoenix dactylifera</i> L.

III.4. Répartition géographique du palmier dattier

III.4.1. Dans le monde

Les palmiers dattiers sont principalement localisés dans les régions arides et semi-arides d'Asie et d'Afrique (Figure III.2). Leur présence s'étend également aux Amériques, avec des populations notables aux États-Unis (notamment en Californie, Arizona et Texas), au Mexique, au Chili et au Pérou. En Australie, cette espèce est cultivée principalement dans les États du Queensland et du Northern Territory. En Europe, la culture du palmier dattier reste marginale, se limitant essentiellement à certaines régions d'Espagne (Elche) et d'Italie (Bordighera, San Remo) [9].

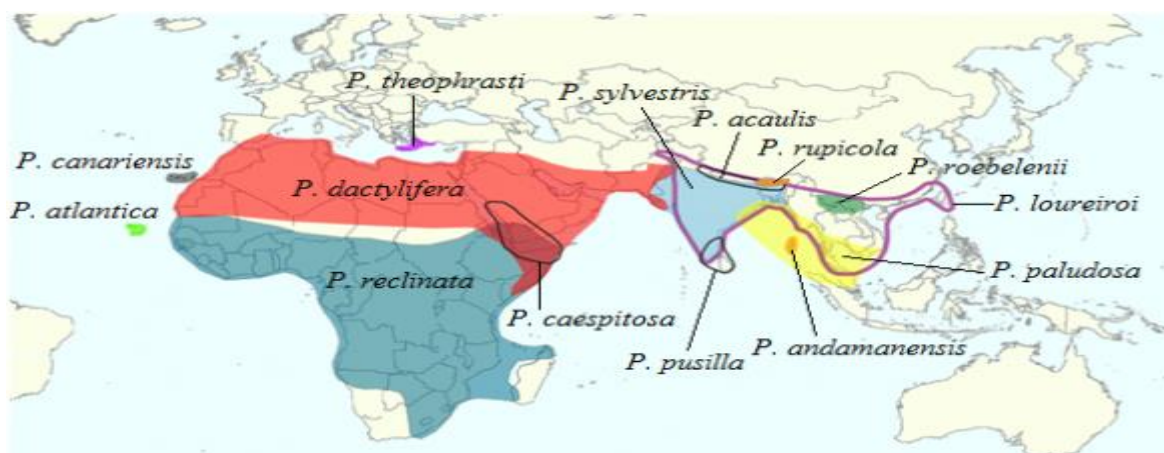


Fig. III.2 : Présentation de la répartition de palmier dattier dans le monde [8]

Actuellement, on estime qu'il y a environ 3000 cultivars de palmiers dattiers dans le monde [9]. En 2019, la culture du palmier dans le monde couvre une superficie estimée à 1381434 ha avec une production des dattes de 9075446 tonnes [10].

III.4.2. En Algérie

Les palmiers dattiers prospèrent dans de nombreuses oasis situées dans la région saharienne du sud de l'Algérie (Figure III.3), caractérisée par un climat chaud et aride. Leur culture (Tableau 1) s'étend de la frontière marocaine à l'ouest jusqu'aux frontières de la Tunisie et de la Libye à l'est, et depuis l'Atlas saharien au nord jusqu'à Reguane (sud-ouest), Tamanrasset (centre) et Djanet (sud-est) [11].

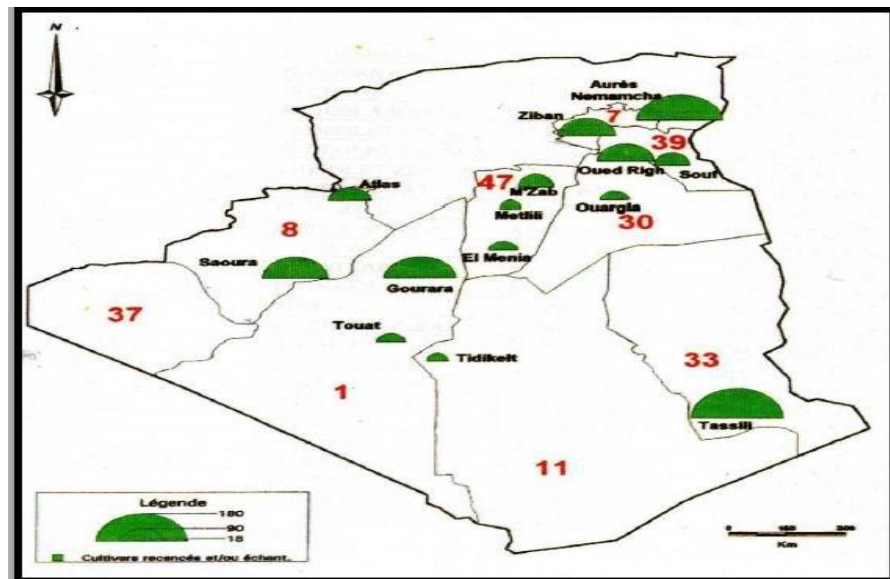


Fig. III.3 : Présentation de la répartition de palmier dattier [21]

En 2019, la superficie allouée à la culture du palmier dattier en Algérie atteignait environ 170 082 hectares, avec une production annuelle de 1 136 025 tonnes de dattes. Cette performance positionne l'Algérie comme l'un des principaux producteurs mondiaux de dattes, se classant au quatrième rang mondial, derrière l'Égypte, l'Arabie saoudite et l'Iran [10].

Tableau III.1 : Distribution-du-palmier-dattier-en-Algérie [22]

Région	Nombre de cultivars	Cultivars les plus courants
Ouest		
Atlas	70	Ghares, 'Asyan, Feggus,
Saoura	80	Feggus, Hartan, Cherka, Hmira, Deglet Talmine
Gourara	230	Hmira, Tinnaser, Taqerbuch
Touat	190	Tgazza, Aghamu, Taqerbuch
Tidikelt	60	Tgazza, Taqerbuch, Cheddakh, Aggaz
Centre		
El-Ménia	70	Timjuhart, Ghars, Timedwel
M'Zab	140	Azerza, Ghars, Deglet Nour, Taddela
Est		
Ouargla	70	Ghars, Deglet Nour, Degla Beida
Oued Righ	130	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida
Souf	70	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
Zibans	140	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
Aures	220	Buzrur, 'Alig, Buhles, Mich Degla
Tassili	180	Tanghimen, Tabanist, Khadaji

III.5. Morphologique du palmier dattier

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) appartient à la classe des monocotylédones, caractérisée par la présence d'une seule feuille embryonnaire dans la graine. Contrairement aux dicotylédones, les monocotylédones, y compris le palmier dattier, n'ont pas de cambium, une couche de tissu située entre le bois et l'écorce, ce qui confère à leur bois des structures et des propriétés distinctes par rapport à celles des autres arbres.

Le palmier dattier (Figure III.4) est une herbe géante atteignant une hauteur de 20 à 30 mètres, avec un tronc cylindrique connu sous le nom de stipe.

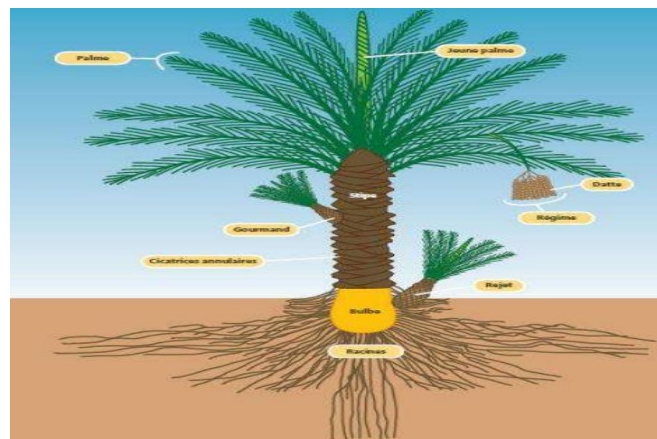


Fig. III.4 : Schéma de palmier dattier.

À l'extrémité du stipe se trouve une couronne de feuilles pennées, divisées, mesurant entre 4 et 7 mètres de longueur. Le palmier porte des inflorescences unisexuées, soit mâles, soit femelles [12]. La littérature botanique distingue différentes variétés et caractéristiques de cette espèce en fonction de divers facteurs morphologiques et génétiques. Selon la littérature, on distingue les parties de palmier dattier suivantes :

III.5.1. Le stipe ou tronc

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) possède un tronc unique et colonnaire, dépourvu de branches, appelé stipe. Ce stipe se termine par un bourgeon terminal unique, qui produit des feuilles appelées palmes ou frondes, et présente une forme généralement cylindrique. L'écorce extérieure n'est qu'une extension de la base des pétioles des feuilles. Contrairement au bois ordinaire, les fibres des pétioles ne forment pas un tissu continu, mais présentent des structures semblables à des toiles d'araignées, disposées de manière désordonnée les unes à côté des autres. Le tronc est ainsi constitué de fibres pétiolées superposées de l'intérieur vers l'extérieur, ce qui explique pourquoi le bois est plus dur à l'extérieur qu'à l'intérieur [13].

III.5.2. La couronne

La couronne du palmier dattier se réfère à l'ensemble des palmes vertes. Chez un palmier dattier adulte, le nombre de palmes peut varier entre 50 et 200. Ces palmes sont produites par le bourgeon terminal, également connu sous le nom de phyllophore [14].

III.5.3. Palme ou feuille

La palme, également appelée « Djérid » (Figure III.5), est une feuille pennée caractérisée par des folioles disposées régulièrement en position oblique le long du rachis, qui prolonge le pétiole.

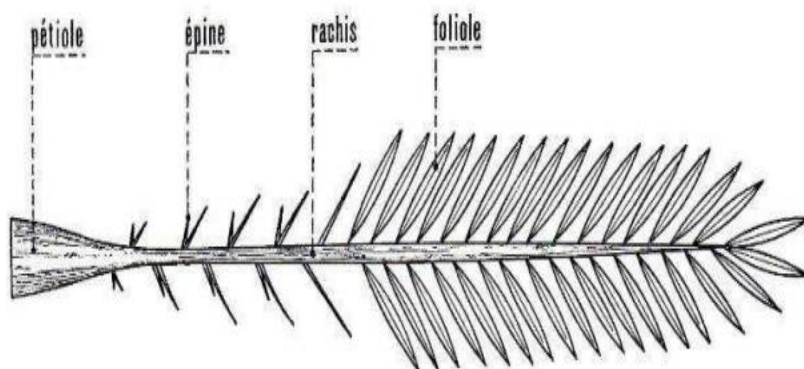


Fig. III.5 : Schéma d'une palme de palmier dattier

Les segments inférieurs de la palme se transforment en épines, dont le nombre et la longueur varient. Le pétiole, connu sous le nom de Kornaf, est à la fois dur et relativement rigide. Chaque année, le palmier dattier produit un certain nombre de palmes à partir du bourgeon terminal et en perd un nombre équivalent en raison du dessèchement naturel [12].

Le palmier dattier a une structure fibreuse, possédant quatre types de fibre :

- Fibres de bois de tronc.
- Fibres de feuilles au niveau des pédoncules.
- Fibres de tige au niveau des tiges des pédoncules et du support dattier (grappe).
- Fibres de surface autour de son tronc ou de bases de palmes (pétiole).
- Fibres de life (entre les kornaf, le tronc est recouvert d'une bourre fibreuse que l'on appelle le life).

III.6. Les exigences climatiques de palmier dattier

III.6.1. La température

Le palmier dattier cultivée dans les régions arides et semi-aride il peut donc favoriser la température élève 56°C et dans hiver a des températures basses au-dessus de 0°C.

C'est une espèce thermophile, son activités végétative débute à 70°C, c'est le point zéro de végétation : elle atteint son maximum d'intensité vers 32°C, elle se stabilise ensuite pour décroître vers 38°C à 40°C, au-dessous de 7°C, sa croissance s'arrête c'est le repos végétatif. Il ne fleurit que si la température moyenne est de 20°C à 25°C. L'humidité qui convient au palmier est celle de la zone saharienne, souvent inférieure à 40% [8].

III.6.2. La lumière

Le palmier dattier est une espèce héliophile, cultivée dans les régions à forte Luminosité. En effet, la lumière a une action sur la photosynthèse et la maturation des dattes, mais elle ralentit ou parfois arrête la croissance des organes végétatifs, qui ne s'effectuer normalement que d'une façon ralentie le jour [8].

III.6.3. L'eau

Le palmier dattier a des besoins d'eau égale 16.000 à 20.000 m³/ha/an. Selon la nature du sol, la profondeur de la nappe et le degré d'insolation et de température. L'irrigation est primordiale en culture. Les apports d'eau doivent être suffisants pour couvrir tous les besoins du palmier dattier, pour compenser les pertes par infiltration et par évaporation à la surface du sol [8].

III.6.4. Sol

Le palmier dattier favorisée des sols de formation désertique et subdésertique et des sols perméables et le plus légères lui conviennent le mieux. Dans les sols a nappe phréatique peu profondes, il doit disposer d'un minimum de 1,20 m de sol assaini pour bien végéter. [8]

III.6.5. Le vent

Les vents ont une action mécanique et un pouvoir desséchant. Ils augmentent la transpiration du palmier et entraine la brûlure des jeunes pousses et le dessèchement des dattes. Les vents ont aussi une action sur la propagation de quelques prédateurs des palmiers dattiers comme l'*Ectomyelois cératoniae* [8].

III.6.6. L'humidité

Le palmier dattier est sensible à humidité de l'air pendant la floraison et la Fructification. Une forte humidité diminue la transpiration des dattes, qui, de ce fait ne mûrissent pas. Les meilleures dattes sont récoltées dans les régions où humidité de l'air est moyennement faible (40%) [8].

III.7. Composition chimique

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et lignines [15]. La cellulose est une macromolécule linéaire qui peut présenter une structure amorphe ou cristalline, tandis que les hémicelluloses possèdent une structure ramifiée. Ensemble, la cellulose et les hémicelluloses forment le groupe des holocelluloses. Les macromolécules de cellulose sont reconnues pour leur résistance mécanique élevée et leur caractère hydrophile. En revanche, la lignine se compose d'un réseau tridimensionnel complexe, conférant rigidité, hydrophobie et une forte résistance à la décomposition. En plus de ces composants principaux, on trouve également des cires, des tannins, des minéraux et des pectines dans la matrice végétale [16].

III.7.1. La cellulose

La cellulose est un polymère régulier du glucose, de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figure III.6).

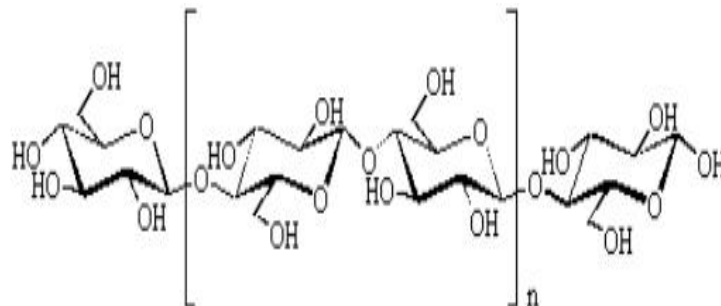


Fig. III.6 : Structure de cellulose [17]

Les nombreux groupements hydroxyles présents le long de la chaîne favorisent la formation de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Ces liaisons induisent l'arrangement de la chaîne en domaines cristallins, entrecoupés de zones amorphes espacées d'environ 30 nm [17].

III.7.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides présents dans les parois cellulaires végétales, distincts de la cellulose. Ils comprennent des chaînes de polymères plus courtes et sont hydrophiles, absorbant l'eau et entraînant un gonflement de la matrice cellulaire. Cela contribue à l'instabilité dimensionnelle du bois, notamment au retrait et au gonflement en réponse aux changements d'humidité [18].

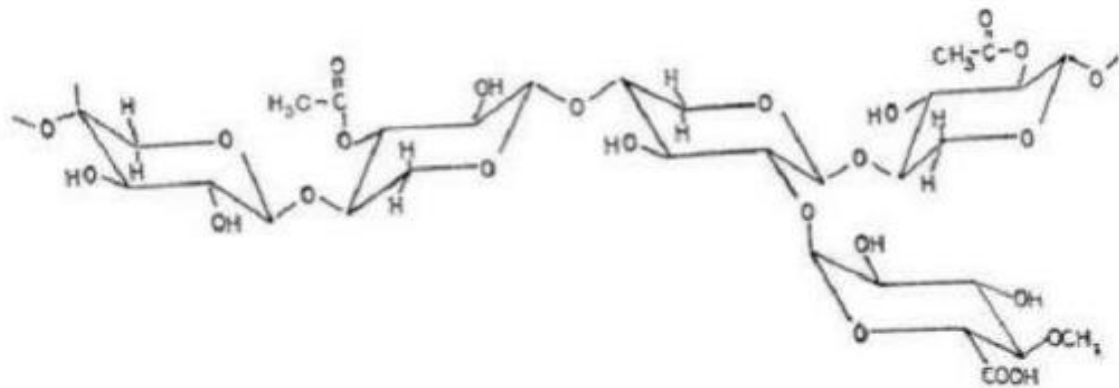


Fig. III.7 : Structure de l'hémicellulose [18].

III.7.3. Les cire

Les cires dans les fibres de palmier dattier font référence aux composés lipidiques naturels présents dans la structure des fibres extraites des feuilles de *Phoenix dactylifera* L. Ces cires, généralement constituées de mélanges complexes d'esters, d'alcools, d'acides gras et d'hydrocarbures, peuvent être trouvées dans les tissus cuticulaires et subcuticulaires des feuilles. Leur présence dans les fibres de palmier dattier peut influencer divers aspects des propriétés des fibres, tels que leur résistance à l'humidité, leur durabilité et leur compatibilité avec différents procédés de transformation et d'application [19].

Référence bibliographique

- [1]. Juana F.L., Manuel V.M., Estrella S.B., Casilda N.R.V., José Á.P.Ál. Biological, Nutritive, Functional and Healthy Potential of Date Palm Fruit (*Phoenix dactylifera* L.): Current Research and Future Prospects". *Agronomy*. 2022.
- [2]. Kumar R., Sharma, P. K., Ahmad, T. Harnessing rhizospheric core microbiomes from arid regions for improving date palm resilience against climate change. *Frontiers in Plant Science*. 2023.
- [3]. Al-Khayri J. M., Jain S. M., Johnson, D. V. Date Palm Genetic Resources and Utilization: Volume 1: Africa and the Americas. Springer. 2021.
- [4]. Khristova P, Kordsachia O., Khider T. Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan. *BioresourceTechnology*. 2005, 96: 79-85.
- [5]. Khiari R., Mhenni M., Belgacem M., Technology EM-B. Undefined Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica*—A comparison with other wood and non-wood fibre sources. Elsevier n.d. 2010
- [6]. Agoudjil B., Benchabane A., Boudenne A., Ibos L., Fois M. Renewable materials to reduce building heatloss: Characterization of date palm wood. *Energy and Buildings*. 2011, 43: 491–7.
- [7]. El Hadrami A., Brahim D. Date palm germplasm and utilization: Volume 1: Africa and the Americas." Springer Science & Business Media. 2015.
- [8]. Inconu. Agronomie. "Généralité sur le palmier dattier." *Agronomie.info*, 21 mai 2024, <https://agronomie.info/fr/generalite-sur-le-palmier-dattier>.
- [8]. Daher M.A. Détermination du sexe chez le palmier dattier : Approches histo-cytologiques et moléculaires. Thèse doctorat. Université Montpellier II. 2010
- [9]. Heba I.M., Hossam S.El-B., Mohan S.J., Al-Khayri J.M. Date palm (*Phoenix dactylifera* L.) secondary metabolites: Bioactivity and pharmaceutical potential. *Phytomedicine*. 2021. 483-531.**
- [10]. Inconu. Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO. 2019.
- [11]. ABERLENC B.F., Daher A., CHABRILLANGE N. La détermination du sexe chez le palmier dattier. *Biotechnologies du palmier dattier : actes du 3^{ème} séminaire du réseau AUF-BIOVEG*.
- [12]. Al-Khayri H., Mohamed S., Johnson, D. V. Date Palm Genetic Resources and Utilization: Volume 1: Africa and the Americas. (Eds.). Springer. 2015.

- [13]. Jahromi M.K., Jafari A., Mohtasebi S.S., Rafiee S. Engineering Properties of Date Palm Trunk Applicable in Designing a Climber Machine. *Agricultural Engineering International: CIGR Ejournal* 2008: 1-10.
- [14]. Al-Khayri, J.M., Jain, S.M., Johnson, D.V. Date Palm Genetic Resources and Utilization: Volume 2: Asia and Europe. (Eds.). Springer. 2015.
- [15]. Nishino, T., Arimoto, A. Isolation and characterization of fibrous materials from Phoenix tree leaves. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007. 38(3) : 683-687.
- [16]. Day A., Ruel K., Neutelings G., Crônier D., David H., Hawkins S. Lignification in the flax stem: Evidence for an unusual lignin in bast fibers. *Planta*. 2005.222: 234–245.
- [17]. Isikgor H., RemziBecer F.C. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*. 2015, 6: 4497-559.
- [18]. Chang, K.L., Chang, H.M., Kadla, J.F., van Heiningen, A.R.P. Biorefinery: Conversion of woody biomass to chemicals, energy and materials. Walter de Gruyter GmbH & Co KG. 2014.
- [19]. Al-Mulla, E.A., Abbasi, S.H. Green processing of natural fiber composites for automotive applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2018. 57(8) : 816-831.

Chapitre IV :
Matériels et
méthodes

Sommaire

IV.1. Introduction	40
IV.2. Préparation du biosorbant	40
IV.2.1. Les étapes de préparation de bioadsorbant brute	40
IV.2.1.1. Le Lavage	41
IV.2.1.2. Le séchage	41
IV.2.1.3. Le broyage	41
IV.2.1.4. Le tamisage	41
IV.3. Les étapes de préparation de charbon active	42
IV.3.1. Traitement chimique.....	42
IV.3.2. Traitement physique.....	42
IV.4. Choix de polluants	43
IV.5. Quantification du Phénol par spectroscopie Ultra Violet (UV) -Visible	44
IV.5.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ max	44
IV.5.2. Tracé de la courbe d'étalonnage.....	45
IV.6. Essais d'adsorption en système statique (batch).....	45
IV.6.1. La capacité d'adsorption.....	45
IV.6.2. Le rendement d'adsorption du phénol.....	46
IV.6.3. Influence du pH de la solution.....	46
IV.6.4. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption.....	47
IV.6.5. Influence de la concentration initiale de Phénol.....	47
IV.6.6. Influence de la masse du biosorbant.....	47
IV.7. Caractérisation des échantillons.....	47
IV.7.1. Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	47
IV.7.2. Analyse par la Micro fluorescence à rayons X.....	48
IV.7.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	48
Références bibliographiques.....	49

IV.1. Introduction :

Des recherches récents, ont démontré la présence de beaucoup de micropolluants notamment les produits pharmaceutiques dans les rejets des eaux usées. En effet, les principales classes pharmacologiques détectées dans l'environnement à l'échelle mondiale sont les antibiotiques. Cependant, les procédés classiques de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable de ces micropolluants.

Dans cette optique, l'objectif de notre travail est de valoriser les matériaux issus des déchets agricoles ; les Fibres de Dattes (FD) ou autrement nommé fibre de palme utilisé comme matière première de base.

En effet, dans cette première partie, on procède à la description de la méthode de préparation des échantillons, de les tester dans un procédé d'adsorption du phénol en système statique (batch) comme un polluant organique. Ce composé (phénol) a été choisi comme composé modèle du fait de sa présence dans les eaux usées, spécialement dans certains rejets aqueux hospitalier et de sa solubilité dans l'eau.

A ce niveau là, des différents paramètres sur le processus d'adsorption sont étudiés à savoir ;

- La concentration initiale ;
- La masse ;
- Le pH ;
- Le temps;

En outre, l'étude cinétique et l'isotherme d'adsorption sont présentées.

IV.2. Préparation du biosorbant

Le biosorbant choisi pour cette étude est issu des déchets de palmier (*Phoenix dactylifera* L.), et ils ont été récoltés du sud algérien, plus précisément à Ghardaïa. Il s'agit des fibres de dattes (FD). Il été choisie pour leur disponibilité et leur abondance (Figure IV.1).



Fig. IV.1 : Matériaux précurseurs de bioadsorbant (FD)

IV.2.1. Les étapes de préparation de bioadsorbant brute

La figure IV.2 explique les différentes étapes suivies pour la préparation de notre bio adsorbant brute

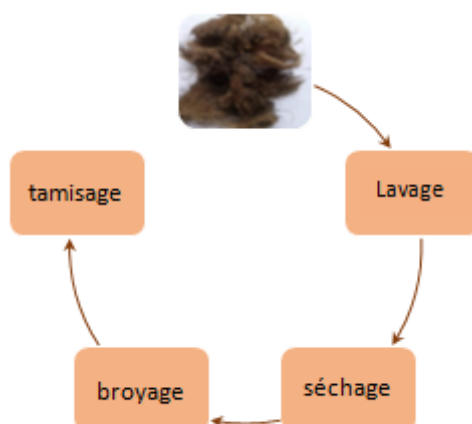


Fig. IV.2 : Schéma représentant la préparation du bioadsorbant

IV.2.1.1. Le Lavage

Au début, pour éliminer toutes impuretés adhérentes, les fibres des palmiers sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention des eaux de lavage incolore.

IV.2.1.2. Le séchage

Ensuite, ces échantillons sont mis à l'étuve à 80 °C pendant 24 heures à fin de les sécher de la portion hydrique existant.

IV.2.1.3. Le broyage

Une fois être sec, nos échantillons sont broyés par un broyeur électrique afin d'avoir des produits homogènes et tamisé pour obtenir des grains de petite taille.

IV.2.1.4. Le Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur (Figure IV.3), pour des grains de même taille entre 0.25 et 0.75 mm.



Fig. IV.3 : Tamiseur.

Finalement, notre échantillon (Figure IV.4) est prêt à subir un traitement chimique et physique pour la synthèse des charbons actifs.



Fig. IV.4 : Poudre de fibre de datte après lavage, séchage broyage et tamisage.

IV.3. Les étapes de préparation de charbon actif

Il est reconnu que l'activation est un processus qui implique un agent oxydant, dans l'objet de moduler, d'activation et de développer la structure des pores du charbon de bois. Il abouti à une très forte augmentation de sa surface spécifique ainsi qu'à une réorganisation structurale du substrat.

IV.3.1. Traitement chimique

L'acide phosphorique H_3PO_4 (85 %) est utilisé comme un activateur chimique. A cette fin, une quantité de biomasse (ND) est introduit dans un réacteur muni d'une agitation moyenne en continue avec l'acide phosphorique (l'agent oxydant) en rapport de masse 4:1.

Le rapport de l'imprégnation (X_p , % en poids) est défini comme étant le rapport de la masse d'acide (g) sur la masse des noyaux secs ayant servi comme précurseur (g) [1, 2].

Le mélange est maintenu sous agitation constante pendant 24 heures à température ambiante. A la fin, la barbotine (Figure IV.5) est récupérée après filtration sous-vide et séché pendant une nuit avant le processus de pyrolyse (traitement thermique au four).



Fig. IV.5 : Barbotine récupéré

IV.3.2. Traitement physique

Le traitement chimique de la biomasse (ND) st suivi d'une calcination. La barbotine (biomatériau ayant déjà subi le premier traitement chimique) est mise dans un four à moufle à 600°C pendant 3h (Figure IV.6) pour pouvoir obtenir un matériau sec exempt de résine ou

autre composé non carboné avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min [3]. A ce stade là, la porosité est développée par réarrangement structurel et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement des pores).



Fig. IV.6 : La calcination dans un four à moufle T=600 °C pendant 3h

Après refroidissement, le matériau a subi un lavage avec bicarbonate de sodium (NaHCO_3) à 1% pendant 4 h à 150 tr/min à température ambiante pour neutraliser le matériau.

A la fin, l'échantillon a été lavé abondamment à l'eau distillée pour éliminer les matières organiques et minérales résiduelles et en vérifiant à chaque fois le pH du filtrat, jusqu'au leur neutralité. Le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures avant les essais d'adsorption, ce dernier sera nommé charbon actif (CA) (Figure IV.7).

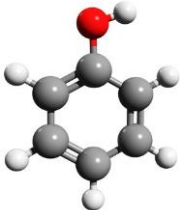


Fig. IV.7 : Charbon actif

IV.4. Choix de polluants

Le choix de cette molécule (phénol) est motivé, d'une part, par son caractère nocif dans l'environnement, et d'autre part, par sa facilité de dosage dans l'eau. Ce dernier est un composé aromatique composé d'un cycle benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. Pour cela, nous avons jugé de déterminer les capacités d'adsorption (élimination) des biosorbants vis-à-vis de phénol. Le tableau IV.1 regroupe les propriétés de phénol.

Tableau IV.1 : Propriétés de Phénol

Nom	Phénol
Masse molaire (g/mol)	94.11
Formule chimique	C ₆ H ₅ OH
Structure	
pKa	9.9
Solubilité (g/L)	87
Longueur d'onde d'absorbance (nm)	270
Densité (g/cm³)	1.07
Point de fusion (°C)	40.5
Point d'ébullition	181.7

IV.5. Quantification du Phénol par spectroscopie Ultra Violet (UV) -Visible

Le phénol que nous avons utilisé est sous forme de cristaux blancs, inodore, soluble dans l'eau (Figure IV.8).



Fig. IV.8 : Phénol.

IV.5.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$

La solution mère de phénol (1000 mg/L) a été préparée et ensuite a été diluée avec d'eau distillée aux concentrations requises (Figure IV.9).



Fig. IV.9 : Solution fils (phénol) de différente concentration

Les solutions précédentes ont été analysées par spectrophotométrie UV-Vis (SHEMADZU, UVmini-1240) (Figure IV.10) au niveau de laboratoire pédagogique de l'université Dr. MOULAY TAHAR de Saida à la longueur d'onde d'adsorption maximale qui est de 265 nm. Cette longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{\max}$ a été déterminée par l'établissement du spectre d'absorption d'un échantillon d'une solution de concentration de 100 mg/L en phénol, après un balayage d'ondes dans le domaine du visible 190-350 nm.



Fig. IV.10 : Spectrophotomètre UV-Visible

IV.5.2. Tracé de la courbe d'étalonnage

Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : *absorbance* (A) = f (*concentrations en Phénol*) à partir des dilutions successives de la solution mère.

Après avoir déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption pour le phénol ($\lambda = 265\text{nm}$).

IV.6. Essais d'adsorption en système statique (batch)

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch dans des béchers de 100 ml. Dans chaque bécher une masse optimisée du CA a été soigneusement mélangée avec 100 mL

des solutions phénol. Les échantillons sont filtrés et dilués pour mesurer enfin la concentration résiduelle du phénol.

IV.6.1. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un CA définit la quantité de polluants (adsorbat) que le matériau peut adsorber par unité de poids pour des conditions opératoires déterminées [4]. La quantité de phénol adsorbée par CA exprimée en mg/g (q_e , en mg/g) est donnée par la relation suivante [5]:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \dots\dots\dots (\text{eq. IV.1})$$

Sachant que :

q_e : quantité de phénol adsorbée par unité de masse d'adsorbant (en mg/g)

C_0 : Concentration initiale de phénol (mg/L) à $t = 0$.

C_e : Concentration résiduelle de phénol à l'équilibre (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Le volume de l'adsorbat (L).

m : La masse de l'adsorbant (g).

IV.6.2. Le rendement d'adsorption du phénol

Le rendement ou le taux d'élimination du phénol c'est le rapport de la quantité de phénol adsorbé à l'instant t donné sur la quantité initiale de la solution (phénol).

Le pourcentage d'adsorption du colorant a été calculé comme suit [5, 6] :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots (\text{eq. IV.2})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de phénol (mg/L).

C_e : Concentration de phénol à l'équilibre (mg/L).

IV.6.3. Influence du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [7].

Dans cet essai, l'effet du pH sur l'adsorption de phénol a été estimé sur des solutions à des pH différentes dont 3, 5, 7, 9 et 11.

Le pH a été ajusté par addition de solution de Na OH (0.1 M) ou de H Cl (0.1 M) et la lecture du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre. A cette effet, des béchers de 100 mL sont remplis par 50 mL les solutions de phénol à concentration ($C_0=100$ mg/L) et 0.5 g du CA chacun. Ces derniers, on les fait subir une agitation d'une vitesse de moyenne de 150 tr/min pendant 10 minutes à une température ambiante (20 ± 2 ° C). Puis les échantillons sont filtrés et après on procède à lecture de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à ($\lambda= 265$ nm). La quantité de phénol adsorbée par CA exprimée en mg/g (q_e , en mg/g).

IV.6.4. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

En terme général, le suivi de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre qui est un paramètre très important pour apprécier la qualité d'un adsorbant. La cinétique de processus d'adsorption a été réalisée dans des intervalles de temps différents (5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min et 60 min), en utilisant 20 mg de l'adsorbant dans 20 ml de la solution de phénol à une concentration de 100 mg/L sous agitation constante moyenne de 150 tr/min et à une température ambiante (20 ± 2 ° C).

Après agitation, l'adsorbat a été séparé de la solution par le processus de filtration et la concentration résiduelle du soluté a été déterminée par spectrophotométrie UV-vis à $\lambda = 265$ nm. La quantité de phénol adsorbée par CA exprimée en mg/g (q_e , en mg/g).

IV.6.5. Influence de la concentration initiale de Phénol

L'effet des concentrations initiales en phénol a été étudié par la même procédure que précédemment, en prenant en considération une gamme de concentrations initiales de 25 à 200 mg/L. Après filtration, les filtrats sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à ($\lambda= 265$ nm) pour déterminer l'absorbance. La quantité de phénol adsorbée par CA exprimée en mg/g (q_e , en mg/g).

IV.6.6. Influence de la masse du biosorbant

Dans cette partie on a mis en contact 50 mL de solution de phénol à une concentration de 100 mg/L avec différentes masses du CA allant de 0.05 g, 0.075 g, 0.1 g, 0.125 g, 0.15 g et 2 g. L'agitation est maintenue durant 10 min à une vitesse de moyenne de 150 tr/min et à une température ambiante (20 ± 2 ° C).

Les différents échantillons ont été recueillis et filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible. La quantité de phénol adsorbée par CA exprimée en mg/g (q_e , en mg/g).

IV.7. Caractérisation des échantillons

Le charbon est un matériau adsorbant carboné qui présente diverses caractéristiques texturales et chimiques. L'objectif de cette partie est de déterminer les propriétés chimiques et texturales grâce à différentes techniques analytiques.

IV.7.1. Analyse par spectrophotométrie UV/visible

L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions du phénol, pour les différentes réactions, ont été suivies par spectrophotométrie. Dans ces conditions, le spectrophotomètre est du type (SHEMADZU, UVmini-1240). Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

IV.7.2. Analyse par diffraction X

L'analyse minéralogique de notre matériau, réalisée par diffraction des rayons X (DRX), permet d'identifier les espèces minérales qui la constituent, a été réalisée à CRAPC (Tlemcen) grâce à l'utilisation d'un appareil. Le principe de cette méthode est d'observer la diffraction par un réseau cristallin d'une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde λ .

Les rayons réfléchis sont reçus par un détecteur transmettant les impulsions à un potentiomètre qui enregistre les angles et trace un pic lorsqu'il y a réflexion suivant la loi de Bragg (4-4) [8] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (\text{eq. IV.5})$$

Avec,

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X ;

d : distance réticulaire ;

θ : angle de Bragg ;

n : ordre de réflexion.

IV.7.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)

L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des solides car elle permet une analyse qualitative des principaux groupes fonctionnels. L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque (Shimadzu, type FTIR 8300) dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} (64 scans) en utilisant la méthode de pastille de KBr.

Références bibliographique :

- [1]. L. Tzong-Horng, (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, Chem. Eng. J. 158 129–142.
- [2]. R. Baccar, M. Sarra, et al. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211 310-317.
- [3]. M.L.Sekirifa, M.Hadj-Mahammed, (2005). Etude Comparative De La Capacité Adsorbante D'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, Univ de Ouargla, Algérie, p56.
- [4]. Clervil E. 2007. «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux». Mémoire Ingénierie en Génie Civil, Université de Quisqueya, Port-au-Prince, Haïti.
- [5]. Bentahar Y. 2016. « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse Doctorat en Génie des Matériaux et de l'Environnement, Université de Nice-Sophia –Antipolis, Côte d'Azur.
- [6]. Bouanimba N. 2014. « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 ». Thèse doctorat en chimie physique et analytique, Université de Constantine 1, Algérie.
- [7]. Bousnoubra I. 2017. «Contribution à l'élimination de colorants (Vert méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO ». Thèse doctorat en chimie analytique, Université de Constantine, Algérie.
- [8]. Jouenne, C. A. 1990. Traité de céramiques et matériaux minéraux. Ed Septima. Paris.

Chapitre V:
Résultats et
discussion

Sommaire

V.1. Introduction	50
V.2. Caractérisation Spectroscopique de biosorbant.....	50
V.2.1. Spectroscopie d'absorption IR.....	50
V.2.2. Analyse par diffraction de rayon X (DRX).....	51
V.3. Etude de l'adsorption de phénol en système batch.....	51
V.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ max.....	51
V.3.2. Courbe d'étalonnage.....	52
V.3.3. Essais d'adsorption avec bioadsorbant (fibre de palmier) brute.....	53
V.3.3.1. Effet du temps de contact.....	53
V.3.4. Essais d'adsorption avec charbon actif.....	54
V.3.4.1. Paramètre de pH.....	54
V.3.4.2. Paramètre de temps.....	55
V.3.4.3. Effet de la masse d'adsorbant.....	56
V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol.....	57
V.4.1. Modèle Pseudo-premier ordre.....	57
V.4.2. Modèle Pseudo -second ordre.....	58
Références bibliographique.....	61

V.1. Introduction :

Dans cette section finale, nous explorons l'efficacité d'un charbon fabriqué à partir de fibres de palmier pour purifier et éliminer les contaminants présents dans une solution. Notre intérêt se concentre particulièrement sur l'étude de l'adsorption de ce charbon actif, et nous examinons en détail tous les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une analyse statique.

V.2. Caractérisation Spectroscopique de biosorbant

V.2.1. Spectroscopie d'absorption IR

Les spectres infrarouges ont été déterminés pour fibre de palmier brute et pour le phénol (Figure V.1).

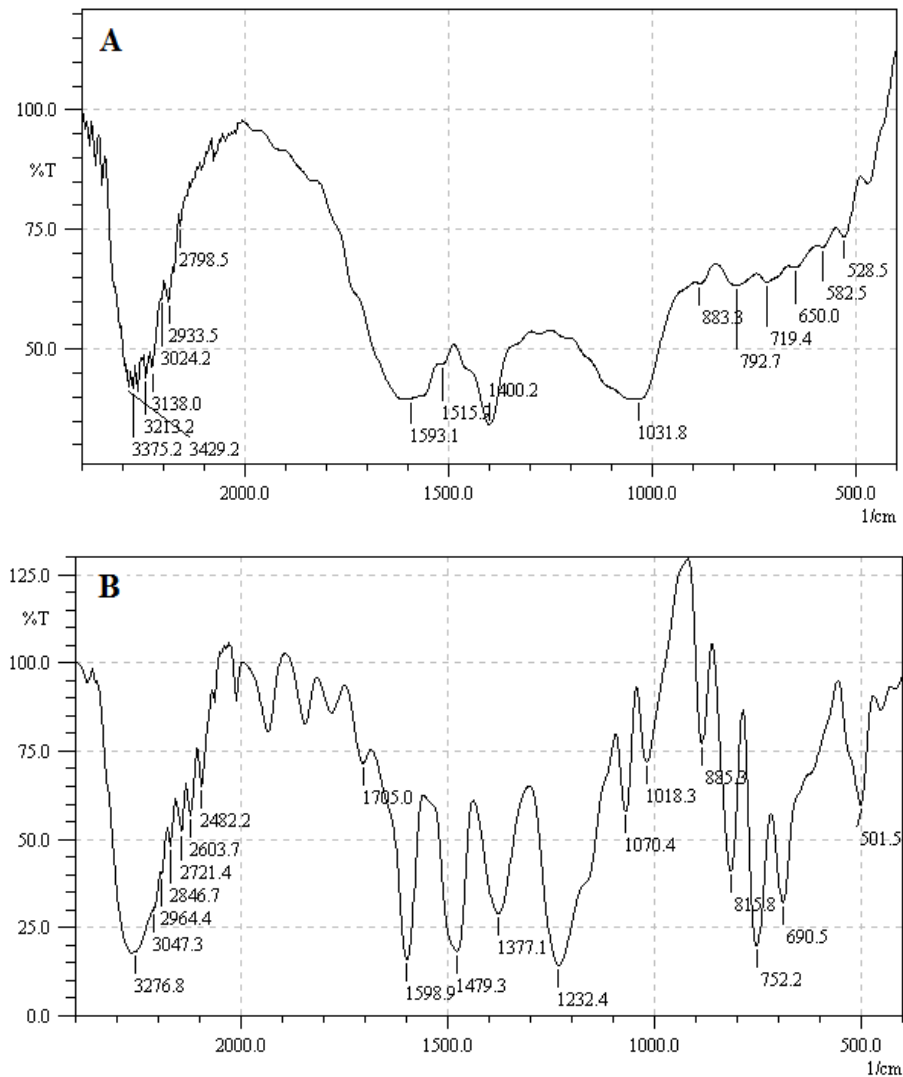


Fig. V.1 : Spectre IR de fibre de palmier brute (A) et phénol (B).

Le spectre FTIR obtenu sur les fibres de palmier (Figure V.1.A) et phénol (Figure V.1.B), révèle que les principaux pics observés sont les bandes de vibration de valence hydroxyle à

3276.8 cm^{-1} [1]. La bande de valence à 1598,9 cm^{-1} est probablement liée à la présence d'eau [2]. L'élargissement des bandes de vibration de valence O-H peut être attribué à la liaison hydrogène entre les différentes fonctionnalités [1]. Les pics observés à 1232,4 dans les fibres de palmier caractérisent la vibration de la liaison C-O des groupes acétyles de la lignine et de l'hémicellulose [3]. Les bandes observées à 1598,9 cm^{-1} dans ces fibres ont été assignés à des bandes de vibration de valence aromatiques C=C. La bande de vibration de valence C=C de l'anhydride succinique se situe à 1479,3 cm^{-1} [1].

V.2.2. Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

Le spectre d'analyse par diffractions des rayons X sur me charbon actif d'adsorbant fibres des dattes est représenté dans la figure V.2.

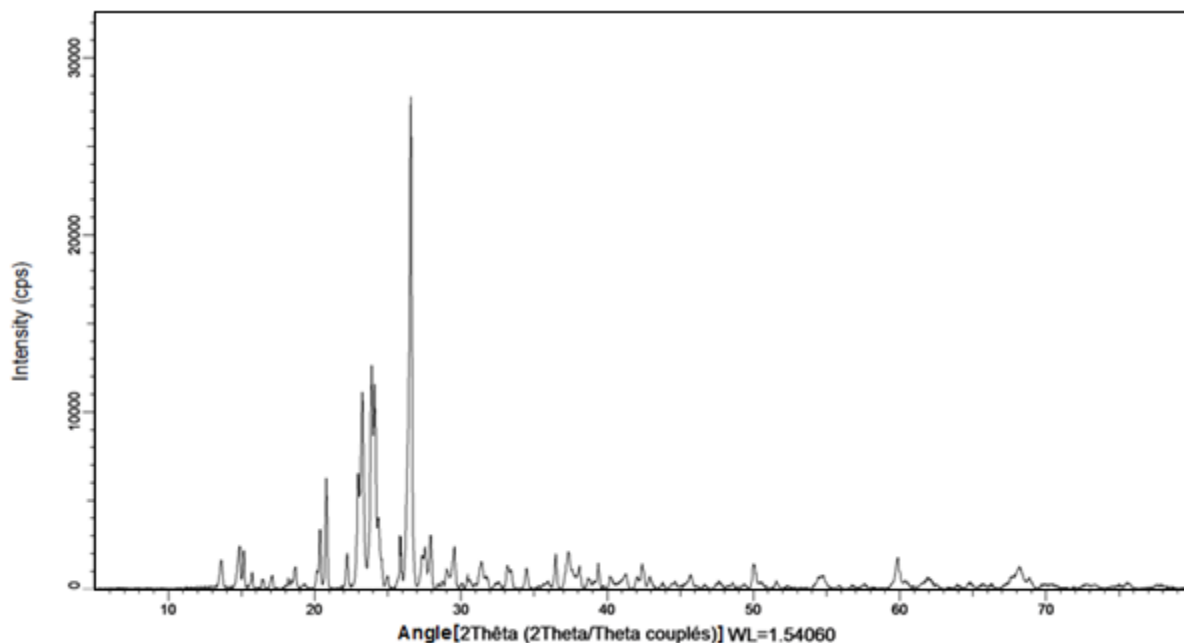


Fig. V.2 : Diagramme de diffraction de rayon X de Charbon Actif (Fibre de palmier)

De la figure V.2, on peut observer que le pic cristallin majeur se produit autour de 26.4°, qui représente le plan cristallographique de la cellulose [4]. Les résultats de la diffraction prouvent que charbon actif obtenu à partir des fibres de palmier a une structure amorphe.

V.3. Etude de l'adsorption de phénol en système batch

L'étude en batch de l'adsorption du phénol débute par une étude paramétrique qui consiste en un choix du système à étudier après optimisation des paramètres d'étude tels que le temps de contact, la concentration initiale en phénol, la concentration en adsorbant, la température et le pH de milieu. Les essais sont réalisés selon le même protocole expérimental décrit précédemment.

V.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$

Au début et afin de mesurer la longueur d'onde d'absorbance maximal ($\lambda_{\max}$) du phénol, un balayage est réalisé (Figure V.3).

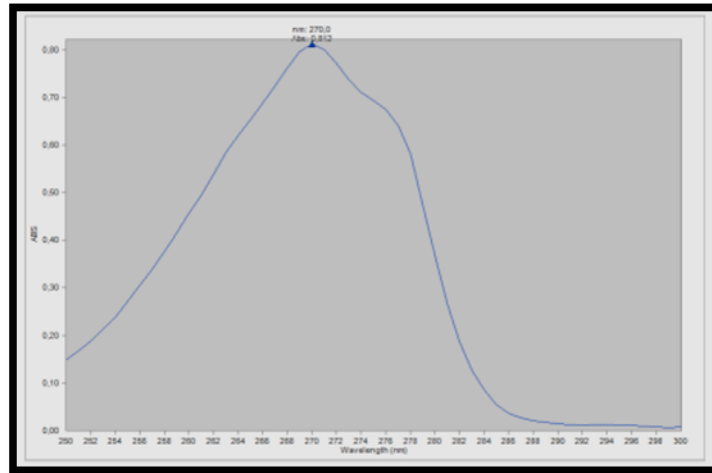


Fig. V.3 : Détermination de la longueur d'onde du phénol.

Selon la figure V.3, le phénol a une absorbance maximale à une longueur d'onde de 270 nm. Cette longueur d'onde sera utilisée pour détecter le phénol dans les prochaines expériences.

V.3.2. Courbe d'étalonnage

Au début, nous avons procédé à la préparation d'une solution mère de 1000 mg/L pour obtenir les courbes d'étalonnage du composé étudié (phénol). Une série de solutions filles de concentrations connues (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L) a été préparée à partir de cette solution mère, par dilutions successives. Ces solutions là sont ensuite, analysées à l'aide du spectrophotomètre UV-visible type (SHEMADZU, UVmini-1240) pour établir la courbe d'étalonnage. Les résultats de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés dans la figure V.4.

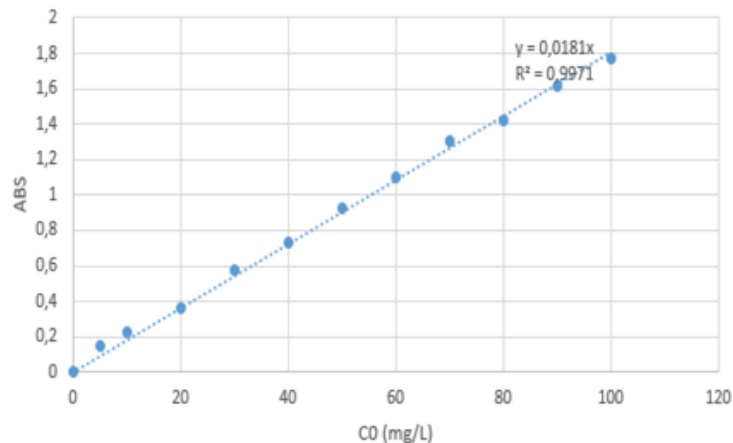


Fig. V.4 : Courbe d'étalonnage du phénol.

V.3.3. Essais d'adsorption avec bioadsorbant (fibre de palmier) brute

V.3.3.1. Effet du temps de contact

L'adsorption de phénol en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. L'expérience est réalisée dans les conditions opératoires suivantes : volume de la solution à traiter 100 ml, masse de l'adsorbant 0.1 g, concentration initiale du l'adsorbat 0.1 g/L, température ambiante $20 \pm 2^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation 150 tr/min, pH du milieu 5. A la fin du temps, la suspension a été séparée par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a été analysé par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde 270 nm.

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint et ce, en traçant l'évolution de la quantité adsorbée pour des temps de contact qui varient entre 10 et 60 min d'agitation. La capacité d'adsorption est calculée par la relation (eq. IV.1) et Rendement d'adsorption du phénol est calculée par la relation (eq. IV.2). Les résultats obtenus sont reportées dans le tableau V.1 et sur la figure V.5.

Tableau V.1 : Résultats de l'effet du temps de contact

T (min)	ABS	C ₀	C _e	R%
10	0.826	50.77	45.63	10.12%
20	0.781	50.77	43.14	15.02%
30	0.745	50.77	41.16	18.92%
40	0.745	50.77	41.16	18.92%
50	0.745	50.77	41.16	18.92%
60	0.744	50.77	41.10	19.01%

C₀ : Concentration initiale de phénol (mg/L) à $t = 0$, C_e : Concentration résiduelle de phénol à l'équilibre (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption, R% : Rendement d'adsorption du phénol

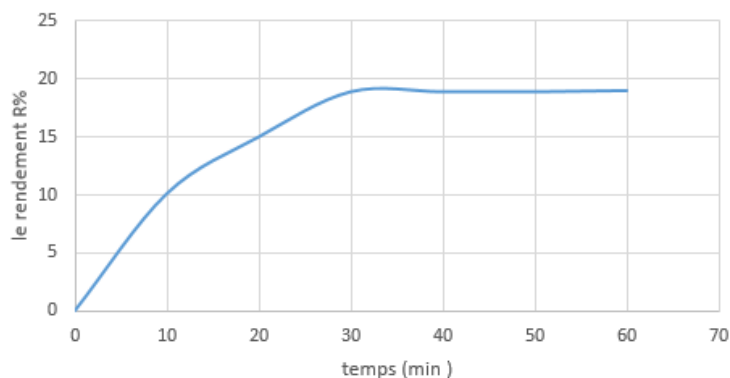


Fig. V.5 : Cinétique d'adsorption du phénol sur fibre de palmier (brute).

D'après la figure V.5 obtenue, on constate que l'adsorption est rapide au début de contact, en raison de la disponibilité de sites actifs sur la surface de contact qui augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbat ajoutée, et après 30 min on observe une stabilisation de la quantité adsorbée après donc la surface du matériau est saturée [5].

Vu que le rendement d'élimination très faible, nous avons jugé utile de transformer notre matériau en charbon actif dans l'intention d'augmenter le taux de piégeage de phénol (polluant).

V.3.4. Essais d'adsorption avec charbon actif

Dans le cadre de notre étude sur l'adsorption des polluants pharmaceutiques, notamment le phénol, nous avons initialement envisagé l'utilisation de divers matériaux adsorbants. Parmi ceux-ci, les fibres de palmier qui ont été valorisés en raison de leur coût réduit et de leur disponibilité abondante. Cependant, après des essais comparatifs, nous avons constaté que le rendement d'adsorption du phénol par les fibres de palmier était inférieur à celui obtenu avec le charbon actif. En effet, le charbon actif, grâce à sa grande surface spécifique et à sa porosité élevée, a démontré une capacité d'adsorption nettement supérieure. Cette efficacité accrue est attribuable à la structure microporeuse du charbon actif, qui offre plus de sites actifs pour l'adsorption des molécules de phénol. Par conséquent, malgré l'intérêt écologique et économique des fibres de palmier, nous avons opté pour l'utilisation du charbon actif pour maximiser l'efficacité de notre procédé de dépollution des eaux.

V.3.4.1. Paramètre de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Par conséquent il contrôle le phénomène d'adsorption. C'est un paramètre qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption.

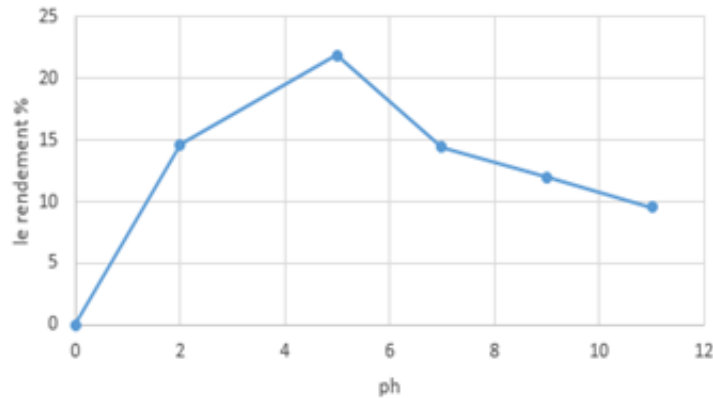


Fig. V.6 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de phénol.

Les essais expérimentaux de ce paramètre ont été conduits avec des solutions de phénol dans une marge de pH variée (2, 5, 7, 9 et 11). L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique (HCl) (0,1N) pour les pH acides et l'hydroxyde de sodium (NaOH) (0,1N) pour les pH basiques selon le pH désiré. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V.6.

Le pH de la solution affecte la charge de surface de l'adsorbant [6]. Il affecte également le degré d'ionisation des produits pharmaceutiques [7, 8]. La capacité d'adsorption du phénol sur charbon de fibre de palmier en fonction du pH initial de 3 à 11 est présentée sur la figure 4. Les résultats obtenus, nous a permis de déterminer le milieu optimal de l'adsorption du phénol. Cela montre qu'aux pH compris entre 3 et 8 le rendement d'élimination augmente avec le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 21.86 % à pH = 5 (acide) pour le système phénol-charbon. Cela peut être expliqué par la présence des sites chargés positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ (5) pour le d'adsorbat (bioadsorbant). Par contre, dans les conditions de pH basiques, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre le phénol et la surface positive des biosorbants. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature par [9].

V.3.4.2. Paramètre de temps

Pour bien voir l'effet de temps du contact de charbon préparé sur l'adsorption du phénol. L'expérience est réalisée dans les conditions opératoires suivantes : volume de la solution à traiter 100 ml, masse de l'adsorbant 0.1 g, concentration initiale du l'adsorbat 0.1 g/L, température ambiante $20 \pm 2^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation 150 tr/min, pH du milieu 5. A la fin du temps, la suspension a été séparée par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a été analysé par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde 270 nm.

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint et ce, en traçant l'évolution de la quantité adsorbée pour des temps de contact qui varient entre 10 et 60 min d'agitation.

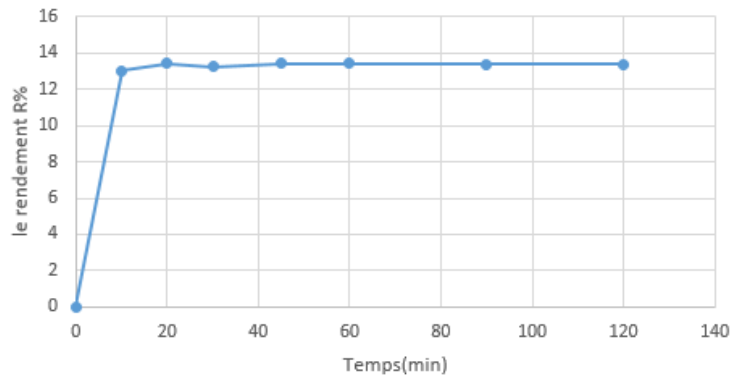


Fig. V.7 : Cinétique d'adsorption du phénol sur fibre de palmier (charbon actif).

La capacité d'adsorption est calculée par la relation (eq. IV.2). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.7.

La figure V.7 représente l'évolution de la capacité d'adsorption du phénol par le charbon en fonction du temps, met en évidence deux parties :

Une première étape très rapide au cours de laquelle plus de 13 mg de phénol adsorbée par gramme de charbon sont adsorbés. Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

La deuxième partie est atteinte à 10 min, traduisant la capacité d'adsorption du phénol par le charbon de l'ordre de 13.05 mg de phénol adsorbée par gramme de charbon sont adsorbés à l'intérieur de l'adsorbant, avec une valeur d'élimination de 13.05 %. D'une façon générale, les composés organiques tel que le phénol ayant une masse moléculaire élevée et une faible solubilité dans l'eau sont mieux adsorbés. Ce qui concorde avec les données de la littérature. Effectivement, cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. La quantité restante non adsorbée est interprétée par la saturation de la surface de l'adsorbant dont tous les sites d'adsorption sont occupés [5].

V.3.4.3. Effet de la masse d'adsorbant

Dans le but de déterminer la masse en charbon actif requise pour une adsorption maximale du phénol, nous avons fait varier les masses de l'adsorbant de 10 mg à 100 mg, les autres

paramètres ont été maintenus constants et avec un temps de contact : $t_{eq}=10$ min. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V.8.

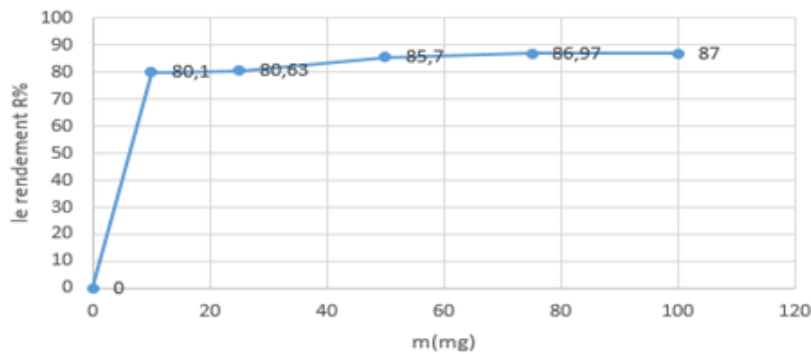


Fig. V.8 : Effet de la masse sur la quantité adsorbée de phénol.

D'après Figure V.8, on observe que la quantité de phénol adsorbée est en diminution avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant (charbon de fibre de palmier) jusqu'à atteindre un palier d'équilibre, cela se traduit par l'augmentation de pourcentage d'élimination (87 %) avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la dose optimale d'adsorbant (bioadsorbant) est de 0.1g. Les résultats obtenus peuvent être interprétés par le nombre des sites d'adsorption qui augmente avec la masse d'adsorbant, vers un état de saturation [10, 11].

V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol

Pour mieux décrire la cinétique d'adsorption de phénol sur CA-Fibres, nous avons utilisé les modèles cinétiques de pseudo premier ordre (équation V.1) et pseudo deuxième ordre (équation V.2) [12, 13], en raison de leur simplicité et leur capacité à décrire la cinétique d'adsorption des polluants organiques.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.1})$$

Avec ;

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.2})$$

Avec ;

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

V.5.1. Modèle Pseudo-premier ordre

La figure V.9 représente la linéarisation du pseudo premier ordre de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les résultats des constantes calculées à partir de cette linéarisation à savoir ; la valeur de quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (q_e), les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et le coefficient de régression R^2 sont regroupés dans le tableau V.2. Ces constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (figure V.9).

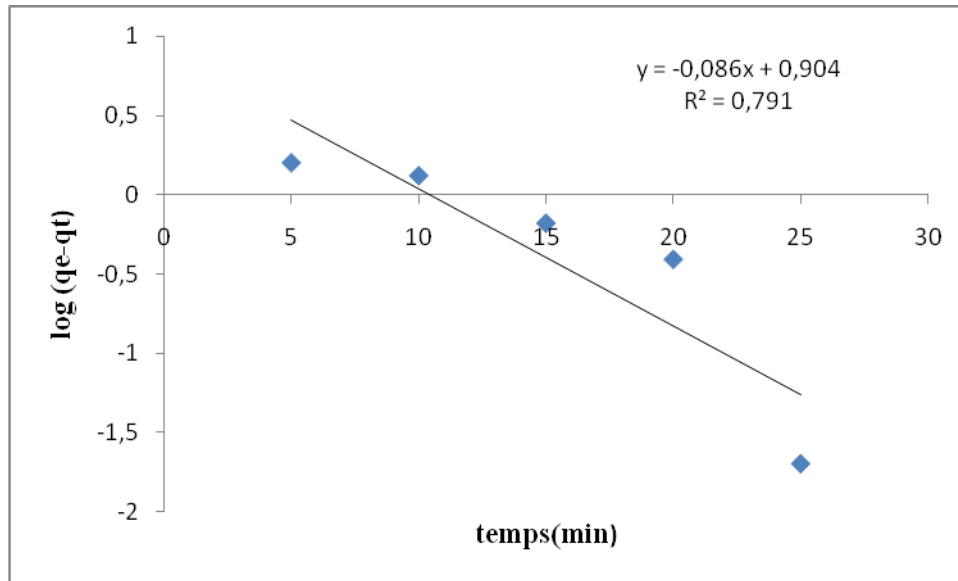


Fig. V.9 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre du phénol sur CA-Fibres.

La figure V.9 de la linéarisation du modèle de premier ordre montre que le modèle cinétique de pseudo premier ordre n'est pas applicable avec le phénol puisque la valeur estimée de q_e théorique a donné une valeur significativement différente par rapport à la valeur expérimentale avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,948$, ce qui indique une moyenne corrélation. Ce modèle, en faveur d'une diffusion inter-particulaire contrôlée [14], est désavoué par la valeur expérimentale de la quantité de phénol adsorbée q_e calculée par l'application de ce modèle.

V.5.2. Modèle Pseudo -second ordre

L'équation du pseudo-second ordre utilisée est basée sur la capacité de sorption de la phase solide, le modèle du pseudo-second ordre supposant que la chimisorption peut être l'étape de contrôle du débit dans les processus d'adsorption. La courbe linéaire de t/q_t en fonction de t est présentée sur la figure V.10 ci-dessous.

La valeur de quantité adsorbée q_e , la constantes de pseudo-second ordre k_2 et le coefficient de régression R^2 sont présentés sur le tableau (V.2).

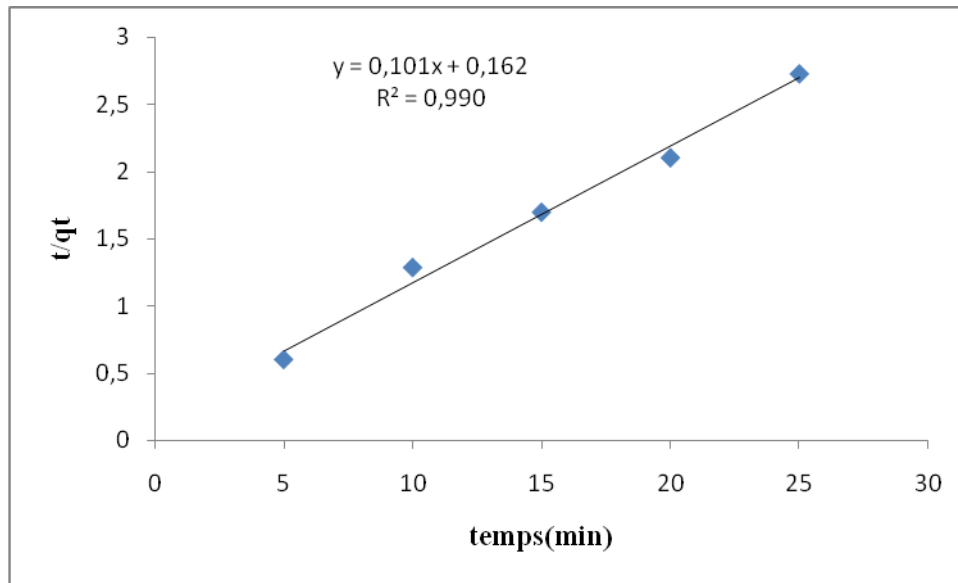


Fig. V.10 : Cinétique d'adsorption de pseudo second ordre du phénol sur CA-Fibres.

La figure V.10 de la linéarisation du model de pseudo deuxième ordre montre que le modèle cinétique du deuxième ordre reflète bien la réaction d'adsorption de couple adsorbant/adsorbat étudié, avec un coefficient de régression ($R^2= 0,992$), tel qu'il est montré sur le tableau V.2. Ce qui est très proches de l'unité pour la rétention de phénol par le matériau implique que le processus prédominant ici est la chimisorption [15].

Le tableau V.2. récapitule des différents paramètres obtenus des modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur CA-Fibres

Tableau V.2 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur CA-Fibres

Modèle	Adsorbant	Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 ^{sd} ordre		
Paramètre	q_e (mg/g) (Exp)	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g) (Cal)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
Valeurs	9.89	$1.98 \cdot 10^{-1}$	2.469	0.791	$6.2 \cdot 10^{-2}$	9.9	0.99

D'après les constantes obtenues nous pouvons dire que le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du phénol sur le matériau élaborés est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption. Le modèle du pseudo second ordre suppose que l'adsorption est proportionnelle au nombre de site inoccupé sur la surface de l'adsorbant.

En générale, ce type de cinétique implique l'existence d'un phénomène de chimisorption ou une sorption active entre les molécules du phénol et les groupes fonctionnels des surfaces de l'adsorbant incluant des forces de valence à travers un partage ou un échange d'électron entre les molécules du l'adsorbat et l'adsorbant [16, 17].

Références bibliographique :

- [1]. Siahmed, F. 2014. Elaboration et caractérisation des matériaux composites à fibres végétales, thèse de Doctorat, USTHB.
- [2]. Ghazali, A., Shirani, M., Semnani, A., Zare-Shahabadi, V., Nekoeinia, M. Optimization of crystal violet adsorption onto date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2008, vol. 6(4), pp.3942–3950.
- [3]. Zeghoud, L., Gouamid, M., Ben Mya, O., Rebiai, A., Saidi, M. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions using two different parts of palm tree: palm frond base and palm leaflets. *Water Air Soil Pollut*, 2019, vol.230, pp.195.
- [4]. Galiwango, E., Rahman, N. S. A., Al-Marzouqi, A. H., Abu-Omar, M. M., & Khaleel, A. A. (2019). Isolation and characterization of cellulose and α -cellulose from date palm biomass waste. *Heliyon*, 5(12), e02937.
- [5]. Kifuani, Kifline Milebudi, Anatole Kifuani Kia Mayeko, Philippe Noki Vesituluta, Bernard Ilinga Lopaka, Gracien Ekoko Bakambo, Blaise Mbala Mavinga, Jérémie Muswema Lunguya. 2018. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 12 (1): 558-575.
- [6]. E.M. Cuerda-Correa, J.R. Domínguez-Vargas, F.J. Olivares-Marín, J.B. de Heredia. 2010. On the use of carbon blacks as potencial low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river waters, *J. Hazard. Mater.* 177 : 1046–1053.
- [7]. Arya V, Philip L. 2016. Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite. *Micropor Mesopor Mater* 232: 273–280.
- [8]. Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects* 272 : 89-104.
- [9]. Aljeboree, Aseel M., Abbas N. Alshirifi, et Ayad F. Alkaim. 2017. Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon. *Arabian Journal of Chemistry* 10 : S3381-93.
- [10]. Abbaz, M. 2014. Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère (Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous), 8.

- [11]. N. Fayoud, S. A. Younssi, S. Tahiri, A. Albizane. 2015. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)," *J. Mater. Env. Sci*, vol. 6, no. 11, pp. 3295-3306.
- [12]. Lagergren, S. 1898. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24, 1-39.
- [13]. Ho, Y.S., McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions has sphagnum moss flat. *Water Res.*, 34, 735-742.
- [14]. Allen S.J., Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson. 2005. Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes by Kudzu. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 286: 101-9.
- [15]. Qu, Wenyuan, Tong Yuan, Guojun Yin, Shiai Xu, Qing Zhang, and Hongjun Su. 2019. Effect of Properties of Activated Carbon on Malachite Green Adsorption. *Fuel* 249 (August): 45–53.
- [16]. Rahman, M. S.; Sathasivam, K. V. 2015. Heavy metal adsorption onto Kappaphycus sp. from aqueous solutions: the use of error functions for validation of isotherm and kinetics models, *BioMed Research International*, 1-13.
- [17]. ÇİFTÇİ, T. D. 2017. Adsorption of Cu (II) on three adsorbents, Fe₃O₄/Ni/Nix Bnano composite, carob (*Ceratonia siliqua*), and grape seeds: a comparative study. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(5), 760-772.

Conclusión générale

Conclusion générale

Au terme de ce travail nous tenons à rappeler que notre étude rentre dans le cadre général de la thématique du développement durable et la protection de l'environnement notamment les ressources hydriques non renouvelables

Sachant que l'industrie pharmaceutique consomme de très grandes quantités d'eau ultra pure. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en composés, très toxiques et peu biodégradables.

La présente recherche avait pour objectif le développement de nouveaux biomatériaux innovants et originaux, peu coûteux, efficaces, dont la source est un produit naturel, capables de réduire considérablement les polluants organiques dans les effluents. L'efficacité de ces matériaux dans les processus de dépollution connaît un grand succès mais leur utilisation reste quelques fois limitée.

Les fibres de dattes constituent un déchet agroalimentaire largement disponible en Algérie, qui a un cout beaucoup moins cher que le charbon actif commercial. C'est la raison pour laquelle les fibres de datte ont été utilisées comme précurseur pour la préparation d'un charbon actif. Ce procédé permet de préparer des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très développée et de grandes surfaces spécifiques

Les résultats de l'étude d'adsorption du phénol, sur l'adsorbant montre que ; la capacité d'adsorption du charbon préparé est bonne ce qui permet de les utilisé comme matériaux adsorbants dans le domaine de traitement des eaux chargées en composés organiques tel que le phénol :

- ❖ L'étude de l'adsorption, nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux favorisant l'adsorption de phénol. Les résultats expérimentaux ont prouvé que l'adsorption dépend principalement du pH du milieu réactionnel et que l'élimination de polluant est favorisée par des pH acide.
- ❖ Concernant les essais de l'effet de la masse, une masse de 0.1g de poudre de charbon actif issu de fibres de dattes, peut éliminer jusqu'à 21.86 % du phénol. Sous une température ambiante égale à 25°C, les expériences d'adsorption ont permis de déterminer un temps d'équilibre court de 10 minutes. Cela peut nous donner une idée sur la structure de l'adsorbat, et sur l'affinité adsorbant-adsorbat.
- ❖ Les résultats obtenus des cinétiques d'adsorption indiquent que l'adsorption suit le modèle cinétique du deuxième ordre.

- ❖ Les résultats obtenus après notre étude expérimentale confirment que les fibres de dattes ont un grand potentiel à être transformées en charbon actif de haute qualité. Ce matériau activé est peu coûteux et très efficace pour le traitement des eaux usées industrielles.

Les fibres de dattes donnent naissance à un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes qui lui confère une alternative aux supports commerciaux.

Comme perspective à cette étude, certains essais complémentaires sont à envisager tels que :

- Caractérisation plus approfondie des matériaux adsorbants (BET, MEB, EDX,..).
- Essai pilote ou semi pilote sur un effluent industriel réel.
- Amélioration des performances de ces matériaux par activation chimique avec d'autres acides ou physique à différents températures.
- Utiliser ces matériaux pour l'élimination d'autres polluants organiques comme les produits pharmaceutiques et inorganiques telle que les métaux lourds, et par la suite travailler sur une eau réelle provenant de l'industrie.