

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 des Procédés des Matériaux

Présenté par :

- BOUZID Mohamed El khallil

- DELLAS Badia

Adsorption du phénol par un bio-adsorbant

Soutenu le 11/06/2024

Devant le jury :

BENHLIMA Abdelkader	Maître de Conférences A	Université de Saida	Président
BOUDINAR Mohamed	Maître de Conférences B	Université de Saida	Examineur
GHALI Nouredine	Prof	Université de Saida	Rapporteur

Promotion : 2023-2024

REMERCIEMENTS

Merci à Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le courage pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Nous tenons également à remercier les membres du jury

DR.Boudinar Mohamed & DR.Abelkader Benhlina

Pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nous présentons nos grands remerciements à notre Professeur ***Ghali Noureddine*** de l'université Dr moulay Tahar SAÏDA d'avoir accepté de nous encadrer et de suivre notre travail de près avec sa sérénité et sa rigueur scientifique et pour la confiance et la compréhension qu'il a toujours manifestées à notre égard.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Professeur ***Abdelkader Benhlina*** de l'UNIVERSITÉ DR MOULEY TAHER - SAÏDA - pour sa disponibilité malgré ses responsabilités.

Nous avons l'agréable tâche de témoigner ***Doctorante Fodil Zahra*** pour les conseils précieux qu'elle nous a fourni au cours de notre travail.

Si ce travail est mené à terme, c'est grâce à leur aide et soutien. Qu'ils soient assurés de notre profonde estime. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

DÉDICACE

A

lhamdoulilah, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu

Je dédie Mon travail :

A mes chers parents

((DELLAS Abdelkrim & ADDADI Fatima))

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour vous. Vous m'avez comblé avec votre tendresse et affection tout au long de mon parcours. Vous n'avez cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir. Que Dieu le tout puissant vous préserve, vous accorde santé, bonheur, qui étudie de l'esprit et vous protège de tout mal.

A Mes chers grands-parents maternels

((ADDADI Bouamama & BENAÏSSA Aïcha))

Que ce modeste travail, soit l'expression des vœux que vous n'avez cessé de formuler dans vos prières. Que Dieu vous préserve santé et longue vie.

A mes chères sœurs

((RANIA, IMENE & AMIRA))

A tous les moments d'enfance passés avec vous, en gage de ma profonde estime pour l'aide que vous m'avez apporté. Vous m'avez soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mon collègue **BOUZID Med**

El khalil pour son aide dans la réalisation de ce mémoire.

D.BADIAA

DÉDICACE

A lhamdoulilah, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu
Je dédie Mon travail :

À celle qui a toujours garni mes chemins avec force et lumière, et qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, la plus belle perle du monde...

Ma tendre mère

((Halima NOURI))

À mon très cher père, qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger

((Khallil BOUZID))

* Que DIEU leur procure bonne santé et longue vie *

À mes chers frères et sœurs qui m'ont soutenu pendant la réalisation de ce travail

((Khadidja , Fatima El Zahra , Ismail Abed el hak))

Sans oublier le symbole d'innocence, les bijoux de la famille qui adoucissent la vie

((Iyed Abdel Samad Khallil, Inal Roudina , assem , ichrak))

À ceux qui respirent la fraternité et se distinguent par la loyauté , aux sources de la pure honnêteté, à ceux avec qui j'étais heureux d'être avec eux, sur le chemin du succès et la réussite.

((Mes amis: Rahal , Djelloul, Ramdan , Lakhdar, Slimen, Badiia))

J'adresse ma gratitude et mes sincères remerciements à tous les enseignants pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en évaluant notre travail et à nous former durant cette année.

B.KHALIL

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination du phénol à partir de solutions aqueuses par adsorption en utilisant les tiges de palmiers dattiers brutes. A travers cette étude, nous avons visé un double objectif favorable à l'environnement : l'élimination d'un polluant organique présent dans les eaux usées, qui est très toxique, et la valorisation de déchet de palmiers.

L'effet des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale de phénol, la masse d'adsorbant, la température sur les cinétiques d'adsorption du phénol a été examiné et discuté. Les isothermes d'adsorption à différentes températures ont été établies et modélisées par les équations de Langmuir et Freundlich. . Les résultats obtenus ont montré que l'équilibre a été atteint en 24 heures, avec une quantité de rétention de l'ordre 196 mg/g ($R^2 = 98\%$) et 133mg/g ($R^2 = 63\%$) respectivement pour bio-adsorbant avec et sans lavage pour une concentration initiale de l'ordre 200mg/l de phénol. La modélisation ainsi que les données thermodynamiques ont montré que l'adsorption du phénol considérés se fait en multicouches selon l'isotherme de Freundlich et exothermique. La cinétique d'adsorption est du type pseudo-second ordre

Mots clés : polluant organique, palmiers, adsorption, modèle de Langmuir et Freundlich, quantité d'adsorption.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة إزالة الفينول من المحاليل المائية عن طريق الامتصاص باستخدام جذوع النخيل. من خلال هذه الدراسة استهدفنا هدفا مزدوجا ملائم للبيئة: القضاء على ملوث عضوي موجود في المياه المستعملة شديد السمية، و استغلال نفايات النخيل.

تأثير العوامل مثل زمن التلامس، تركيز محلول الفينول الابتدائي، كتلة المادة الماصة، درجة الحرارة على حركية امتصاص الفينول أختبرت و نوقشت.

تم تطبيق و نمذجة ايزوتارمات الامتصاص في درجات حرارة مختلفة بواسطة نموذج لونغمير و فراندليش، النتائج بينت أن التوازن في حدود 24 ساء، بكمية امتزاز تقدر ب 196مغ/غ ($R=98\%$) و 133مغ/غ ($R=63\%$) للممتز الطبيعي بالغسيل و بدون غسيل بتركيز ابتدائي يساوي 200مغ/ل. النمذجة و المعطيات الترموديناميكية أظهرت أن امتصاص الفينول يعتبر متعدد الطبقات حسب ايزوتارم فرندليش وناشر للحرارة، حركية الامتزاز من النوع الثاني. .

الكلمات المفتاحية:

ملوث عضوي، النخيل، امتصاص، نموذج لانجمير و فرندليش، كمية الامتزاز.

Abstract

In this work, we studied the elimination of phenol from aqueous solutions by adsorption using the palm stems date palm. Through this study, we aimed at a double objective favorable to the environment: the elimination of organic pollutant, which is very toxic, and the use of a palm waste.

The effect of operating conditions such as contact time, initial phenol concentration, sorbent mass, temperature was examined and discussed.

Phenol adsorption isotherms at different temperatures were established and modeled by Langmuir and Freundlich equations.

Results showed that equilibrium was reached within 24 h, with quantity adsorption 196 mg/g ($R = 98\%$) and 133 mg/g ($R = 63\%$) respectively of bio-adsorbent with and without washing with initial concentration 200 mg/l. When modeling and thermodynamic data have shown that the adsorption of phenol is considered multilayer according to Freundlich isotherm, exothermic. The kinetic adsorption follows the pseudo-second order reaction.

Key-words: organic pollutant, palm, adsorption, Langmuir and Freundlich model, quantity adsorption.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Introduction.....	04
I. Adsorption.....	04
I.1 Origine d'adsorption.....	04
I.2 Facteurs influençant sur l'adsorption.....	05
I.3 Types d'adsorption.....	05
I.3.1 Adsorption physique.....	05
I.3.2 Adsorption chimique.....	05
I.4 Mécanisme d'adsorption...	06
I.5 Isothermes d'adsorption.....	07
I.5.1 Définition.....	07
I.5.2 Classification.....	07
I.5.3 Modèles d'isothermes d'adsorption.....	09
I.5.3.1 Modèle de Langmiur.....	09
I.5.3.2 Modèle de Freundlich.....	10
I.6 Cinétique d'adsorption.....	11
I.6.1 Modèles cinétiques.....	11
I.7 Étude thermodynamique.....	12
Conclusion.....	13
Liste des références.....	14

Chapitre II : Matériaux adsorbants

I. Matériaux adsorbants.....	18
I.1 Historique des bioadsorbants.....	18
I.2 Différents types d'adsorbants	20
I.2.1 Charbons actifs	20
I.2.2 Zéolithes	21

I.2.3 Argiles	22
I.2.4 Déchets agricoles.....	22
I.2.4.1 Répartition géographique du palmier dattier	22
I.2.4.2 Présentation de palmier dattier.....	23
II. Phénols	26
II.1 Définition.....	26
II.2 Propriétés physique et chimiques du phénol:.....	27
II.3 Utilisation des phénols.....	27
II.4 Toxicité.....	28
Liste des références.....	29

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

I. Matériels et appareillage.....	33
I.1 Matériels utilisés.....	33
I.2 Appareillage.....	33
I.3 Réactifs utilisés.....	35
II Mode opératoire.....	36
II.1 Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	36
II.2 Étude d'adsorption de phénol par des échantillons de matériaux végétaux.....	39
II.3. Influence des paramètres sur la capacité d'adsorption.....	40
II.3.1 Effet de concentration initiale.....	40
II.3.2 Effet de masse d'adsorbant.....	41
II.3.3 Effet du temps de contact.....	41
II.3.4 Effet du température.....	42
II.3.5 Effet de pH.....	42
II.4 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	43
II.5 Modélisation de cinétique d'adsorption.....	44
Liste des références.....	45

Chapitre VI : Résultats et discussions

Introduction.....	46
I. Propriétés spectrophotométriques des adsorbats.....	47
II Caractérisation physico-chimiques et structurales.....	47
II.1 Spectroscopie Infra Rouge.....	47
II.2 Étude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le phénol.....	49
II.2.1 Tiges de Palmiers.....	49
II.2.1.1 Effet de concentration initiale.....	49
II.2.1.2 Effet du temps de contact.....	50
II.2.1.3 Effet de la température.....	53
II.2.1.4 Effet du pH.....	54
II.2.1.5 Effet de la masse d'adsorbant.....	55
III. Modélisation des isothermes.....	58
III.1 Mode d'adsorption de Langmuir	58
III.2 Mode d'adsorption de Freundlich	59
IV. Modélisation de la cinétique d'adsorption	60
IV.1 Le modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	61
IV.2 Le modèle de pseudo second ordre (PSO).....	62
V. Étude thermodynamique.....	63
Liste des références.....	64
Conclusion générale.....	69

Liste des abréviations

pH : Potentiel hydrogène.

V: Volume constant de la solution contaminé (l).

m : masse du bioadsorbant (g).

Q_e: capacité adsorbée (mg/g).

Q_{max}: capacité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t: capacité adsorbée au temps t (mg/g).

C₀: concentration initiale (mg/l).

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

UV: Ultra violet.

TPAL: Tiges de palmiers.

λ: longueur d'onde (nm).

PPO: Pseudo premier ordre.

PSO: Pseudo second ordre.

Ads: Adsorbance.

Tr: Tour

HCl: acide chlorhydrique.

NaOH: Hydroxyde de sodium.

KBr: Bromure de potassium.

K_f et n : paramètres de Freundlich.

T: Température.

ACED: Association Nationale Des Conditionneurs Et Exportateurs De Dattes.

ΔH: Enthalpie (J/mol).

ΔG: Energie standard libre (J/mol).

ΔS: Entropie (J/mol).

Liste des figures

Figure I.1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.

Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption.

Figure II.1 : Exemples de valeurs de capacité d'adsorption ($q_{\max}$ en mg g^{-1}) rapportés dans la littérature pour différents bio-adsorbants.

Figure II.2 : a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif.

b) Vue schématique d'un grain de charbon actif .

Figure II.3: Quelques structures des zéolites.

Figure II.4:Arbre de palmier dattier, les tiges et les feuilles.

Figure II.5:Structure de la molécule de phénol.

Figure II.6: Le phénol sous sa forme solide.

Figure III.1: Ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés.

Figure III.2: Ensemble d'appareillage utilisés.

Figure III.3 : Ensemble de réactifs utilisés.

Figure III.4: Aspect de tige, avant et après broyage et tamisage.

Figure III.5: Influence du lavage sur le matériau.

Figure III.6: Mesure de pH.

Figure III.7: Préparation de solution mère et différents concentrations de solution filles.

Figure III.8: Dispositif expérimental pour l'effet de concentration initiale.

Figure III.9: Échantillon clarifié par centrifugation.

Figure III.10: Essais d'adsorption à différents valeurs de pH.

Figure IV.1: Courbe d'étalonnage.

Figure IV.2: Spectre IRTF des TPAL après lavage.

Figure IV.3 : Spectre IRTF des TPAL avant lavage.

Figure IV.4: Spectre IR de TPAL avant lavage et adsorption de phénol

Figure IV.5: Variation de quantité adsorbée et rendement en fonction de concentration initiale (avant et après lavage).

Figure IV.6: Variation de quantité adsorbée en fonction du temps de contact (avant lavage).

Figure IV.7: Variation de quantité adsorbée en fonction du pH (avant lavage).

Figure IV.8: Variation de quantité adsorbée en fonction du température(avant lavage).

Figure IV.9: Variation de taux d'adsorption en fonction du masse d'adsorbant (avant lavage).

Figure IV.10: Application du modèle de Langmiur pour l'adsorption du phénol sur les TPAL (avant lavage).

Figure IV.11: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur les TPAL (avant lavage).

Figure IV.12: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur les TPAL par le modèle de pseudo premier Ordre (avant lavage).

Figure IV.13: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur les TPAL par le modèle de pseudo second Ordre (avant lavage).

Figure IV.14: La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques et biologiques des bio-adsorbants.

Tableau IV.1 : Variation d'absorbance en fonction de concentration initiale de solution.

Tableau IV.2 : Valeurs de la quantité adsorbée à différentes concentrations initiales (après lavage).

Tableau IV.3 : Valeurs de la quantité adsorbée à différentes concentrations initiales (avant lavage).

Tableau IV.4: Valeurs de la quantité adsorbée à différents temps de contact (après lavage).

Tableau IV.5: Valeurs de la quantité adsorbée à différents temps de contact (avant lavage).

Tableau IV.6 : Valeurs de la quantité adsorbée à différents valeurs de pH (avant lavage).

Tableau IV.7: Valeurs de la quantité adsorbée à différents températures.(avant lavage).

Tableau IV.8: Valeurs de la quantité adsorbée à différents masses d'adsorbant (avant lavage).

Tableau IV.9: Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption.

Tableau IV.10: Constantes des différentes modélisations des cinétiques d'adsorption.

Tableau IV.11: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis longtemps, l'intérêt des sociétés humaines sont de satisfaire leurs besoins sans cesse, mais bien qu'ils aient réussis dans leurs projets, ils oublièrent une chose, l'impact de leurs actions sur l'environnement : la pollution, surtout que la vitesse d'assimilation par la nature des déchets générés par l'humanité est restée constante par rapport à l'augmentation des chutes de l'homme d'une manière exponentielle.

L'une des raisons de la pollution est la pollution des eaux usées, et cela est dû à des microbes nocifs et à certains types de bactéries et est considéré comme un comportement une personne non organisée à ce sujet est une raison pour sa pollution.

Cette pollution est due au rejet aussi de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques.... Etc. ^[1]

Plusieurs milliers de tonnes de matériaux pharmaceutiques sont utilisés chaque année, et ces substances sont abondantes dans les sorties des usines de traitement des eaux usées, des eaux souterraines, et dans certains échantillons d'eau potable.

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques.

Comme l'eau est une ressource essentielle à la vie dans tous les écosystèmes, un grand effort a été fait au cours des dernières décennies pour améliorer le traitement de l'eau ^[2].

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide - liquide. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur un déchet agricole brute est aisément réalisable ^[3].

L'objectif de notre travail, est de valoriser un déchet naturel lignocellulosique en l'occurrence les tiges de palmiers dattier (TPAL) comme biosorbant pour l'élimination d'un composé organique : le phénol.

Pour mener à terme cette étude nous avons structuré notre travail en deux parties :

- La partie théorique : Comporte deux chapitres

Le premier chapitre est des généralités sur l'adsorption, dans le deuxième chapitre nous traitons les différents matériaux adsorbants ainsi que le polluant organique étudié.

La partie expérimentale : nous exposons le matériel utilisé, la méthodologie expérimentale adoptée, nous décrivons les protocoles expérimentales utilisés pour étudier l'adsorption

de phénol sur les tiges de palmiers telle que: l'effet de concentration du polluant, l'effet de pH,... etc , et les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations avec une discussion générale.

Enfin, le mémoire est achevé par une conclusion générale.

Références:

- [1] Guergazi S. Amimeur D. Achour S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, p125-137, 2013.
- [2] BENAÏSSA.A. Étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Constantine : Université Mentouri , p168, 2011.
- [3] BOULKRAH H , Étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister . Skikda : Université 20 août 1955, 2008.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION

Chapitre 1 : Généralités sur l'adsorption

Introduction

En 1881, Kayser a introduit le terme "adsorption" pour distinguer la condensation superficielle d'un gaz de son absorption, où les molécules de gaz pénètrent à l'intérieur du matériau. L'adsorption, qui se produit à l'interface entre un soluté et un solide, est un phénomène physico-chimique où les molécules d'un effluent liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide ^[1].

L'adsorption constitue une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour éliminer certains polluants organiques et inorganiques. Son efficacité dépend néanmoins grandement de la nature du support utilisé comme adsorbant, notamment en ce qui concerne son coût, sa disponibilité et sa capacité de régénération. Contrairement à la précipitation, l'adsorption est plus performante dans le traitement des faibles concentrations ^[2].

I. Adsorption

Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se produit à l'interface entre un solide et un liquide ou un gaz. Elle est réversible et implique la fixation d'atomes ou de molécules (appelées adsorbats) sur la surface du solide (appelé adsorbant) par des forces de Van der Waals. L'adsorption permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux ^[3].

I.1 Origine d'adsorption :

Lorsqu'un solide entre en contact avec une solution, ses deux composants, le solvant et le soluté, peuvent s'adsorber à la surface du solide. Le cas le plus notable est celui où l'adsorption du soluté est plus prononcée que celle du solvant ^[1].

I.2 Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât est influencé par de nombreux facteurs, dont les principaux sont :

- les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.... ;
- les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;

les paramètres physiques : température, pH. ^[4]

I.3.1 Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals :

- **Réversible:** Ce phénomène peut être inversé, les molécules adsorbées pouvant se détacher de la surface du solide.
- **Forces physiques:** L'attraction entre les molécules d'adsorbant et de soluté est due à des forces de Van der Waals, qui sont des forces intermoléculaires faibles.
- **Individualité des molécules conservée:** Les molécules ne sont pas modifiées lors de l'adsorption physique.
- **Faible énergie:** L'énergie d'adsorption est généralement faible, de l'ordre de quelques kilojoules par mole. ^[5]

I.3.2 Adsorption Chimique (Chimisorption) :

- **Réaction chimique:** Ce phénomène s'apparente à une réaction chimique entre la molécule en solution et la surface du support.
- **Forte liaison:** Il y a formation de liaisons covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant, ce qui crée une liaison plus forte que l'adsorption physique.
- **Énergie d'activation élevée:** L'énergie d'activation nécessaire pour la chimisorption est généralement élevée, ce qui explique pourquoi ce processus est plus lent que l'adsorption physique.
- **Chaleur dégagée:** La chimisorption est généralement exothermique, ce qui signifie qu'elle dégage de la chaleur. ^[6]

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ^[7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la T d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	l'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal/mole	Supérieur à 10Kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

I.3 Mécanisme d'adsorption :

Lorsque des molécules d'une substance (l'adsorbât) se fixent à la surface d'un solide (l'adsorbant), on parle d'adsorption. Ce processus se déroule en plusieurs étapes ^[8] :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) : correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne): qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface: elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure I. 1.

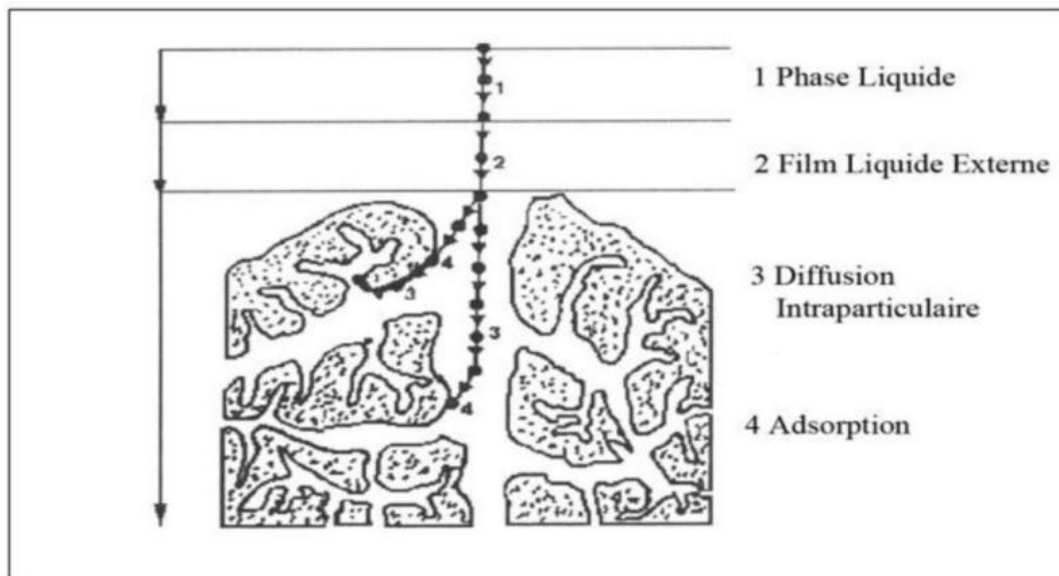


Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain

I.4 Isothermes d'adsorption :

I.5.1 Définition :

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la quantité d'une substance (adsorbât) fixée sur un solide (adsorbant) en fonction de sa concentration dans la phase fluide (liquide ou gazeuse) à l'équilibre. La particularité est que cette courbe est obtenue à température constante^[9].

I.5.2 Classification :

Il existe quatre types principaux d'isothermes d'adsorption, classés selon leur forme expérimentale :

- S (Sigmoïde)
- L (Langmuir)
- H (Haute affinité)
- C (Partition constante)

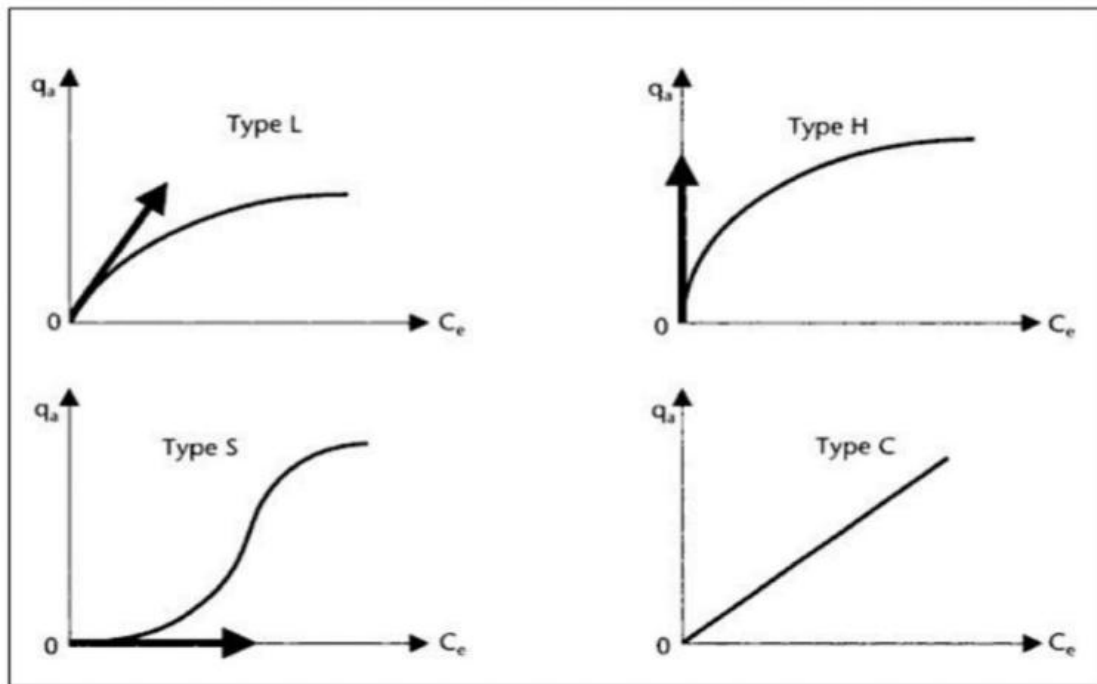


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption ^[18]

La classification des isothermes d'adsorption en types S, L, H et C repose sur plusieurs hypothèses :

1. Compétition entre solvant et soluté:

- Le solvant et le soluté peuvent se fixer sur les mêmes sites d'adsorption de la surface du solide.
- Il y a donc une compétition entre les deux pour l'accès aux sites disponibles.

2. Diminution du nombre de sites disponibles:

- Plus la quantité de soluté adsorbée augmente, plus le nombre de sites disponibles pour l'adsorption diminue.
- Cela affecte la capacité d'adsorption du solide.

3. Orientation des molécules adsorbées:

- Les molécules de soluté peuvent s'adsorber de différentes manières sur la surface du solide, verticalement ou horizontalement.
- L'orientation des molécules influence l'interaction entre elles et avec la surface du solide.

4. Interactions entre molécules adsorbées:

- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées peuvent influencer le processus d'adsorption.

Ces interactions peuvent être dues à des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène ou des liaisons chimiques ^[18]

- **Classe S :**

Les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules du soluté (adsorbât) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ce type d'isotherme les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption ^[10].

- **Classe L :**

Les courbes de type L dite de « Langmuir » sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible ^[11].

- **Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. ^[18]

- **Classe C :**

Cette classe est caractéristique de l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant ^[12].

I.5.3 Modèles d'isothermes d'adsorption :

Nous présentons dans cette partie du travail les modèles les plus fréquemment utilisées pour expliquer les phénomènes d'adsorption solide-liquide ^[18].

I.5.3.1 Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses ^[13] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (I.1).

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.1})$$

Où :

$Q_{\max}$: La capacité maximale d'adsorption en mg/g .

K_L : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.

La linéarisation de l'équation (I.2) nous donnera une droite de pente $1 / K_L.Q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L.Q_{\max}.C_e} \quad (\text{I.2})$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) et qui est donné par la relation suivante [14, 15] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.3})$$

I.5.3.2 Modèle de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [16]. C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.4})$$

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a le plus souvent la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.5})$$

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ ^[16]

I.6 Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbât ainsi que pour les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbât conduisant à la cinétique la plus rapide possible^[14].

I.6.1 Modèles cinétiques :

Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient^[17] :

- **Modèle du pseudo premier ordre**

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren :

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.6)$$

Où :

Q_e : quantité de polluant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (**mg/g**).

Q_t : quantité de polluant adsorbée par un gramme de solide à temps t (**mg/g**).

K_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (**min⁻¹**).

L'intégration de l'équation (I.6) pour les conditions aux limites $t=0$ à t et de 0 à Q_t donne^[14] :

$$\ln \frac{C_0}{C_e} = -K_1 t \quad (I.7)$$

- **Modèle du pseudo second ordre :**

L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est également très souvent utilisée :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.8)$$

Où K_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (**mg.g⁻¹.min⁻¹**).

L'intégration de l'équation (I.8) conduit à :

$$Q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{K_2 q_e t + 1} \quad (I.9)$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes^[14] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.10)$$

Si cette équation est vérifiée, en traçant t/Q_t en fonction de t , nous devons obtenir une droite de pente $1/Q_e$ et l'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_e^2$, la constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisé pour calculer la vitesse initiale d'adsorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante [19]:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (I.11)$$

I.7 Étude thermodynamique:

Les paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff. Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs, cette dernière est composée de deux termes, un terme ΔG° , de l'entropie ΔS° qui exprime la modification et l'arrangement des molécule dans la phase liquide et sur la surface [20] et de l'enthalpie ΔH° de l'adsorption qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface absorbants et pour permettre de différencier la chimisorption de la physisorption.

Ces paramètres ont été déterminées en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (I.12)$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T \Delta S^\circ_{ads} \quad (I.13)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (I.14)$$

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (I.15)$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre

ΔS° : entropie ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$),

ΔH° : enthalpie ($J \cdot mol^{-1}$)

q_e : la quantité adsorbée (mg/g),

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L),

T : la température en Kelvin,

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Conclusion

Ce présent chapitre a évoqué les différentes données y compris celle à la technique d'adsorption choisie. D'autre part, il a bien précisé les mécanismes et leurs modélisations afin de mieux appréhender et expliquer les résultats obtenus dans nos différents essais caractérisant ce type d'étude.

Liste des références

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse doctorat. Agadir : Faculté des Sciences. 2008.
- [2] S.Azizi. Étude de l'adsorption de nickel par des biosorbants. Mémoire de Magister: Chimie.Tizi Ouzou: Université mouloud maameri, 2012.
- [3] Y. KISMIR, A.Z. AROGUZ. Adsorption characteristics of the hazardous dye brilliant green on Saklıkent mud, Journal. Chem. Eng.Vol172, p199–206, 2011.
- [4] A.Boucif. Étude de la Co-adsorption de deux pesticides (DiuronetMetribuzine) sur un charbon actif en poudre. Mémoire de magister. École Nationale Supérieure Polytechnique, p10, 2009.
- [5] C. ManoleCreangă Procédé Ad-Ox D'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. France: Institut National Polytechnique de Toulouse, p10,11, 2007.
- [6] S. Arris. Étude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits. Thèse de doctorat. Université de Constantine, p30.
- [7] OUSLIMANI N.Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites.option chimie de la matière et de l'environnement. Thèse de doctorat: sciences et génie des matériaux,Boumerdes: Université de Boumerdes, p24-25, 2012.
- [8] M. Mekraoui. Étude de l'adsorption, da la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse doctorat. Rabat: Université Mohammed VAGDAL, p30, 2001.
- [9] G. COUDERC. Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse doctorat. Université de Neuchâtel , p22, 2002.
- [10] S. Arris. Étude Expérimentale de l'élimination des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits. Thèse de doctorat. Constantine: Université de Constantine, p30.
- [11] E. Mechrafi. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse doctorat. Rabat: Université Mohammed VAGDAL, p20, 2002.
- [12] Emna Errais. Réactivité de surfaces d'argiles naturelles étude d'adsorption de colorants anioniques.Thèse doctorat. p26, 2011.
- [13] M. Kaustubha, D. Das, M. N. BISWASOU. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation, Chemical Engineering Journal vol 115, p121–131, 2005.

- [14] C. MEZITI. Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile, Mémoire de magister. Béjaia: Université Abderrahmane mira, p38, 2009.
- [15] V. C. SRIVASTAVA, M. M. SWAMY, I. D. MALL, B. PRASAD, I. M. MISHRA, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, Colloids and surfaces A Physicochemical Engineering. Aspects 272, p33,2006.
- [16] N. KANNAN, M. M. SUNDARAM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study, Dyes and Pigments 51, p2540, 2001.
- [17] Samia. ZEGGAI. Lemya. KHERCHOUCHE. Étude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Thème Master. Génie des Procédés, Génie de l'Environnement, p 45.
- [18] Annonyme: http://en.termwiki.com/EN/adsorption_isotherm, 14 Mars 2024
- [19] Annonyme: https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne, 11 Avril 2024.
- [20] Romero-Gonzalez J, Peralta-Videa J.R, Rodriguez E, Delgado M. and Gardea-Torresdey J.L. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solution Thermodynamic studies. Bioresour. Technol, 97(1), p178-182, 2006.

CHAPITRE II: PHÉNOL ET LES MATÉRIAUX ADSORBANTS

Introduction

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...), et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment l'eau. Beaucoup de matériaux adsorbants comme les charbons actifs et les zéolithes sont utilisés depuis longtemps. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants économiques comme par exemple des matériaux naturels abondant ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation^[1].

I. Matériaux adsorbants:

I.1 Historique des bio-adsorbants :

L'utilisation de bio-adsorbants pour le traitement de l'eau est une pratique ancestrale. Des traces de son utilisation remontent à plus de 2 000 ans en Inde, en Afrique et en Chine, où des matériaux naturels comme la terre de diatomée, le sable et le charbon actif étaient utilisés pour clarifier l'eau ^[2].

Voici quelques jalons importants de l'histoire des bio-adsorbants :

1830s: Les premières études scientifiques sur l'adsorption des polluants sur des matériaux naturels sont réalisées ^[3].

1850s: Le charbon actif est utilisé pour la première fois à grande échelle pour la purification de l'eau potable.

1900s: Le développement de la chimie des polymères permet la création de nouveaux bio-adsorbants synthétiques ^[4].

1970s: Les premiers bio-adsorbants à base de micro-organismes sont développés ^[5].

1980s: Des études sur l'utilisation de bio-adsorbants pour la dépollution des sols et des eaux usées sont menées ^[6].

2000s: Développement de bio-adsorbants nanostructurés pour une meilleure efficacité d'adsorption.

2010s: Application croissante des bio-adsorbants dans divers domaines, tels que l'agriculture, l'industrie pharmaceutique et l'industrie alimentaire.

Ces bio-adsorbants présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes (**Tableau I.2**) :

- **Abondance et renouvelabilité** : Ils sont disponibles en grande quantité et peuvent être replantés ou récoltés sans épuiser les ressources naturelles.
- **Biodégradabilité** : Ils se décomposent naturellement en substances non toxiques, ce qui réduit leur impact environnemental.
- **Faible coût** : Ils sont généralement moins chers que les adsorbants synthétiques.
- **Propriétés chimiques réactives** : Leurs chaînes macromoléculaires comportent de nombreuses fonctions chimiques qui peuvent capturer les polluants présents dans l'eau.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques et biologiques des bio-adsorbants.

Propriétés	Description	Exemples
Abondance et renouvelabilité	Disponibles en grande quantité et peuvent être replantés ou récoltés sans épuiser les ressources naturelles	Algues, bactéries, champignons, biodéchets
Biodégradabilité	Se décomposent naturellement en substances non toxiques.	Cellulose, chitosane, lignine
Faible coût	Moins chers que les adsorbants synthétiques.	Argile, sable, tourbe
Propriétés chimiques réactives	Chaînes macromoléculaires avec de nombreuses fonctions chimiques qui peuvent capturer les polluants.	Groupes carboxyle, amine, hydroxyle
Surface spécifique élevée	Grande surface par unité de masse, permettant une meilleure adsorption des polluants.	Charbon actif, biochar
Capacité d'échange ionique	Capacité à échanger des ions avec les polluants présents dans l'eau.	Argiles smectiques, zéolithes
Biocompatibilité	Non toxiques pour les organismes vivants.	Algues, bactéries, champignons

La diversité des bio-adsorbants est remarquable. On y trouve la tourbe, les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco, les déchets de l'industrie du bois comme la sciure, les

biomasses composées de micro-organismes vivants ou morts, les biopolymères, les algues et les plantes aquatiques (**Figure II.1**).

L'une des propriétés fascinantes de ces substances réside dans leur capacité à interagir avec d'autres molécules. Cette aptitude découle de leur structure chimique particulière, qui leur permet de complexer, chélater ou adsorber divers polluants.

Ce comportement trouve son origine dans plusieurs facteurs:

- **Les propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires**, dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses. Ce caractère hydrophile peut être modulé pour répondre à des besoins spécifiques.
- **La grande réactivité des groupes fonctionnels**, qui élargit le champ d'application des polymères et offre des possibilités de greffage de groupements chimiques spécifiques.
- **La structure flexible des chaînes de polymères**, qui confère des comportements particuliers en solution, comme des propriétés viscosifiantes [3,4,5].

En raison de ces caractéristiques prometteuses, les bio-adsorbants constituent des candidats de choix pour la synthèse de nouveaux filtres organiques adsorbants. Parmi les nombreuses substances étudiées, les biopolymères ou polysaccharides se distinguent particulièrement et font l'objet de recherches prometteuses.

Polluant(s)	Adsorbants végétaux - Déchets agricoles	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Référence
nylosane blue	pelures d'oranges	65,88	Benaissa, 2008
telon blue	résidus de maïs	47,7	El-Geundi, 1991
safranine	résidus de riz	838	Mckay et al., 1999
bleu de méthylène	tourbe	238,1	Neves Fernandes et al., 2010
bleu de méthylène	pelures d'oignons	142,86	Hameed et Ahmad, 2009
2,4-dichlorophénol	résidus de maïs	17,94	Sathishkumar et al., 2009
2,4,6-trichlorophénol	enveloppes de noix de coco	716,1	Ahmed et al., 2008
huile	pelures d'oignons	385,45	Sayed et Zayed, 2006
Hg ²⁺	enveloppes de noix de coco	151,1	Zabihi et al., 2009
Pb ²⁺	bagasse de canne à sucre	189	Karnitz et al., 2007
Pb ²⁺	pelures d'oranges	89,77	Liang et al., 2009
Pb ²⁺	résidus de café	63	Boudrahem et al., 2009
Pb ²⁺	résidus de transformation d'olives	19,5	Doyurum et Celik, 2006
Pb ²⁺	écaillés de noix, de cacao	6,54	Meunier et al., 2003
Cd ²⁺	bagasse de canne à sucre	38,03	Mohan et Singh, 2002
Cd ²⁺	résidus de thé	11,29	Cay et al., 2004
Cd ²⁺	résidus de riz	8,58	Kumar et Bandyopadhyay, 2006
Ni ²⁺	tourbe	32,89	Bulgariu et al., 2010
Cu ²⁺	résidus de betterave à sucre	28,8	Pehlivan et al., 2006
Cr ³⁺	enveloppes de noix de coco	1,08	Ahmad et al., 2009
Polluant(s)	Rejets de l'industrie forestière	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Référence
phénol	écorces d'arbres	54,6	Edgehill et Lu, 1998
NH ⁴⁺	sciures de bois	1,7	Ali Wahab et al., 2010
Cu ²⁺	écorces d'arbres	82,63	Tahli et al., 2010
Cu ²⁺	sciures de bois	27,43	Ofomaja, 2010
Polluant(s)	Déchets et sous-produits industriels	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Référence
vat red 10	boues d'épuration	73,1	Dhaouadi et M [¶] Henni, 2009
remazol Black B	déchets de coton	35,7	Tunç et al., 2009
indigo carmine	boues d'épuration	16,1	Gutierrez-Segura et al, 2009
reactive blue MR	déchets de coton	12,9	Thangamani et al., 2007
Cd ²⁺	boues d'épuration	36,23	Naiya et al., 2008
Polluant	Biomasses utilisant des microorganismes morts ou vivants	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Référence
bleu de méthylène	levures	52,6	Yu et al., 2009
neodymium	levures	12	Vlachou et al., 2009
Pb ²⁺	moisissures	373	Brierley et al., 1986
Pb ²⁺	moisissures	351	Holan et Volesky, 1995
Pb ²⁺	bactéries	238,08	Sannasi et al., 2006
Pb ²⁺	bactéries	91,4	Wierzba et Latala, 2010
Zn ²⁺	plantes aquatiques	213	Lee et al., 1998
Zn ²⁺	algues marines (C. lentillifera)	2,66	Pavasant et al., 2006
Cd ²⁺	algues marines (S. muticum)	154	Lodeiro et al., 2004
Cd ²⁺	algues marines (S. vulgaris)	135	Ofer et al., 2003
Cd ²⁺	algues marines (G. fisheri)	71	Chaisukant, 2003
Cd ²⁺	algues	12,4	Mar Areco et Afonso, 2010
Cd ²⁺	algues	215	Holan et al, 1993
Cr(III)	algues marines (Sargassum sp.)	68	Cossich et al., 2004
Cr(III)	algues marines (T. ornata)	31	Aravindhnan et al., 2004
Cu ²⁺	algues marines (U. lactuca)	55	Lau et al., 2003
Cu ²⁺	algues marines (U. fasciata)	26,9	Kumar et al. 2006

Figure II.1 : Exemples de valeurs de capacité d'adsorption ($q_{\max}$ en mg g⁻¹) rapportés dans la littérature pour différents bio-adsorbants. ^[3]

I.2 Différents types d'adsorbants:

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants les plus utilisés sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [6].

I.2.1 Charbons actif:

Le charbon actif peut être obtenu après carbonisation et activation de toute matière végétale contenant du carbone. Les charbons sont constitués de carbone, de matières volatiles (hydrogène, hydrocarbures) qui s'enflamment et d'impuretés minérales (schistes...) qui donnent, après combustion, les cendres. C'est un adsorbant hydrophobe qui présente une très grande surface spécifique (pouvant atteindre $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ce qui lui confère un grand pouvoir adsorbant.

On distingue les charbons par leur teneur en carbone.

✓ Classification d'après la teneur en carbone :

- La tourbe : de formation récente (quaternaire) : 50 à 68 % de C, 30 % de O_2 , 6% de H_2 , extraite des marais.
- Le lignite : formé au tertiaire : 55 à 75% de C, 25 % d' O_2 , 5 % de H_2 .
- La houille : formée à l'ère primaire (carbonifère, 250 à 300 millions d'années) : 74 à 96% C.

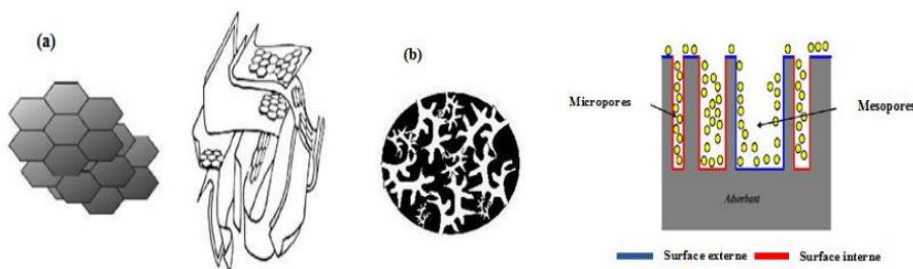


Figure II.2 : a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif [7].

b) Vue schématique d'un grain de charbon actif [8].

I.2.2. Zéolithes:

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, Constituées essentiellement de AlO_4 et SiO_4 , La figure II.3 montre quelques structures des zéolithes.

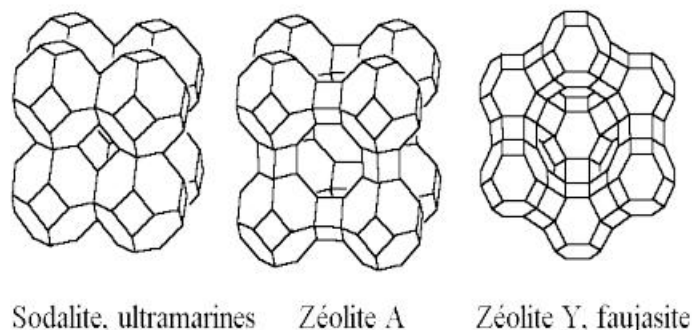


Figure II.3: Quelques structures des zéolithes.

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et varient selon leurs caractères.

Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

- Leurs caractères hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans les procédés de séparation,
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau.
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

I.2.3 Argiles:

L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,... En procédant à la séparation par lévigation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles^[15]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O})$ ^[16]. L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

Oxydes et hydroxydes de silicium (le quartz et la cristobalite), Minéraux ferri-fères (l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4), Carbonates(la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Oxydes et hydroxydes d'aluminium (La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) et les matières organiques^[17].

I.2.4 Déchets agricoles:

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de Transformation, Ils sont employés tels quels brutes ou après un traitement d'activation.

Un déchet est défini dans le code de l'environnement comme étant tous résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit, ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que le détenteur destine à l'abandon tels que les déchets d'oliviers, les grignons d'olives, les déchets de palmiers dattiers qui sont :les noyaux, les tiges, les feuilles...etc.

Dans notre étude on s'intéresse par les déchets de palmiers dattiers.

I.2.4.1 Répartition géographique du palmier dattier:

✓ En Algérie:

Le palmier dattier est cultivé au niveau de 17 wilayas seulement, pour une superficie de 120 830 hectares. Ce pendant, quatre principales wilayas représentent 83,6 % du patri moine phoenicicole national: Biskra23%, Adrar 22 %, El-Oued 21 % et Ouargla 15%.^[9]

Selon Monsieur Ghemri Youcef, président de l'Association Nationale Des Conditionneurs Et Exportateurs De Dattes (A.C.E.D), en Octobre 2015 : L'Algérie est le quatrième producteur mondial de dattes, son patrimoine phoenicicole dépasse les 19 millions de palmiers, avec une production annuelle de 930.000 tonnes de dattes. La culture du palmier dattier occupe toutes les régions situées sous l'Atlas saharien soit 6000 ha depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-libyenne^[10].

Du Nord au Sud du pays, elle s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggan et celles de l'Est de Bayoud qui concentrent toute la production de la variété Deglet-Nour, avec principalement les palmeraies d'Oued Righ et des Ziban, d'Oued Souf, de la cuvette de Ouargla et du Mzab. A l'ouest ce sont les palmeraies de l'Oued Saoura, du Touat, du Gourara et du Tidikelt ^[11].

✓ Dans le monde:

Le palmier dattier fait l'objet d'une plantation intensive en Afrique méditerranéenne et au Moyen-Orient.

L'Espagne est l'unique pays européen producteur de dattes principalement dans la célèbre palmeraie d'Elche.

À l'Etats-Unis d'Amérique, le palmier dattier fût introduit au XVIII ème siècle. Sa culture n'a débutée réellement que vers les années 1900 avec l'importation des variétés Irakiennes.

Le palmier dattier est également cultivé à plus faible échelle au Mexique, en Argentine et en Australie.^[12]

I.2.4.2 Présentation de palmier dattier :

En effet, le palmier est une herbe géante de 20 à 30 m de hauteur, au tronc cylindrique (le stipe), portant une couronne de feuilles pennées, divisées avec une longueur de 4 à 7 m. Il porte des inflorescences mâles ou femelles ^[13].

Le palmier dattier produit entre 5 à 15 bouquets de dattes par arbre. Chaque bouquet peut contenir jusqu'à 1000 dattes correspondant à un poids approximatif entre 6 à 8 Kg. un arbre de palmier commence à produire des dattes à partir de 3 ans, mais généralement entre 3 à 5 ans. Il peut rester vivant et productif pendant 150 ans environ ^[13]. La forme, la taille et la couleur des fruits varient selon la variété. Le palmier dattier a une structure fibreuse, possédant cinq types de fibres sont indiqués dans la figure II.4 ^[14]



Figure II.4 :Arbre de palmier dattier, (1) les feuilles, (2) les tiges.

II. Phénols:

II.1 Définition:

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Il est souvent rencontré dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries. En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard, son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique". Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple (Figure II.5).

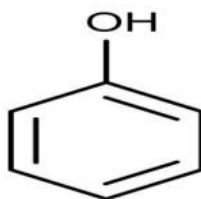


Figure II.5 :Structure de la molécule de phénol.

Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Il est le premier représentant de la vaste famille des phénols et le second plus important dérivé industriel du benzène après le styrène. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé.



Figure II.6 :Le phénol sous sa forme solide.

II.2 Propriétés physique et chimiques du phénol:

Les produits phénoliques constituent un ensemble de composés hydrolysés du Benzène, Les procédés les plus employés pour le produire consistent à sulfoner ou à chlorer le benzène .puis Introduire le groupement hydroxyle par substitution nucléophile au moyen d'une base forte^[18].

Le phénol pur est un solide à 20°C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité. De la lumière.de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge^[19].

La solubilité du phénol dans l'eau est de 90g/l à 20°C. IL est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels. Notamment l'éthanol, l'éther et l'oxyde de diéthyle. Les principales caractéristiques du phénol sont ^[18] :

- ✓ Masse molaire : 94.11g/mole
- ✓ pKa : 9.9 à20°C
- ✓ point de fusion : 41°C
- ✓ point d'ébullition : 182°C sous pression atmosphérique
- ✓ Densité (liquide) :1.049
- ✓ Densité (solide) :1.071
- ✓ p H : environ 5 pour une solution aqueuse à 50g/l (20°C)
- ✓ par chauffage vers 800°C. Le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone.
- ✓ IL peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- ✓ La réduction du phénol en présence du zinc conduit au benzène.
- ✓ A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc^[20].

II.3 Utilisations du phénols:

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines:

- Industries des matières plastiques (phénoplastes)
- Industries des fibres synthétiques (polyamides)
- Raffinage des pétroles
- Industries pharmaceutiques
- Fabrication de détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles, etc...

II.4 Toxicité:

Le phénol est un produit dangereux pour tous les organismes vivants.

✓ **Pour l'homme :**

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol. Ce polluant est essentiellement éliminé par voie urinaire.

La gravité de l'intoxication cutanée dépend du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration du phénol et de la successibilité individuelle du sujet.

✓ **Pour la faune et la flore aquatique:**

Il existe de nombreux travaux ayant traité la toxicité des phénols, les effets sont évidemment différents selon la nature du produit en cause.

A concentration élevée, les phénols dénaturent les protéines et détruisent les parois cellulaires. Etant donné les propriétés antiseptiques des phénols (phénol ordinaire, crésol, chlorophénols, ...etc.), on peut craindre, d'une part, des modifications d'équilibre du milieu aquatique et d'autre part, une inhibition du fonctionnement des stations d'épurations^[21].

✓ **Pour l'environnement:**

En tant que composé organique volatil, il peut contribuer à la pollution de l'air et, en cas de déversement, il est un polluant dangereux pour les milieux aquatiques. Les organismes exposés au phénol peuvent souffrir de graves conséquences, allant de l'inhibition de la croissance à des effets toxiques aigus. Par conséquent, le traitement des eaux usées industrielles contenant du phénol est une étape critique, nécessitant des méthodes telles que la bioremédiation, l'adsorption ou l'oxydation avancée.

Liste des références

- [1] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40, p997–1026, 2005.
- [2] Crini, G & Badot, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 32(9), p1184-1206, 2007.
- [3] Gadd, G. M.. Biosorption of metals by microorganisms and their application in biotechnology. *Critical Reviews in Biotechnology*, 29(1), p86-103, 2009.
- [4] Muzzarelli, R. A. A. Natural chelating polymers. Pergamon Press. (Mentionnée pour son intérêt général sur les bio-adsorbants, mais pas directement liée à l'histoire), 1973.
- [5] Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), p43-74, 2004.
- [6] Benguela B. Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat. Tlemcen: Université de Tlemcen, 2009.
- [7] Bansal R. C, Donnet J. B, Stockeli H. F. Active carbon, Marcel Dekker. New York and Basel, 1988.
- [8] Slasli M. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale; Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel, 2002.
- [9] Anonyme. Statistiques agricoles Superficies et productions. Ministère de l'agriculture et du développement rural. Série A, p5-6, 2002.
- [10] Said Acourene, Abdelkader Allam, Brahim Taleb, and Mohammed Tama. Inventaire des différents cultivars de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) des régions d'Oued-Righ et d'Oued Souf (Algérie). *Science et changements planétaires/ Sécheresse* 18, p135-142, 2007.
- [11] Nadia Bouguedoura, Malika Bennaceur, Souad Babahani, and Salah Eddine Benziouche. Date palm status and perspective in Algeria. In *Date Palm Genetic Resources and Utilization*, p125-168, 2015.
- [12] Melouka, B. Valorisation du noyau de dattes de la variété (deglet-nour) cultivé à la région de Boucheğroun. mémoire de master spécialité Biochimie appliquée. Biskra: Université Mohamed Khider, 2016.

- [13]Alaoui, S. Référentiel pour la Conduite Technique du palmier dattier. Référentiel de Conduite Technique des Principales Cultures au Maroc". Éditeurs Si Bennasseur Alaoui et Ajiro Yasuhei, p102-112, 2005.
- [14] Kriker, A. Caractérisation des fibres de palmier dattier et propriétés des bétons et mortiers renforcés par ces fibres en climat chaud et sec, 2005.
- [15]Abidi .N. Interaction argiles naturelles-effluent teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Thèse de Doctorat , 2015.
- [16] F.Roussac et A.Roussac. Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes Edition Masson 8, p253, 1981.
- [17] N. Alligner. Chimie organique, p 668-987, 1992.
- [18] Besnard E. Influence d'amendements organiques sur la rétention du cuivre dans les sols des vignobles de champagne conséquences environnementales.Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne, 1999.
- [19] Bourrelier, PH, Berthelin, J. Contamination des sols par les éléments en traces les risques et leur gestion Académie des sciences, rapport n°42.Ed.Technique&Documentation, 1998.
- [20] Lamy I, Sterckeman, T Cambier, P Jaffrezic, A van Oort, F Baize, D Chaussod, R Denaix, L Cornu, S. Chap. 21: Présence et impact des éléments traces dans les sols .Dans Girard, M-C, Walter, C Rémy, JC, Berthelin, J.Morel, JL.Sols et environnement cours, exercices et études de cas. Ed .Dunod, 2005.
- [21] <http://www.technique ingénieur.fr, fiche-produit-phenol-j6490niv10002.html>.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III:

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les réactifs, les matériaux, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées tout au long de l'étude. Nous avons cherché à explorer l'impact des divers paramètres sur le processus d'adsorption, notamment: la concentration initiale, le temps d'agitation, la température et enfin les isothermes d'adsorption d'un polluant organique (phénol) sur le bioadsorbant issu de la chimie verte, les tiges de palmier (TPAL).

I. Matériels et appareillage:**I.1 Matériels utilisés:**

Les dispositifs expérimentaux sont constitués de :

- Bécher
- Entonnoir
- Erlenmeyer
- Spatule
- Eprouvette graduée
- Fioles jaugée
- Pipettes graduée
- barreaux magnétiques.
- Verre de montre
- Papier filtre type «MACHERY-NAGEL .150mm»



Figure III.1 : Ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés.

I.2 Appareillage:

- Une balance analytique de type « KERN EMB 500 »
- Une étuve de type « MEMMERT ».
- pH mètre de type «AD 1030 pH/mV & Temperature meter».
- Un thermomètre.
- Plaque agitatrice & Chauffante de type «ARE VELP SCIENTIFICA ».
- Spectrophotomètre UV-visible.
- Centrifugeuse.



Figure III.2 : Ensemble d'appareillage utilisés

I.3 Réactifs utilisés:

- Produit pharmaceutique (Phénol).
- Bioadsorbant : Tiges de palmier.
- Eau distillé.



Figure III.3 : Ensemble de réactifs utilisé

II. Mode opératoire:

II.1 Préparation et caractérisation de l'adsorbant:

Dans le cadre de l'utilisation des tiges de palmier pour l'adsorption sélective du phénol présents dans les médicaments, il est impératif de procéder à la préparation des échantillons en éliminant les impuretés telles que les poussières et les incrustations superficielles naturelles. Parallèlement, une compréhension approfondie du matériau est essentielle pour une meilleure appréhension du mécanisme d'adsorption. Ainsi, une caractérisation détaillée du bioadsorbant par la spectroscopie infra-rouge a été réalisée afin d'obtenir des informations précises sur leur structure et leur texture.

II.1.1 Préparation des échantillons:

Nos échantillons provenant des champs agricoles de biskra, en Algérie, ont été prélevés et fragmentés en petits morceaux. Elles ont été broyées et tamisées dont la fraction inférieure à 1 mm de diamètre (**Figure III.4**). La masse broyée a été soumise à un lavage minutieux à l'eau distillée sous agitation de 30 min et filtrée, pour éliminer les impuretés telles que le sable et les poussières. Par la suite, le matériau a été séché dans une étuve à une température de 50 °C pendant une durée de 24 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité puis ont été conservés pour les expériences d'adsorption. Les opérations de broyage et de tamisage ont été rendues possibles grâce à l'utilisation d'un équipement de laboratoire de la marque Janke et Kunzel IKA.



Figure III.4 : Aspect de tige de palmier avant et après broyage et tamisage.

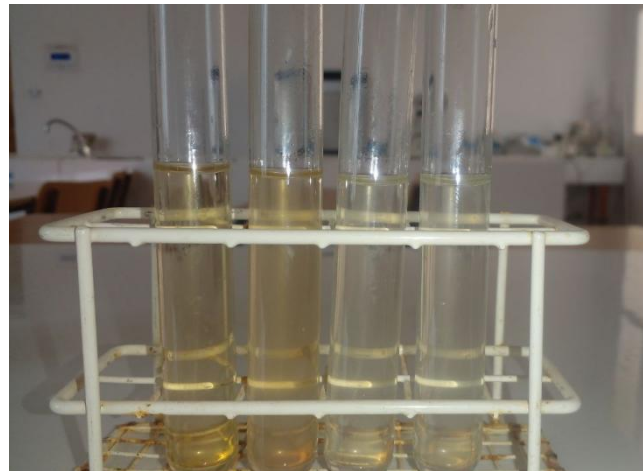


Figure III.5 : Influence du lavage sur le matériau.

II.1.2 Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimique et structurales du bioadsorbant brute:

❖ Mesure de pH :

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport en acidité lorsque le matériau est en contact avec la solution contenant l'adsorbât, il permet d'avoir une indication sur la nature de la charge à la surface externe de matériau végétal étudié.

❖ Mode opératoire:

À l'aide d'un pH-mètre dans le filtrat de 1 g de chaque matériau qui ont été mises en contact avec 100 mL d'eau distillée, préalablement agitée pendant 24 heures à température ambiante. Ce paramètre est mesuré au repos sur le filtrat. (Figure III.6)

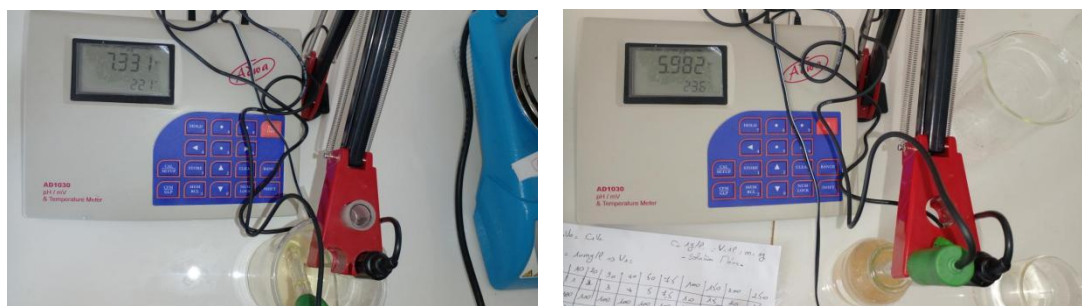


Figure III.6 : Mesure de pH.

❖ Spectroscopie par infrarouge :

La spectroscopie est une technique d'identification des groupes fonctionnels distinctifs présents à la surface de l'adsorbant, lesquels jouent fréquemment un rôle clé dans les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbât. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type Perkin Elmer (Spectrum One FTIR) spectrometer, utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 600–4000 cm^{-1} .

II.2 Étude d'adsorption de phénol par des échantillons de matériau végétaux:

Pour cette étude, nous présenterons le comportement de bioadsorbant traité vis-à-vis de l'adsorption d'un composé pharmaceutique : le phénol.

Dans un premier temps, nous avons testé tous l'adsorbants préparés avant et après lavage pour choisir qui présente les capacités d'adsorption les plus élevées. Ensuite, nous avons passé à l'étude du comportement du matériau en variant les différents facteurs qui interviennent dans le processus d'adsorption.

II.2.1 Préparation de la solution mère:

La solution mère de phénol est préparée à des concentrations inférieures à sa solubilité dans l'eau. Etant donné que le phénol peut s'évaporer même s'il est dissout complètement dans l'eau, dans le but de l'utilisée dans les dilutions successives nécessaires (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200 et 250 mg/l), pour établir la courbe d'étalonnage (**Figures III.7**) et pour la préparation des solutions synthétiques utilisées dans les essais d'adsorption. La solution mère de phénol est de concentration massique 1g/l, elle est préparée en faisant dissoudre 1g dans 1000 ml de l'eau distillée.



Figure III.7: Préparation de solution mère et différents concentrations de solution filles.

II.2.2 Essais d'adsorption:

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans des fioles de 100 mL. Dans chaque bécher une masse optimisée d'adsorbant (0,1g) a été soigneusement mélangée avec 100mL de la solution de phénol. Les effets de pH, de la dose d'adsorbant, la température, le temps et la concentration initiale ont été testés. Le maintien de la température a nécessité un bainmarie. Après agitation de la série d'essais à température constante qui est donnée par l'eau d'un bain marie, les échantillons sont centrifuger pour mesurer en fin l'adsorbance cette dernière a été mesuré en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon (270nm).

Le taux d'élimination et la quantité adsorbée, ont été calculés selon les équations suivantes :

$$Q_{ads} \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (\text{III.1})^{[3]}$$

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (III.2)^{[3]}$$

Ou C_0 et C_{eq} sont la concentration initiale et celle à l'équilibre dans la solution aqueuse respectivement .

m : masse du bioadsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

II.3 Influence des paramètres sur la capacité d'adsorption:

II.3.1. Effet de concentration initiale:

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption a été étudié, en variant la concentration initiale de 5 à 250 mg/L, en présence de 0.1 g des adsorbants (tiges de palmier) dans les solutions avant et après lavage, et un temps de contact de 24h et la Vitesse d'agitation ($V=250\text{tr/min}$), $T=21^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,88$ les résultats sont présentés par les **Figures (III.8)**.



Figure III.8: Dispositif expérimental pour l'effet de concentration initiale.

II.3.2 Effet de masse d'adsorbant:

Les essais ont été réalisés en agitant, à la température ambiante 21°C , dans une série de béchers pour différentes masses des adsorbants de 25 à 100 mg, avec des solutions de phénol (200 mg/L) et de volumes égaux à 100 ml avec agitation à 250 tour/min, au moyen d'un agitateur magnétique pendant 24 heures. les liquides surnageant sont analysés en utilisant spectrophotométrie UV-Visible.

II.3.3 Effet du temps de contact:

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption Du phénol sur le matériau choisis, il est essentiel de mesurer au préalable les cinétiques d'adsorption en fonction de temps et déterminer le temps de contact, il est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique^[1], Pour bien voir l'effet de ce dernier, dans une série des Erlenmeyers de 100 ml, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents (5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 180, 360, 1080 et 1440 min) une masse de 100 mg d'adsorbant, dans une concentration égale à 200 mg/L, les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation de vitesse 250 tr/min. Des échantillons de 5 ml sont prélevés des Erlenmeyers à intervalles de temps bien définis d'une minute jusqu'à l'obtention de l'équilibre, puis cette échantillons sont clarifiés par centrifugation. (Figure III.9)



Figure III.9: Échantillon clarifié par centrifugation.

II.3.4 Effet du température:

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études ^[2,3] ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. Afin d'étudier cet effet on a utilisé des plaques chauffées permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20, 30, 40 et 50°C) et le thermomètre pour garder la température voulu. avec une concentration de 200mg/l et une masse de 0.1g d'adsorbant.

L'ensemble est agité pendant une 24 heures avec une vitesse d'agitation (250tr/min) puis analysé

par spectrophotométrie. Le temps de contact est à partir de 24 heures jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

II.3.5 Effet 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. Il permet le contrôle de ce processus et peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant.

Nous avons réalisé des essais d'adsorption d'une concentration initiale de (200 mg/l), en présence d'une masse égale à 0,1 g de bioadsorbant agité pendant 24h sous vitesse d'agitation de 250tour/min. Le pH est ajusté successivement à (3, 5, 7,5, 9 et 11) en utilisant des solutions de NaOH et HCl à 0,1M, et mesuré avec le pH mètre (**Figure III.10**).

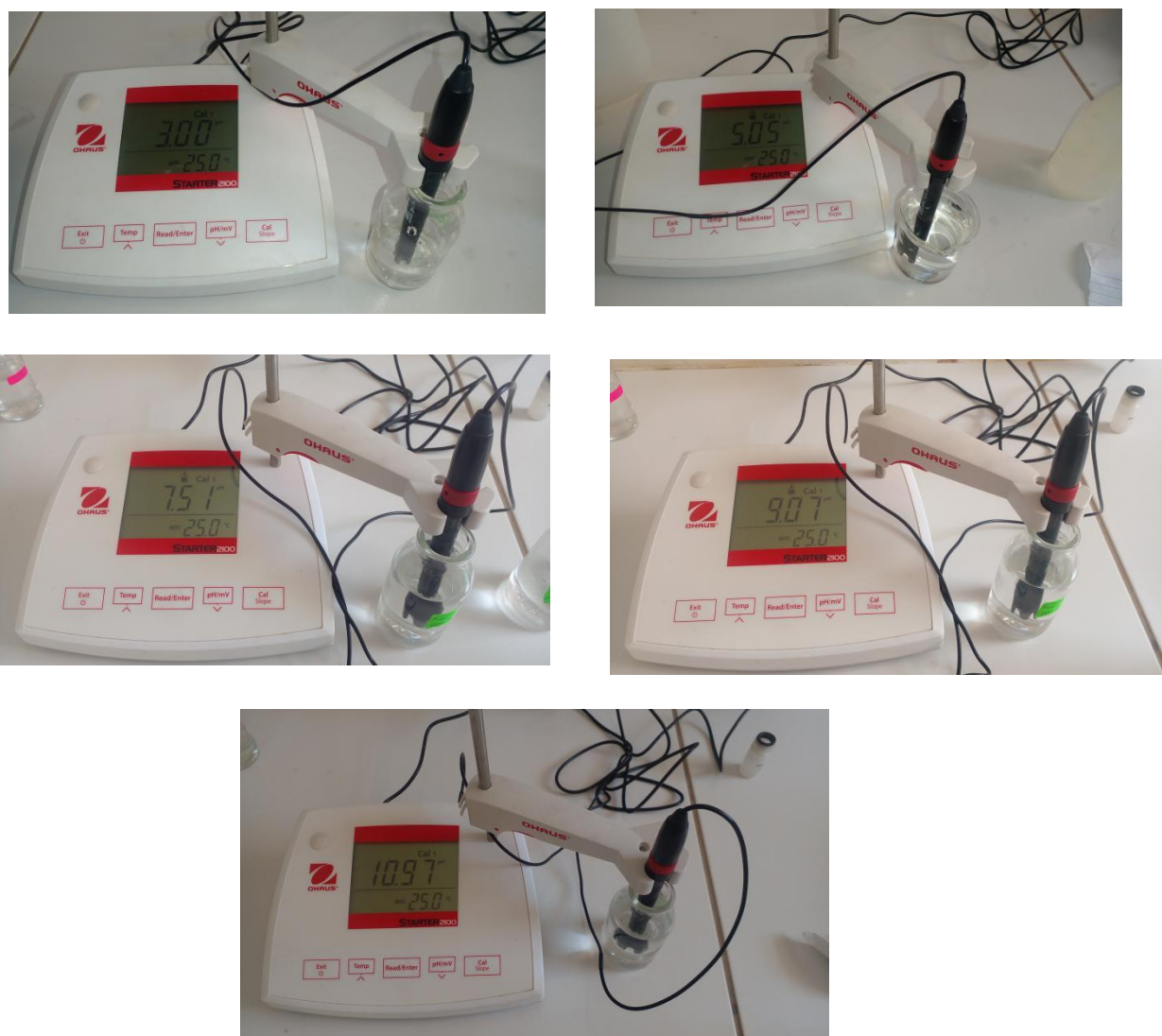


Figure III.10: Essais d'adsorption à différentes valeurs de pH.

II.4 Modélisation des isothermes d'adsorption:

Pour un système solide-liquide, l'équilibre est l'un des aspects physico-chimiques importants dans la description du comportement d'adsorption. Deux modèles bien connus sont choisis pour modéliser les résultats expérimentaux : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Les paramètres obtenus à partir de ces différents modèles fournissent des informations importantes sur les mécanismes d'adsorption, les propriétés de surface et l'affinité des adsorbants.

Une modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption est effectuée en utilisant les modèles mentionnés dans le chapitre I. Les résultats de la modélisation sont montrés sur chapitre résultats et discussions.

II.5 Modélisation de cinétique d'adsorption:

Afin d'examiner la cinétique, deux modèles cinétiques mentionnés dans le chapitre I ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de : pseudo premier ordre et pseudo-second ordre. Cette étude a été réalisée à températures ambiantes pour une concentration de 200mg/l.

Les résultats de cette modélisation sont montrés sur chapitre résultats et discussions.

Liste des références

- [1] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. J. Anal. Appl. Pyrolysis94. p215-222, 2012.
- [2] Jozja N. Baillif P. Touray J.S. Pons C.H. Muller F. Burgevin C. Impacts «multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience, p335, 729-736, 2003.
- [3] Perche F. Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment. Thèse de Doctorat. Suisse: Université de Lausanne, 2004.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de tiges de palmier pour l'épuration et l'élimination dans la solution, et nous sommes intéressés à l'étude d'adsorption et fait l'interprétation et la discussion des tous les résultats expérimentaux.

Ces derniers vont permettre de mieux appréhender l'adsorption de polluant organique étudié sur les tiges de palmiers. Dans ce contexte, deux séries d'adsorption sont réalisées, la première sur l'adsorption sur les tiges de palmiers brutes sans prétraitement préalable après lavage la deuxième est sur les tiges de palmiers avant lavage.

Les résultats sont présentés comme suit : tout d'abord une caractérisation nécessaire à la spectroscopie Infrarouge des tiges de palmiers, ensuite un étude d'influence de concentration initiale sur l'effet d'adsorption pour observé et choisir une concentration optimale qui nous a permets d'avoir une meilleure quantité adsorbée pour les tiges de palmiers et la utiliser à l'application des autres effets. Les résultats de capacités d'adsorption du phénol sont discutés et comparés à d'autres matériaux. La modélisation et justification des résultats sont réalisées à partir des modèles de Langmuir et Freundlich. L'aspect thermodynamique de l'adsorption et observé et discuté. Dans un objectif de comparaison de l'adsorption entre le bioadsorbant avant et après lavage.

I. Propriétés spectrophotométriques des adsorbats:

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$).

Balayage spectrale UV-visible d'une solution de phénol montre que le maximum d'absorption de ce polluant organique (phénol) se situe à une longueur d'onde optimale de 270 nm. La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, pour cela avons tracé les courbes d'étalonnage pour phénol afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer-Lambert est respectée.

Tableau IV.1 : Variation d'absorbance en fonction de concentration initiale de solution.

<u>C₀</u> <u>(mg/l)</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>30</u>	<u>40</u>	<u>50</u>	<u>60</u>	<u>70</u>	<u>80</u>	<u>90</u>	<u>100</u>	<u>150</u>	<u>200</u>	<u>250</u>
<u>Abs</u>	0,127	0,276	0,42	0,578	0,762	0,91	1,065	1,233	1,433	1,565	1,72	2,49	3	3.9

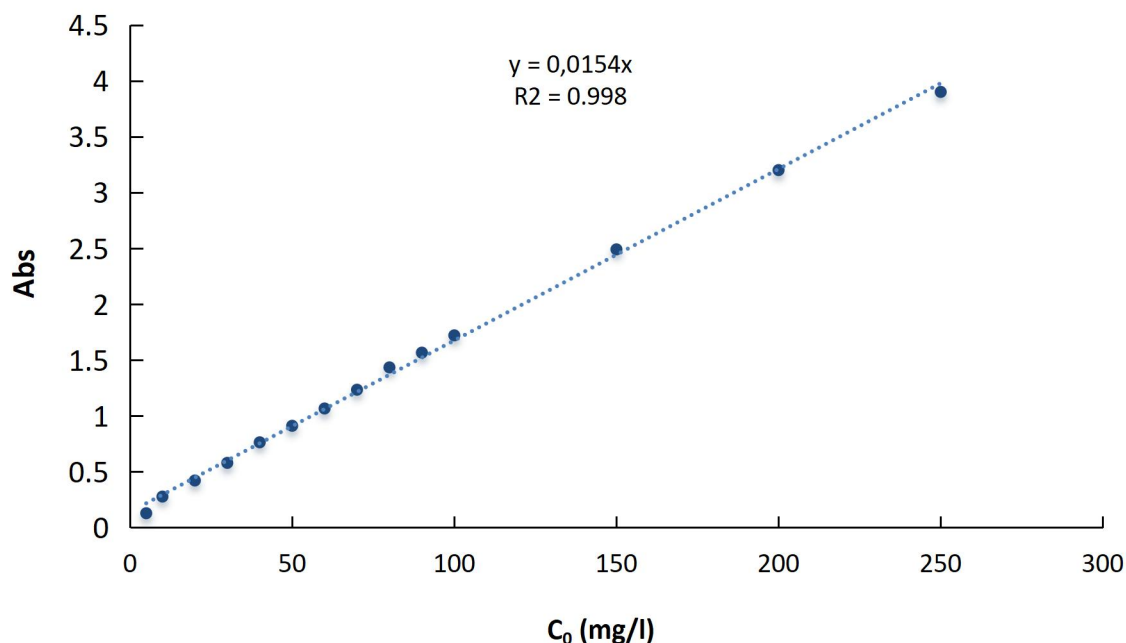


Figure IV.1: Courbe d'étalonnage.

II. Caractérisation physico-chimiques et structurales :

II.1 Spectroscopie Infra Rouge:

Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) des TPAL est présenté dans La **FigureIV.2**. Il présente une large bande dans la région de 3000-3500cm⁻¹ qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH). La bande à 2910 cm⁻¹ caractérise généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques (vibration d'élongation de la cellulose et hémicellulose). La bande apparaissant sur le spectre des TPAL à 1728 cm⁻¹ a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate (COO⁻), cétones, aldéhydes ou lactones. Le pic à 1050 cm⁻¹ est dû aux vibrations de valence C-O/ C-C. ce spectre confirme davantage avec l'analyse chimique des oxydes de surface, l'état de surface fonctionnalisé du matériau étudié.

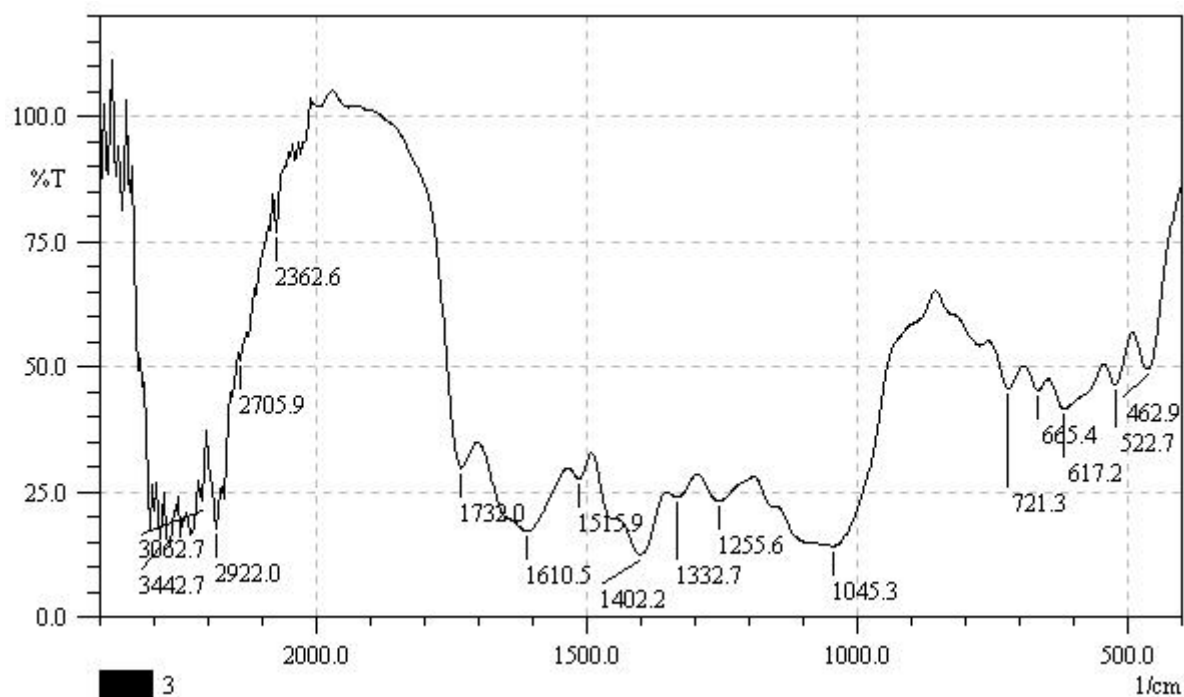


Figure IV.2 : Spectre IRTF des TPAL après lavage.

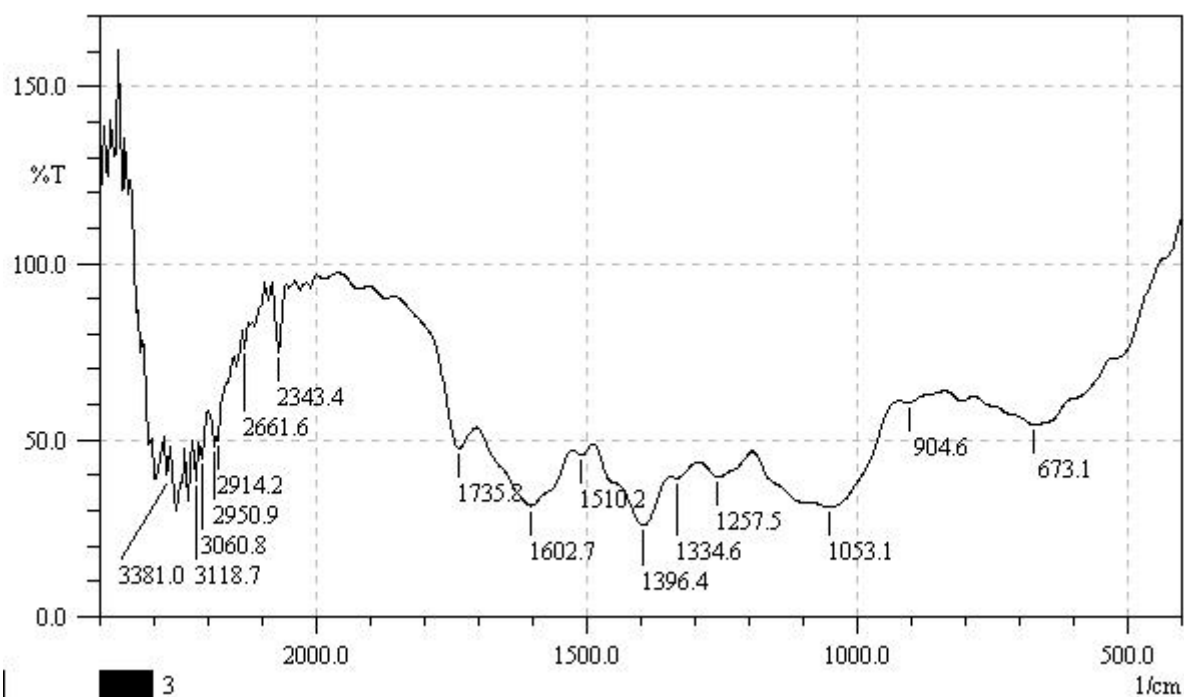


Figure IV.3 : Spectre IRTF des TPAL avant lavage.

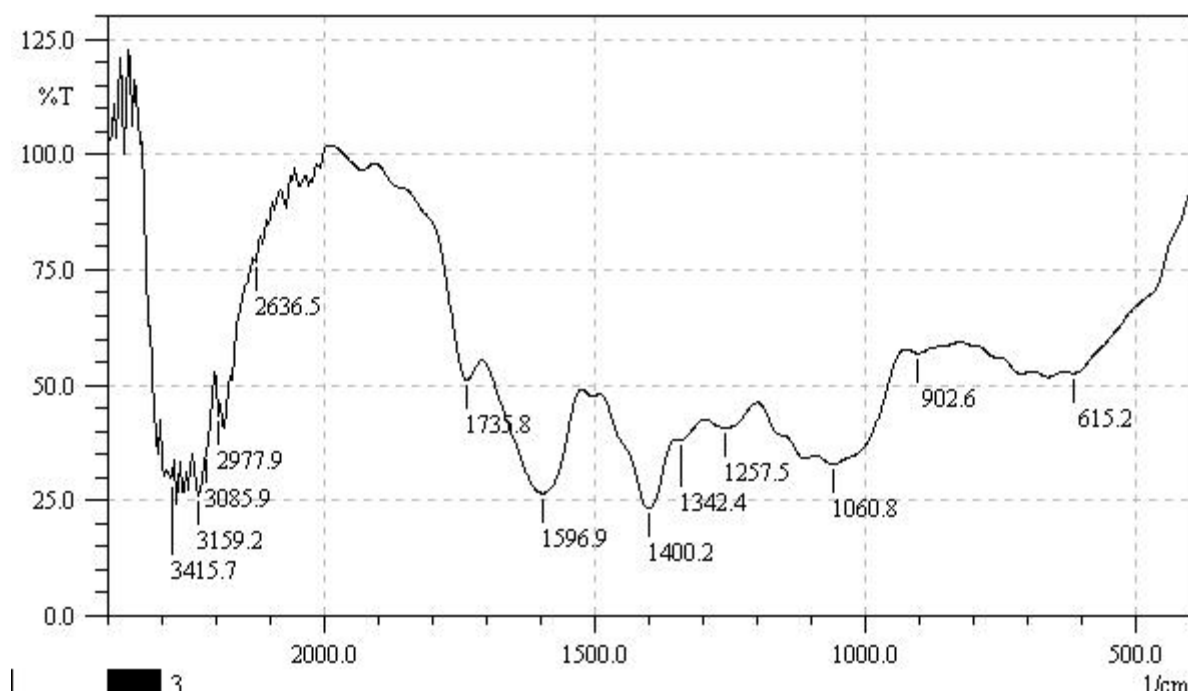


Figure IV.4: Spectre IR de TPAL avant lavage et adsorption de phénol

✓ Interprétation:

Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) des TPAL est présenté dans les figures précédentes.

Le spectre de figure IV.3 présente une large bande dans la région de $3000\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH). La bande à $2914,2\text{ cm}^{-1}$ caractérise généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques (vibration d'élongation de la cellulose et hémicellulose). La bande apparaissant sur le spectre des TPAL à $1735,8\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate (COO^-), cétones, aldéhydes ou lactones. Le pic à $1053,1\text{ cm}^{-1}$ est dû aux vibrations de valence C-O/ C-C. ce spectre confirme davantage avec l'analyse chimique des oxydes de surface, l'état de surface fonctionnalisé du matériau étudié.

Le faible pic à $1602,7\text{ cm}^{-1}$ peut être attribué à l'eau adsorbée dans la cellulose cristalline. La bande de $1257,5\text{ cm}^{-1}$ représente l'élongation de C-O.

En comparant les figure IV.2 et 3 on observe une diminution remarquable d'intensité de bande de $3000\text{ à }3500\text{ cm}^{-1}$ ce qui signifie l'effet de lavage sur la diminution des groupements OH.

II.2 Étude de l'influence de quelques paramètres de l'adsorption sur le phénol:

II.2.1 Tiges de Palmiers:

II.2.1.1 Effet de concentration initiale:

Nous avons représenté sur les tableau(IV.2 et 3) et la figure (IV.5) l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration du phénol pour le adsorbant.

✓ après lavage:

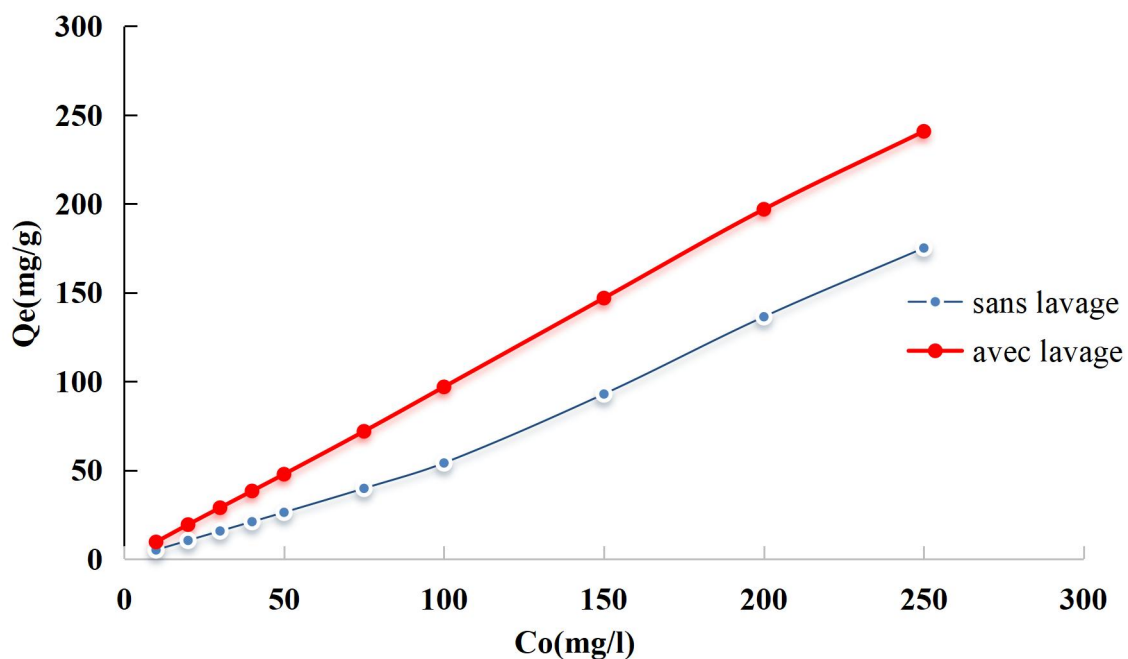
Tableau IV.2 : Valeurs de la quantité adsorbée à différentes concentrations initiales (après lavage).

$C_0(\text{mg/l})$	10	20	30	40	50	75	100	150	200	250
$Q_e(\text{mg/g})$	5,08	10,45	15,76	21,01	26,27	39,75	54,06	92,88	136,38	175,08

✓ avant lavage :

Tableau IV.3 : Valeurs de la quantité adsorbée à différentes concentrations initiales (avant lavage).

$C_0(\text{mg/l})$	10	20	30	40	50	75	100	150	200	250
$Q_e(\text{mg/g})$	9,6	19,37	28,87	38,3	47,74	71,89	96,89	146,9	196,9	246,78



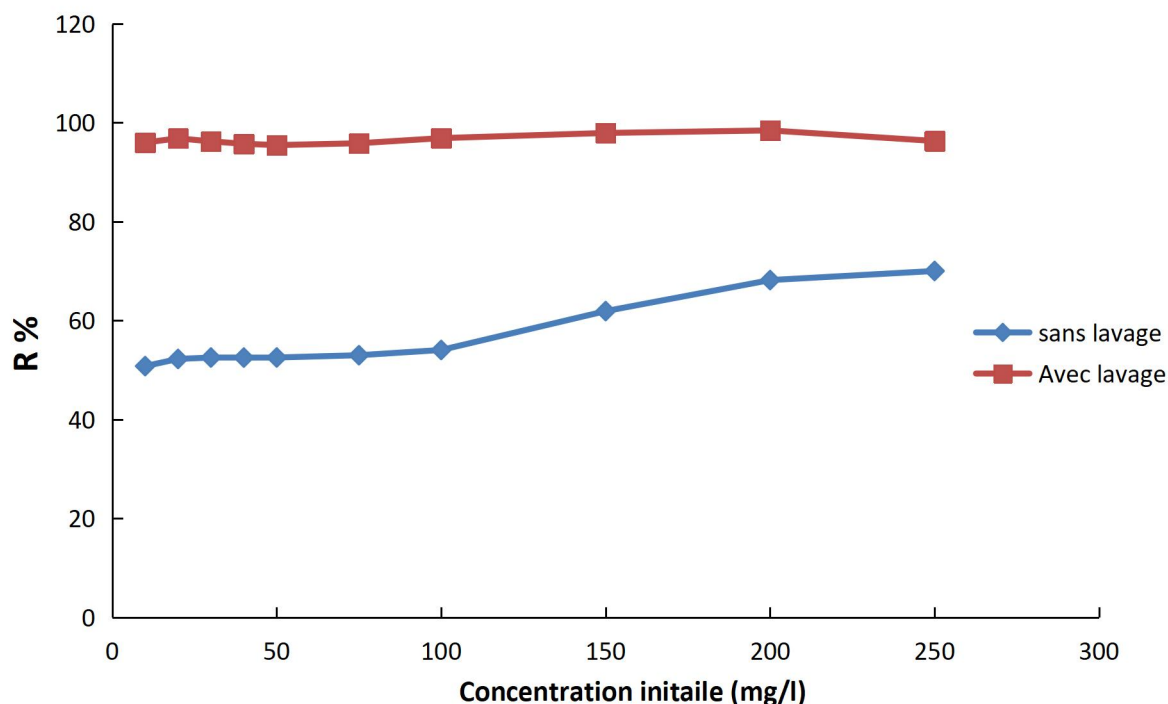


Figure IV.5: Variation de quantité adsorbée et rendement en fonction de concentration initiale (avant et après lavage).

✓ Interprétation:

Les résultats montrent que la quantité de phénol adsorbée lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité adsorbée et le rendement d'élimination à cause de la disponibilité des sites actifs sur la surface du bioadsorbant utilisé ainsi qu'elle provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant. [1], meilleure quantité adsorbée pour le bioadsorbant après lavage et avant lavage pour une concentration du phénol optimale égale 200 mg/L avec un taux d'élimination égale 98.03%.

II.2.1.2 Effet du temps de contact:

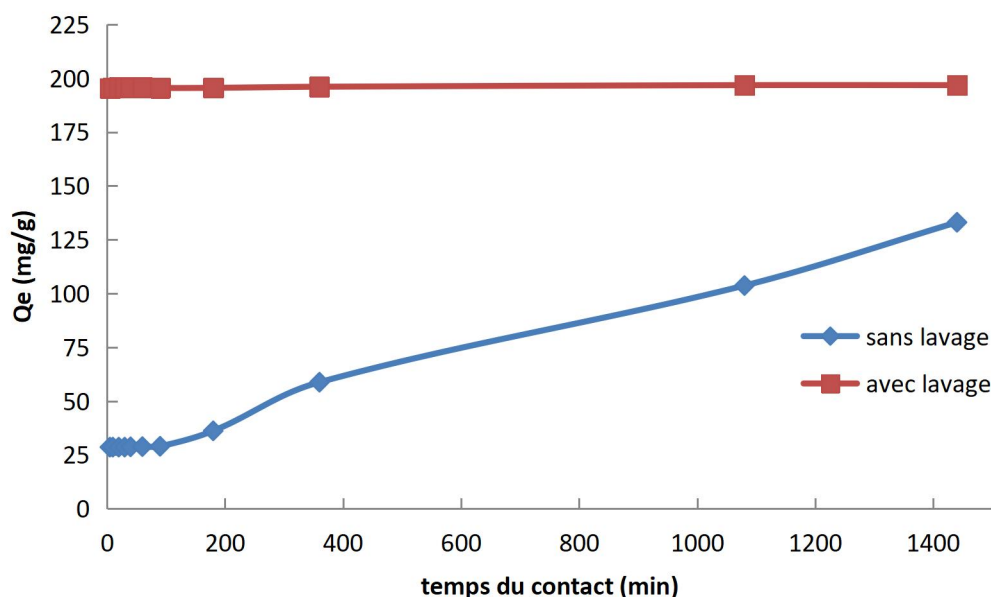
✓ après lavage:

Tableau IV.4 : Valeurs de la quantité adsorbée à différents temps de contact (après lavage).

Temps(min)	5	10	20	30	40	60	90	180	360	1080	1440
Qe(mg/g)	28.59	28.59	28,59	28,59	28.73	28,83	28,97	36,16	58.75	103.67	133,05

✓ **avant lavage :****Tableau IV.5 :** Valeurs de la quantité adsorbée à différents temps de contact (avant lavage).

Temps(min)	5	10	20	30	40	60	90	180	360	1080	1440
Qe(mg/g)	195.36	195.53	195.76	195.76	195.64	195.76	195.47	195.53	196.04	196.78	196.78

**Figure IV.6:** Variation de quantité adsorbée en fonction du temps de contact (Sans et avant lavage).✓ **Interprétation:**

D'après la courbe obtenue on constate que la cinétique d'adsorption du phénols peut être décomposée en deux phases :

- Pour le bioadsorbant après lavage : une première est presque stable, suivi d'une deuxième de rapidité faible.

Ce phénomène peut être expliqué par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, qui croît proportionnellement avec le temps de contact.

- Pour le bioadsorbant avant lavage une première est faible augmentation, suivi d'une deuxième stable. Ce phénomène peut être traduit par la formation d'un pallier de saturation de surface de notre bioadsorbant.

Les résultats obtenus tracés sous forme de courbe $Q_e = f(t)$ (**Figure IV.6**) montrent que l'équilibre atteint au bout de 20h à 24h de contact et la quantité adsorbée 133.05 mg/g et au bout de 18h d'une quantité adsorbée 196.78mg/g respectivement pour le bioadsorbant avant et après lavage.

II.2.1.3 Effet du pH:

✓ avant lavage:

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du phénol. Nous avons menés une série d'expériences à différents PH comprise entre 3 et 11, l'ajout d'HCl et /ou NaOH permet d'ajuster le PH [3] .

Tableau IV.6 : Valeurs de la quantité adsorbée à différents valeurs de pH.(avant lavage).

pH	3	5	7	9	11
Qe(mg/g)	193.3	192.73	196.9	193.36	191.54

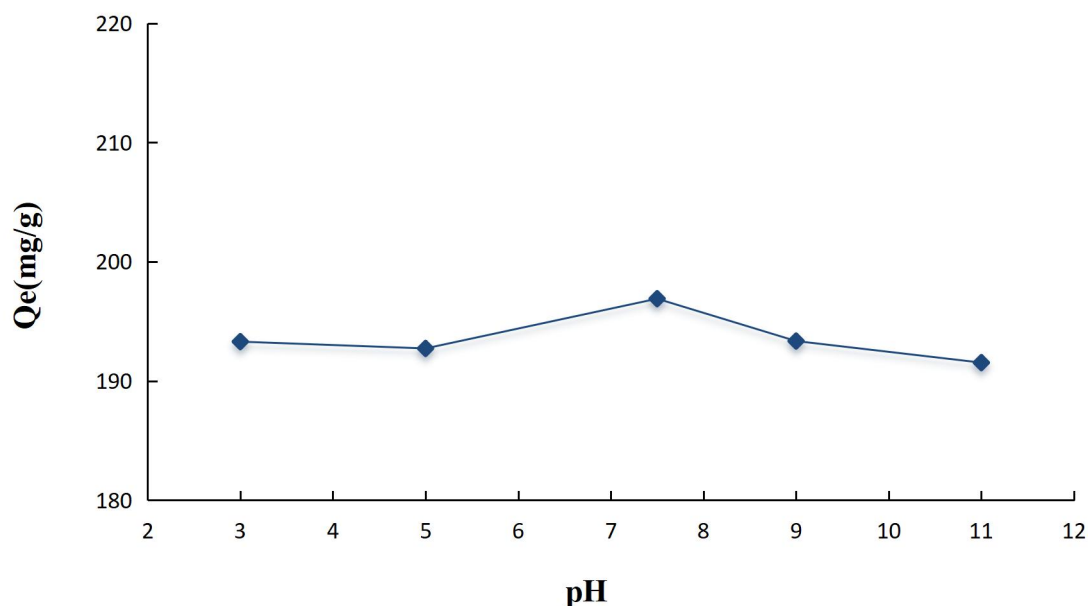


Figure IV.7: Variation de quantité adsorbée en fonction du pH(avant lavage).

✓ Interprétation:

Les résultats sont représentés sur la Figure (IV.7) montrent que la variation de la quantité adsorbée de phénol peu influencée par la variation du pH, car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Le pH =7,5 est le plus favorable pour l'adsorption du phénol sur les TPAL.

II.2.1.4 Effet du température:

✓ avant lavage:

Tableau IV.7 : Valeurs de la quantité adsorbée à différents température (avant lavage).

Temp(°C)	21°C	30°C	40°C	50°C
Qe(mg/g)	196.9	196.16	196.05	195.6

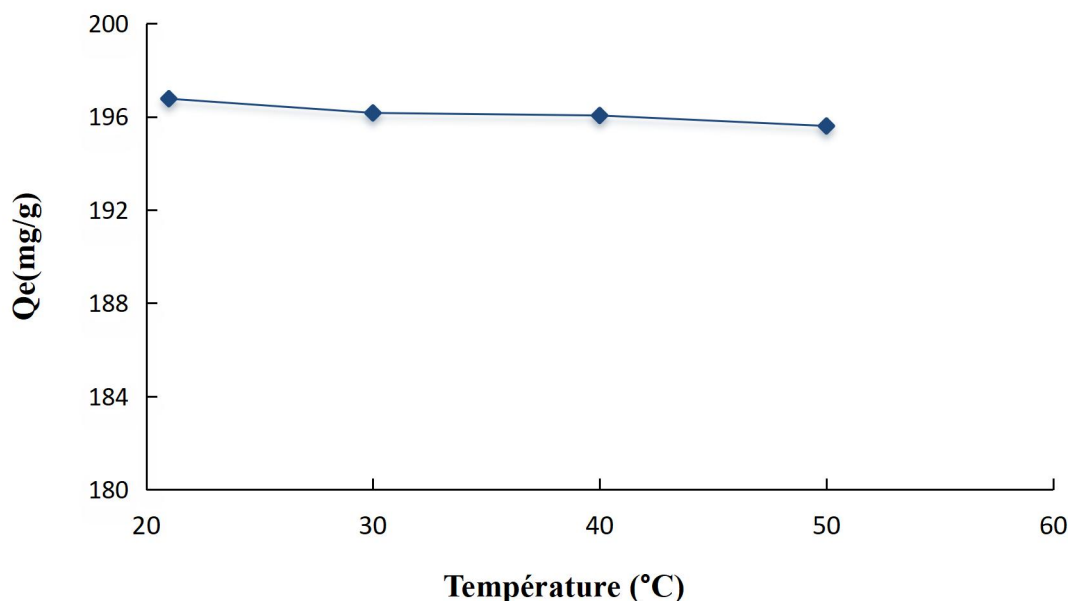


Figure IV.8: Variation de quantité adsorbée en fonction du température(avant lavage).

✓ **Interprétation:**

D'après la Figure (IV.8) qui représente l'influence de la variation de la température sur l'adsorption du phénol. Nous remarquons une baisse non significative de l'adsorption quand la température augmente de 21 à 50° C, On constate donc qu'il n'y a pas une grande différence entre les quantités maximales adsorbées à différentes températures. Cette faible diminution signifie essentiellement que la température n'a pas d'effet spectaculaire sur l'adsorption .^[2]

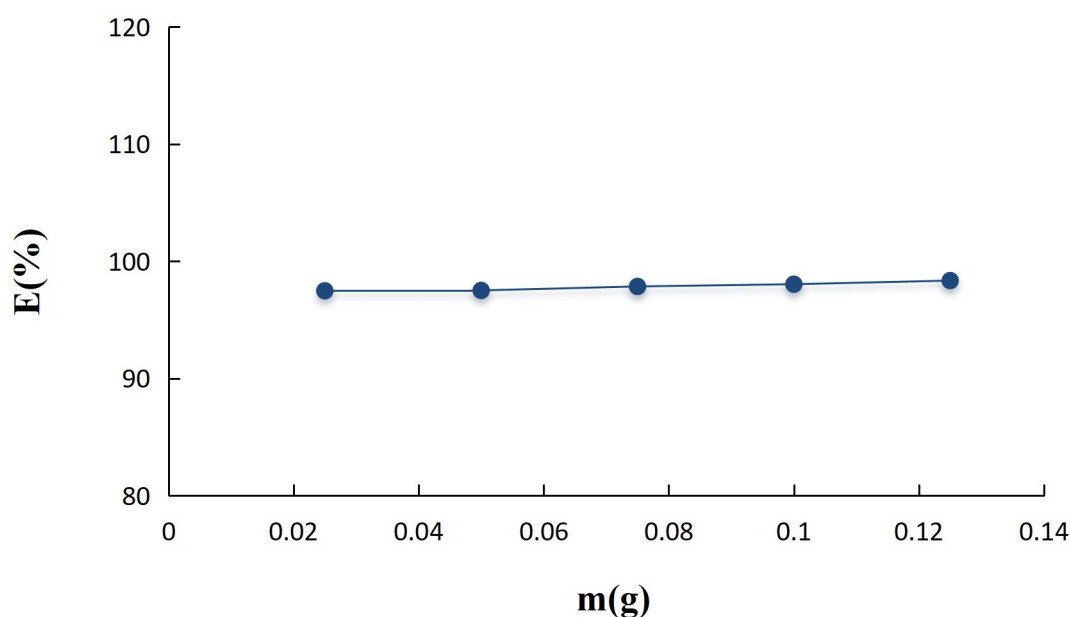
II.2.1.5 Effet de masse d'adsorbant:

L'effet de la masse de TP_{AL} sur l'adsorption du phénol à une concentration initiale 200mg/l a été étudié. Les masses d'adsorbant utilisées entre 0,025 à 0.125 g ont données des quantités adsorbées présentés dans le tableau suivant et la figure IV.9.

✓ avant lavage:

Tableau IV.8 : Valeurs de la quantité adsorbée à différents masses d'adsorbant (avant lavage).

Masse(g)	0.025	0.05	0.075	0.1	0.125
Qe(mg/g)	779.764	390.026	260.909	196.072	157.35
E(%)	97.47	97.5	97.84	98.03	98.34

**Figure IV.9:** Variation de taux d'adsorption en fonction du masse d'adsorbant (avant lavage).✓ **Interprétation:**

D'après la figure on peut observer que le taux d'adsorption augmente proportionnellement avec la masse jusqu'à une valeur optimale avoisinant les 98 % à 0.1 g. Au-delà de cette masse, un palier est obtenu avec une adsorption qui continue mais non significative, pouvant atteindre les 99 % pour une masse de 0.2 g de TP_{AL}.

Nous remarquons que la quantité adsorbée à l'équilibre est 196.07 mg/g qui correspond à 0.1 g.

III. Modélisation des isothermes:

Les résultats de l'adsorption du phénol sur les TP_{AL} sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich, Langmiur.

III.1 Mode d'adsorption de Langmiur:

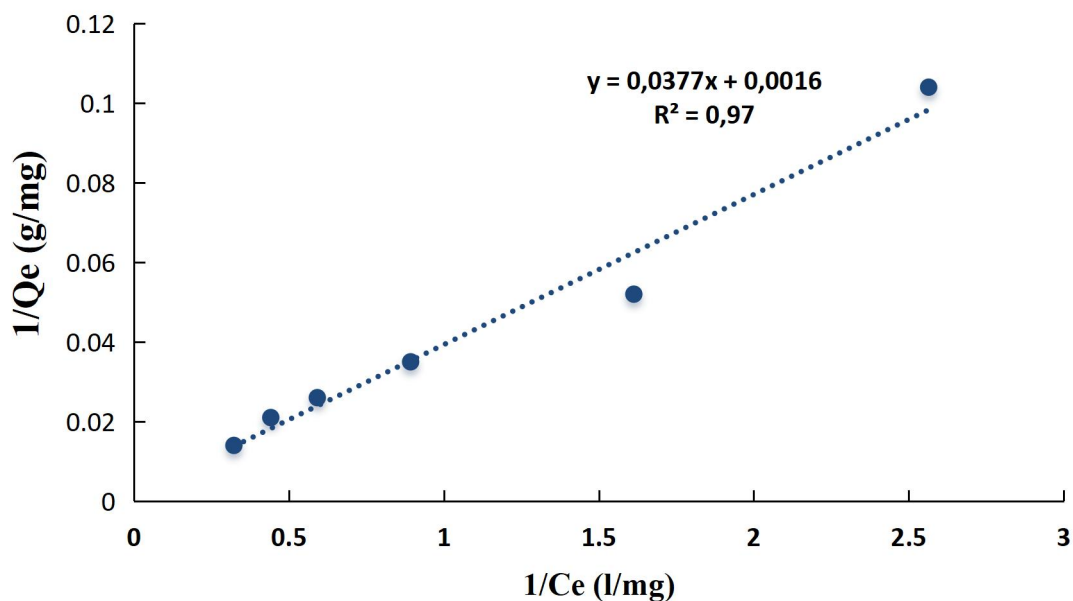


Figure IV.10: Application du modèle de Langmiur (Type I) pour l'adsorption du phénol sur les TP_{AL} (avant lavage).

III.2 Mode d'adsorption de Freundlich:

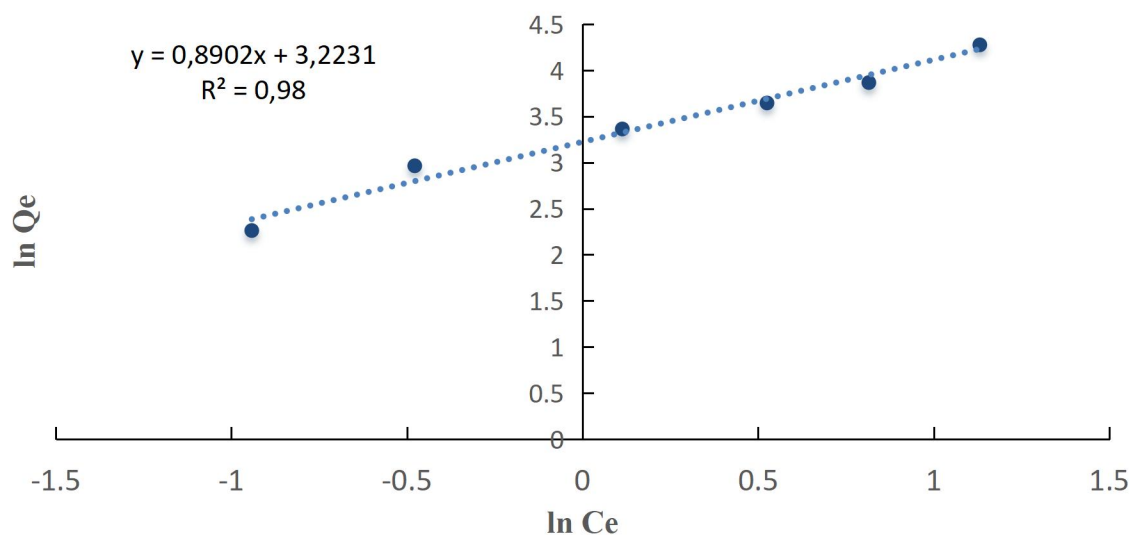


Figure IV.11: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur les TP_{AL} (avant lavage).

Tableau IV.9: Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption.

Modèle de Langmiur	$K_L(\text{L/mg})$	0.042
	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	625
	R^2	0.972
Modèle de freundlich	$K_F(\text{mg/g})$	25.106
	$1/n_F$	0.89
	n_F	1.123
	R^2	0.9782

✓ **Interprétation:**

À partir des résultats de modélisation des isothermes présentés dans le **Tableau IV.9** on observe que les modèles de Langmuir, Freundlich représentent bien les résultats d'adsorption du TP_{AL} , avec un coefficient de corrélation $R=0.972$ et $R=0,9782$ par ordre.

Dans l'ensemble nous constatons que les deux modèles décrit mieux nos résultats expérimentaux. La valeur n_F du modèle de Freundlich du TP_{AL} lavée est supérieures à l'unité ($n=1,123$), ceci montre que l'adsorption est favorable et physique.

IV. Modélisation de cinétique d'adsorption:

Afin d'examiner la cinétique d'adsorption de masse du phénol à la surface de TP_{AL} , deux modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de: pseudo premier ordre et pseudo-second ordre.

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures suivantes, et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont présentés dans le tableau IV.10.

IV.1 Le modèle de pseudo premier ordre(PPO):

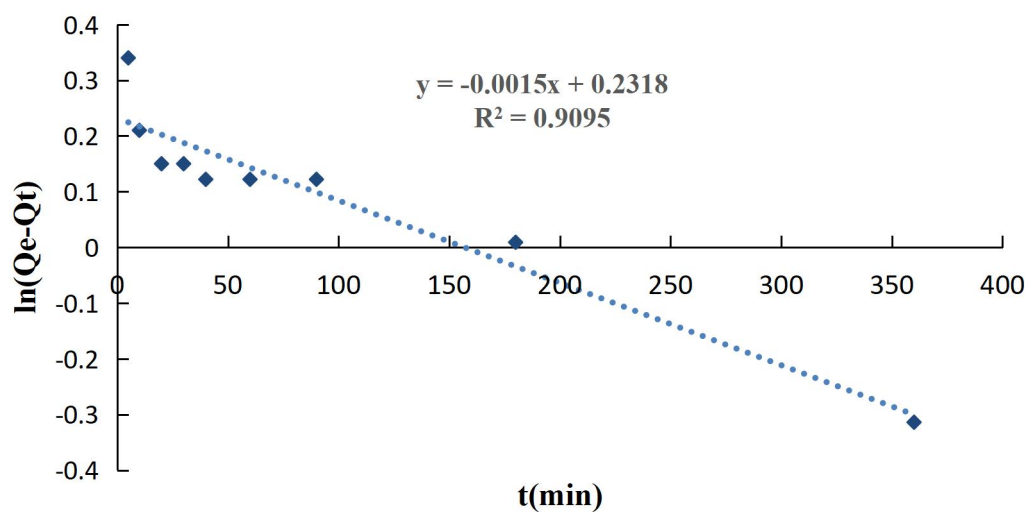


Figure IV.12: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur les TPAL par le modèle de pseudo premier Ordre (avant lavage).

IV.2 Le modèle de pseudo second ordre(PSO):

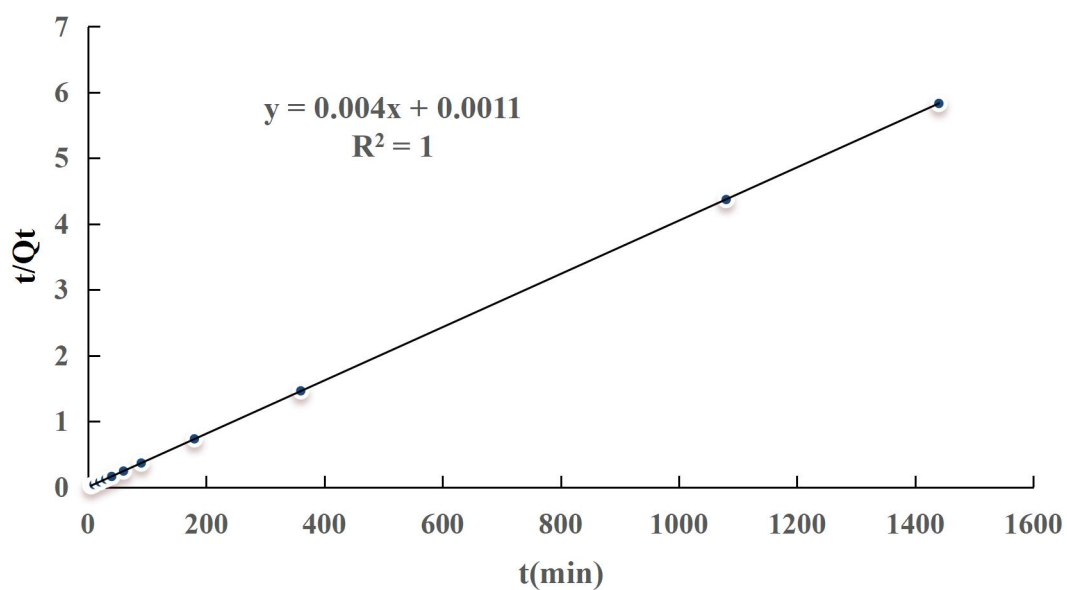


Figure IV.13: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur les TPAL par le modèle de pseudo second Ordre (avant lavage).

Tableau IV.10: Constantes des différentes modélisations des cinétiques d'adsorption.

Modèle de Pseudo premier ordre (PPO)	$K_1(\text{min}^{-1})$	0.0015
	$Q_e(\text{mg/g})$	1.26
	R^2	0.9095
Modèle de pseudo second ordre (PSO)	$K_2(\text{min}^{-1})$	0.0145
	$Q_e(\text{mg/g})$	250
	R^2	1

✓ **Interprétation:**

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption ^[4].

Selon les résultats de régression linéaire des deux modèles testés, et selon les coefficients de corrélation correspondants aux résultats expérimentaux du **Tableau IV.10**, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de détermination le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur $R^2=1$ dans le cas du TP_{AL} .

On peut déduire donc que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption de phénol sur le bioadsorbant.

V. Étude thermodynamique:

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide-liquide, ils ont été déterminés en utilisant les simulations de Langmuir-Freundlich^[5,6].

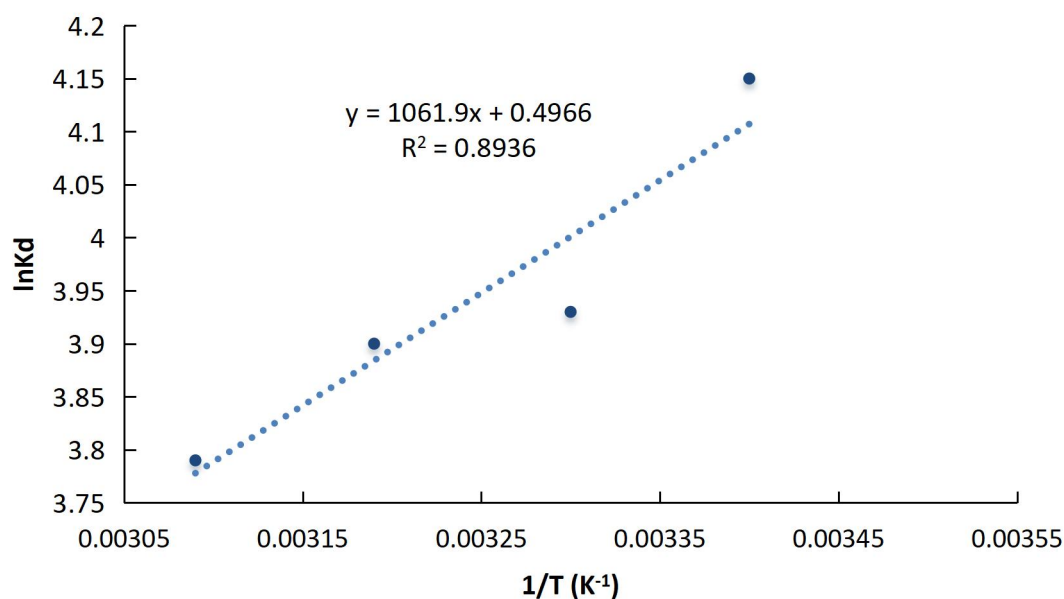


Figure IV.14: La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température.

Tableau IV.11: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol.

T-PAL	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol)
294K	-3,478	-8,828	4.128
303K	-3,447		
313K	-3,541		
323K	-3,577		

✓ **Interprétation:**

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le **Tableau (IV.11)** nous constatons que pour toutes les températures utilisées :

on observe des valeurs négatives de ΔG° pour les différentes températures expérimentées indiquant le caractère spontané du processus et la faisabilité d'adsorption, cette valeur négative décroît lorsque la température augmente ce qui provoque une augmentation de degré de spontanéité.

La valeurs négative de ΔH° , pour le matériaux étudié, indique la nature exothermique du processus. L'enthalpie standard est inférieure à 40 (kJ/mol), ce qui indique que l'adsorption est physique.

La valeur positive de ΔS° indique le désordre élevé dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption.

Conclusion

La caractérisation des TPAL a montré que le matériau pourrait être utilisé en adsorption en raison essentiellement de sa texture ligno-cellulosique et les fonctions superficielles tapissant sa surface. Les essais d'adsorption précédentes ont confirmé la possibilité d'employer ce bioadsorbant pour une application d'adsorption d'un produit pharmaceutique (phénol). A cet effet, différentes influences ont été testées pour l'optimisation de l'adsorption à savoir le pH et température du milieu, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale..etc.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes:

- L'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité adsorbée.
- L'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui est couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât.
- La cinétique d'adsorption sur les TPAL brutes est de pseudo second ordre.
- L'adsorption de phénol est équilibré au bout du 18h de contact adsorbants/adsorbât.
- L'efficacité d'adsorption de phénol diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.
- Les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que l'interaction TPAL avec le phénol, sont de nature physique en solution aqueuse et donc c'est une adsorption physique.

Liste des références

- [1] Hasnain Isa M, Lee Siewlang, Faridha A H, Asaari, A Hamidi, Aziz, Aza Ramli, N Jaya Paul, A Dhas. Dyes pigments 74 (2) , p446-453.2007.
- [2] Creangă Carmen Manole, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse doctorat. France: Université de Toulouse, 2007.
- [3] Tahani A, Karroua M, El Farissi M, Levitz P, Van Damme H, Bergaya F, Margulier L. Adsorption of phenol and chlorine derivatives PLICS and organo- PLICS. J chem phys 96, p 464-469, 1999.
- [4] Y. S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, Water Res 37, p2323-2330.2003.
- [5] Michaels. S. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange, engineering and process development, p44-48, 1952.
- [6] H, Guedidi Ben Slama, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse doctorat. Université de Grenoble.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle de la laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ce bioadsorbant issu de dechet agricole dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par le polluant organique toxique (phénol).

Pour justifier l'emploi de T-PAL en traitement des eaux, il a été testé brut en technique d'adsorption pour fixer du phénol qui est reconnus pour sa toxicité et les risques sanitaires souvent irréversibles.

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- La variation du pH des solutions a quasiment un effet non significatif sur la capacité d'adsorption de phénol par le matériau étudié.
- Variation de concentration initiale entraine une variation de la quantité adsorbée atteint les 133mg/g et 196mg/g avant et après lavage.
- L'étude cinétique obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 24h Avec untaux d'élimination ($R = 98 \%$) et ($R = 63\%$) respectivement pour bio-adsorbant avec et sans lavage.
- La masse de bio-adsorbant qui été prise en compte dans les études ultérieures est 100 mg.
- Les isothermes d'adsorption de phénol sur le matériau étudié montrent que l'élimination est en parfait accord avec le modèle de Langmuir et celui de Freundlich avec des valeurs des coefficients de régression supérieurs à 0,97.
- La quantité adsorbée (q_e) diminue légèrement (non significative) avec l'augmentation de la température.
- L'effet de la température sur l'élimination de phénol a montré que le phénomène d'élimination est exothermique ($\Delta H^0 < 0$) et de l'ordre ($-8,83 \text{ k J / mol}$) montrant que la fixation de phénol sur bio-adsorbant est de nature physique.

En conclusion le matériau préparé s'est avéré des excellents supports adsorbant. Il présente plusieurs avantages tels que l'abondance de la matière première de faible coût de la mise en œuvre des matériaux.