

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

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



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

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

Présenté par :

BERRIAH Bouchera et BOUCHENTOUF Ahlem

Thème :

**Elimination d'un produit pharmaceutique
par un bio-adsorbant**

Soutenu le 23/06/2024

Devant le jury :

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

Promotion : 2023-2024

Remerciements

Tout d'abord, nous exprimons notre gratitude envers notre dieu pour nous avoir accordé l'esprit et les ressources nécessaires pour atteindre ce stade de connaissance.

Une personne à qui nous voudrions le remercier chaleureusement Monsieur Abdelkader BENHELIMA, docteur à l'université Dr. TAHAR MOULAY de Saida, qui a assuré la direction et le suivi de ce travail tout au long de ce mémoire. Merci pour la confiance que vous nous avez attribuée, pour la qualité de votre encadrement, vos conseils, votre rigueur intellectuelle, et de votre compréhension.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à l'égard de Monsieur le professeur Mehdi ADJDIR de l'université Dr. TAHAR MOULAY de Saida, de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury. Nous vous remercions pour votre modestie, vous nous avez montré la signification morale de notre profession. Nos vifs remerciements s'adressent également à Monsieur le docteur Brahim GUEZZEN de l'université Dr. TAHAR MOULAY de Saida pour l'honneur qu'il nous a fait de juger ce modeste travail. Nous voudrions lui témoigner ici toute notre reconnaissance. Nous tenons à remercier également Monsieur le professeur Nouredine GHALI de l'université Dr. TAHAR MOULAY de Saida, pour l'honneur qu'il nous a fait d'être part de ce jury pour examiner ce modeste travail.

Que toutes les personnes qui nous ont enseignés soient reconnaissantes pour la formation qu'elle nous a donnée pendant ces années de spécialisation. Que le responsable du département de génie des procédés et les techniciens de ce même département soient sincèrement reconnaissants d'avoir instauré un cadre technique propice à la réalisation de notre recherche.

À l'ensemble de la famille Génie des procédés, notre sincère gratitude.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma très chère mère et A mon cher père

Qui ne cessent de me soutenir dans

Tous les domaines de la vie particulièrement mes études

Je vous dis mille fois merci.

A mes sœurs

A mes frères

A tous mes amis (es)

Liste des tableaux

Tableau I.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	05
Tableau I.2 : Propriétés de Charbon actif.....	10
Tableau II.1: Propriétés physicochimiques du phénol	23
Tableau III.1 : Variétés de datte et leur localisation	34
Tableau III.2 : Composition biochimique des noyaux des dattes	35
Tableau IV.1. Propriétés de Phénol.....	42
Tableau V.1 : Paramètres d'adsorption des modèles issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol de Langmuir et Freundlich après sur CA-Noyaux....	63
Tableau V.2 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.....	65
Tableau V.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux..	67

Liste des Figures

Fig. I.1 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un grain.....	06
Fig. I.2 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	08
Fig. II.1 : Conséquence des produits pharmaceutiques sur la nature.....	15
Fig. II.2 : Structure de Phénol.....	21
Fig. II.3: Effet oxydant de l'air sur le phénol.....	24
Fig. II.4: Stabilité de résonance de l'ion phénolate.....	24
Fig. III.1: Distribution géographique du palmier dattier dans le monde	29
Fig. III.2 : Distribution géographique du palmier dattier en Algérie	30
Fig. III.3 : Figuration du palmier dattier	31
Fig. III.4 : Schéma d'une palme	32
Fig. III.5 : Inflorescences et fleurs du palmier dattier	32
Fig. III.6 : Le fruit de datte et le noyau	33
Fig. III.7 : Les principaux pays producteurs de dattes en quantité moyenne (2009-2013)....	33
Fig. IV.1 : Matériaux précurseurs de biosorbant (ND).....	39
Fig. IV.2 : Poudre de noyaux de dattes après lavage, séchage et broyage	40
Fig. IV.3 : Barbotine récupéré.....	40
Fig. IV.4 : Charbon actif	41
Fig. IV.5 : Phénol.....	42
Fig. V.1 : Point de charge nulle (pH_{PZC}) de biosorbant	50
Fig. V.2 : Spectre IR de noyaux des dettes brutes (A) et phénol (B).....	52
Fig. V.3 : Diagramme de diffraction de rayon X de Charbon Actif (Noyaux des dettes).....	52
Fig. V.4 : Détermination de la longueur d'onde du phénol	53
Fig. V.5 : Courbe d'étalonnage du phénol	54
Fig. V.6 : Cinétique d'adsorption pour $m=10\text{mg}$ d'adsorbant	55
Fig. V.7 : Effet de la masse sur l'adsorption du phénol	56
Fig. V.8 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de phénol	57
Fig. V.9 : Effet de la concentration sur la quantité adsorbée de phénol.....	58
Fig. V.10 : Effet de la température sur la quantité adsorbée et son efficacité sur le procédé..	58
Fig. V.11 : Isotherme d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.....	59
Fig. V.12 : Linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.....	61
Fig. V.13 : Linéarisation selon le modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.....	62
Fig. V.14 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre du phénol sur CA-Noyaux.....	64
Fig. V.15 : Cinétique d'adsorption de pseudo second ordre du phénol sur CA-Noyaux.....	65
Fig. V.16 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.....	67
Fig. V.17 : Taux de désorption de CA-Noyaux par différents solvants.....	68

Liste des abréviations

Q_e :	Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)
Q_m :	Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g)
K_F :	Constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption
C_e :	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption
q_e :	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_t :	Quantité adsorbée à l'instant <i>t</i> (mg/g)
K₁ :	Constante de vitesse de Lagergren.
K₂ :	Constante de vitesse du modèle cinétique du 2 ^{ème} ordre (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
C₀ :	Concentration initiale de phénol à <i>t</i> = 0. (mg/L)
V :	Volume (L)
M :	masse (g)
R% :	Rendement
pH :	Potentiel hydrogène
UV :	Ultra violet
λ :	Longueur d'onde (nm).
Abs :	Absorbance
HCl :	acide chlorhydrique
NaOH :	Hydroxyde de sodium.
T :	Température.
X_p :	Le rapport de l'imprégnation
K, n :	Constantes de Freundlich qui dépend respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.
K_d :	La constante d'équilibre
ΔG° :	Variation d'enthalpie libre standard (Joule/mole).
ΔH° :	Variation d'enthalpie libre standard (Joule/mole).
ΔS° :	Variation d'entropie standard (Joule/mole K).
CA :	Charbon actif

Résumé :

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

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

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

L'application des modèles de cinétique en batch a montré que le modèle du pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux les cinétiques d'adsorption du phénol sur le biosorbant. La modélisation des isothermes a également révélé que le modèle de Langmuir décrive d'une manière satisfaisante le processus d'adsorption.

En outre, le CA des noyaux des dattes a été utilisé avec succès pour l'adsorption du phénol, un polluant organique. En effet, il a permis l'adsorption de 64% des contaminants. Le CA des noyaux des dattes pourrait alors être considéré comme un agent hautement efficace pour le traitement de l'eau.

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

Abstract :

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

The sample after activation by chemical treatment with phosphoric acid followed by calcination was found to be better for the elimination of phenol than before its activation. After activation, the material (biosorbent) was characterized with X-ray diffraction analysis. This material was also effective in terms of adsorption percentage, and it required low processing without significant cost because it is a readily available biomaterial.

The application of batch kinetics models showed that the pseudo-second order model is that best which describes the adsorption kinetics of phenol on the biosorbent. Isotherm modeling also revealed that the Langmuir model describes the adsorption process satisfactorily.

Furthermore, CA from date stones has been successfully used for the adsorption of phenol, an organic pollutant. In fact, it allowed the adsorption of 64% of contaminants. The CA of date stones could then be considered a highly effective agent for water treatment.

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

ملخص :

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

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

وكانت هذه المادة فعالة أيضاً من حيث نسبة الامتصاص، وتتطلب معالجة منخفضة دون تكلفة كبيرة لأنها مادة حيوية متاحة بسهولة. أظهر تطبيق نماذج حركية الدفعة أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة هو الأفضل الذي يصف حركية الامتزاز للفينول على المادة الماصة الحيوية. كشفت نمذجة الأيسوثرم أيضاً أن نموذج لانجميور يصف عملية الامتزاز بشكل احسن. علاوة على ذلك، تم استخدام الكربون المنشط من نوى التمر بنجاح لامتصاص الفينول، وهو ملوث عضوي. في الواقع، سمح بامتصاص 64% من الملوثات. يمكن بعد ذلك اعتبار الكربون المنشط من نوى التمر عاملاً فعالاً للغاية لمعالجة المياه.

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

Sommaire

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

I. Généralité sur le phénomène d'adsorption et charbon actif

I.1. Généralité sur le phénomène d'adsorption

I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Historique	03
I.1.3. Définition d'adsorption	03
I.1.4. Différents types d'adsorption	04
I.1.4.1. L'adsorption physique	04
I.1.4.2. L'adsorption chimique	04
I.1.5. Mécanisme d'adsorption	05
I.1.6. Facteurs affectant les paramètres d'adsorption	06
I.1.6.1. Caractéristiques des adsorbants	06
I.1.6.2. Caractéristiques de l'adsorbat	06
I.1.6.3. Caractéristiques physico-chimiques de milieu	07
I.1.7. Isothermes d'adsorption	07
I.1.7.1. Différents types d'isothermes et modélisation	08
I.1.8. Domaine d'application d'adsorption	09
I.1.9. Régénération des adsorbants	09
I.1.9.1. Augmentation de la température.....	09
I.1.9.2. Abaissement de la pression totale.....	10
I.1.9.3. Abaissement des concentrations à température et à pression totale constantes	10

I.2. Le charbon actif

I.2.1. Définition.....	10
I.2.2. Propriétés du charbon actif en détail.....	10
I.2.3. Préparation des charbons actifs.....	11
I.2.3.1. Matières premières	11
I.2.3.2. Origine végétale	11
I.2.3.3. Origine animale	11
I.2.3.4. Origine minérale.....	11
I.2.4. Utilisations.....	11
I.2.4.1. Filtration.....	11
I.2.4.2. Chimie.....	11
I.2.4.3. Industrie.....	12

Références bibliographiques.....	13
----------------------------------	----

II. Généralité sur la pollution par les produits pharmaceutiques et les phénols

II.1. La pollution par les produits pharmaceutiques

II.1.1. Introduction.....	15
II.1.2. Classification des médicaments.....	15
II.1.3. Origine des composés pharmaceutiques.....	16
II.1.3.1. Les rejets d'hôpitaux.....	16
II.1.3.2. L'usage vétérinaire.....	17

II.1.4. Devenir des résidus de médicaments dans l'environnement.....	17
II.1.5. Données de toxicité.....	18
II.1.5.1. Toxicité aiguë	19
II.1.5.2. Toxicité chronique.....	19
II.1.6. Les antibiotiques.....	20

II.2. Généralités sur les phénols

II.2.1. Introduction.....	21
II.2.2. État d'art sur les phénols.....	21
II.2.2.1. Historique.....	21
II.2.2.2. Définition.....	21
II.2.2.3. Les composés phénoliques.....	22
II.2.2.4. Classification des phénols.....	22
II.2.2.4.1. Les phénols simples.....	22
II.2.2.4.2. Les polyphénols.....	22
II.2.2.5. Principales utilisations du phénol.....	22
II.2.2.6. Propriétés du phénol.....	23
II.2.2.6.1. Propriétés physicochimiques.....	23
II.2.2.6.2. Propriétés oxydantes.....	23
II.2.2.6.3. Propriétés acido-basiques.....	24
II.2.2.7. Pollutions par les dérivés phénoliques.....	24
Références bibliographiques.....	26

III. Généralités sur le palmier dattier

III.1. Introduction.....	28
III.2. Historique	28
III.3. Origine.....	28
III.4. Classification.....	28
III.5. Répartition géographique.....	29
III.5.1. Dans le monde.....	29
III.5.2. Dans l'Algérie.....	29
III.6. Description de palmier dattier.....	30
III. La Morphologie des organes du palmier dattier.....	31
III.7.1. Les racines, ou systèmes radiculaires.....	31
III.7.2. Système végétatif.....	31
III.7.2.1. Le stipe (Tronc) et la couronne.....	31
III.7.2.2. Les feuilles.....	32
III.7.3. L'appareil reproducteur.....	32
III.7.3.1. Les spathes ou inflorescences.....	32
III.7.3.2. Les fleurs.....	32
III.7.4. Le fruit.....	33
III.8. Les dattes	33
III.8.1. Définition.....	33
III.8.2. Production de dattes.....	33
III.8.3. Variétés de dattes et leur localisation.....	34
III.8.4. Classement des dattes.....	34
III.9. Noyau de datte.....	34
III.9.1. Définition.....	34

III.9.2. Composition biochimique de noyau de datte.....	34
Références bibliographiques.....	36

IV. Matériels et méthodes

IV.1. Introduction	39
IV.2. Préparation du biosorbant	39
IV.3. Préparation de charbon actif	40
IV.3.1. Activation chimique.....	40
IV.3.1. Activation physique	40
IV.4. Choix de polluants.....	41
IV.5. Quantification du Phénol par spectroscopie Ultra Violet (UV) -Visible	42
IV.5.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ max	42
IV.5.2. Tracé de la courbe d'étalonnage.....	43
IV.6. Détermination du pH de charge nulle (pHpzc).....	43
IV.7. Essais d'adsorption en système statique (batch).....	43
IV.7.1. La capacité d'adsorption.....	43
IV.7.2. Le rendement d'adsorption du phénol.....	44
IV.7.3. Influence de la masse du biosorbant.....	44
IV.7.4. Influence du pH de la solution.....	45
IV.7.5. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption.....	45
IV.7.6. Influence de la concentration initiale de Phénol.....	45
IV.7.7. Effet de la température.....	45
IV.8. Essais de désorption.....	46
IV.9. Caractérisation des échantillons.....	46
IV.9.1. Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	47
IV.9.2. Analyse par la Micro fluorescence à rayons X.....	47
IV.9.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	47
Références bibliographiques.....	48

V. Résultats et discussions

V.1. Introduction	50
V.2. Caractérisation Spectroscopique de biosorbant.....	50
V.2.1 Détermination des points isoélectriques (pHpzc).....	50
V.2.2. Spectroscopie d'absorption IR.....	51
V.2.3. Analyse par diffraction de rayon X (DRX).....	52
V.3. Etude de l'adsorption de phénol en système batch.....	53
V.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale λ max.....	53
V.3.2. Courbe d'étalonnage.....	53
V.3.3. Effet du temps de contact.....	54
V.3.4. Effet de la masse d'adsorbant.....	55
V.3.5. Effet de pH initial.....	56
V.3.6. Effet de la concentration initial de phénol.....	57
V.3.7. Effet de la température.....	58
V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption de phénol.....	59
V.4.1. Modèle de Langmuir.....	60
V.4.2. Modèle de Freundlich.....	61
V.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol.....	63
V.5.1. Modèle Pseudo-premier ordre.....	64

V.5.2. Modèle Pseudo -second ordre.....	64
V.6. Paramètres thermodynamiques.....	66
V.7. Régénération.....	68
Références bibliographique.....	70
Conclusion générale.....	74

Introducción general

Introduction

L'eau est l'élément le plus précieux dans la vie. Bien que l'eau soit abondamment disponible sur notre planète, les ressources en eau de qualité restent rares et faibles en raison des déversements d'eau usée domestique, industrielle et agricole à cause de plusieurs polluants.

De moment où la pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure, elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. En effet, il existe une multitude de polluants chimiques, organiques, minéraux ou bactériologiques présents dans ces rejets, avec des teneurs et des formes variées. Parmi ces derniers, il existe les résidus médicamenteux qui sont parmi les polluants d'eau les plus préoccupants. On les retrouve dans tous les compartiments de l'eau, y compris dans les eaux potables, avec des concentrations variant de quelques ng/l à des centaines de µg/l. Bien que les concentrations de ces éléments soient faibles, plusieurs chercheurs ont signalé leurs conséquences néfastes sur la faune et la flore aquatiques.

Effectivement, on sait que le phénol est composant des résidus médicamenteux largement employé dans plusieurs domaines. Sa toxicité remarquablement élevée à inciter les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser sa concentration dans l'eau afin de réduire ses impacts sur l'homme et l'environnement. Ce sont des composés organiques aromatiques de grand intérêt environnemental et sont souvent issus de divers procédés de fabrication tels que les produits pharmaceutiques, les raffineries de pétrole, usines de coke, et les plantes de résine phénolique.

De ce fait, il est important de mettre l'accent sur la nécessité de mise en œuvre des traitements adéquats pour réduire ce type de pollution. Cependant, l'adsorption est l'une des méthodes de séparation qui se retrouve dans divers secteurs (épuration, dépollution, etc.). On reconnaît que l'adsorption par les charbons actifs commerciaux est une méthode plus efficace pour éliminer les produits pharmaceutiques polluants. Au cours des dernières années, les biosorbants ont été développés comme de nouveaux adsorbants pour préserver l'environnement. Ils sont ombreux, plus abordables et favorisent une élimination efficace des produits pharmaceutiques polluants. Pour cela, les recherches se sont donc orientées vers des procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts. A ce regard, différentes études ont été menées sur la mise en valeur des noyaux de dattes en tant que biosorbants, complément alimentaire pour le bétail, préparation d'acide citrique, etc.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la préparation d'un charbon actif à partir des déchets agricoles (noyaux de dattes), provenant de sud Algérien pour en le faisant servir comme un adsorbeur (élimination) de phénols.

En conséquence, cette étude a deux objectifs aussi importants l'un que l'autre, dans une démarche de recherche applicable au traitement des eaux usées en utilisant les matériaux naturels valorisés localement et issus de l'activité agricole. Le premier objectif, d'ordre environnemental et économique, il s'agit de valoriser les déchets agro-alimentaires (noyaux de dattes) qui sont produits sur une grande échelle en Algérie. Le deuxième objectif, c'est d'étudier le potentiel d'utilisation de matériaux naturels (noyaux de dattes) pour le traitement des rejets pharmaceutiques.

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

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

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

Chapitre I :
Généralité sur le
phénomène
d'adsorption et
charbon actif

SOMMAIRE

I.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Historique	03
I.1.3. Définition d'adsorption	03
I.1.4. Différents types d'adsorption	04
I.1.4.1. L'adsorption physique	04
I.1.4.2. L'adsorption chimique	04
I.1.5. Mécanisme d'adsorption	05
I.1.6. Facteurs affectant les paramètres d'adsorption	06
I.1.6.1. Caractéristiques des adsorbants	06
I.1.6.2. Caractéristiques de l'adsorbat	06
I.1.6.3. Caractéristiques physico-chimiques de milieu	07
I.1.7. Isothermes d'adsorption	07
I.1.7.1. Différents types d'isothermes et modélisation	08
I.1.8. Domaine d'application d'adsorption	09
I.1.9. Régénération des adsorbants	09
I.1.9.1. Augmentation de la température.....	09
I.1.9.2. Abaissement de la pression totale.....	10
I.1.9.3. Abaissement des concentrations à température et à pression totale constantes	10

I.2. Le charbon actif

I.2.1. Définition.....	10
I.2.2. Propriétés du charbon actif en détail.....	10
I.2.3. Préparation des charbons actifs.....	11
I.2.3.1. Matières premières	11
I.2.3.2. Origine végétale	11
I.2.3.3. Origine animale	11
I.2.3.4. Origine minérale.....	11
I.2.4. Utilisations.....	11
I.2.4.1. Filtration.....	11
I.2.4.2. Chimie.....	11

I.2.4.3. Industrie.....	12
Références bibliographiques.....	13

I.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.1.1. Introduction

Le phénomène physico-chimique d'adsorption se manifeste principalement par une variation de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il s'agit d'un phénomène superficiel, à différencier l'absorption, qui se produit en profondeur. En fonction de la nature des deux phases contiguës, il existe cinq types d'interfaces :

- ❖ Gaz/liquide,
- ❖ Gaz/solide,
- ❖ Liquide/liquide,
- ❖ Liquide/solide,
- ❖ Solide/solide.

Pour chacun de ces types d'interfaces, il est possible de distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles forment des mélanges. Les phénomènes d'adsorption impliquent les interfaces entre les liquides et les solides, c'est-à-dire l'adsorption des liquides, qu'ils soient purs ou en mélange, par les solides, généralement considérés comme des phases pures.

On peut définir l'adsorption par un solide comme le processus physique de fixation de molécules à la surface du solide grâce à des forces d'interaction faibles [1]. La molécule qui s'adsorbe est appelée « adsorbat » et le solide sur lequel s'adsorbe la molécule est appelé « adsorbant ». La désorption est le phénomène inverse par lequel les molécules se séparent [2].

I.1.2. Historique

Les processus d'adsorption ont été décrits pour la première fois dans les liquides par Lowitz en 1785. Quelques années plus tard, une première utilisation industrielle a été effectuée dans une raffinerie de canne à sucre afin de décolorer les sirops. En 1860, on a utilisé du charbon de bois pour faire disparaître le goût et les odeurs des eaux. Au début du 20^{ème} siècle, les méthodes d'adsorption sont élaborées en utilisant les avancées scientifiques. Pendant la Première Guerre mondiale, on a démontré les capacités de purification par le charbon actif dans diverses applications [3].

I.1.3. Définition d'adsorption

Différents auteurs ont proposé différentes définitions, les plus courantes sont :

- ❖ L'adsorption est un processus physico-chimique qui se manifeste par une altération de la composition. Différence entre deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide). Les couples (adsorbât / adsorbant) seront donc abordés.

- ❖ Les molécules d'une phase gazeuse ou liquide se fixent sur la surface d'un solide, ce qui est appelé adsorption par un solide.
- ❖ On peut également définir l'adsorption comme une opération physique qui sépare les mélanges et les processus où une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle est concentrée à l'interphase [3].



L'adsorption est un processus de surface qui consiste à fixer des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) sur une surface solide (adsorbant) grâce à différentes interactions physiques et/ou chimiques [4].



En général, on définit l'adsorption comme un processus qui se traduit par une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [5].

L

E

I.1.4. Différents types d'adsorption

Il y a deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [6] :

I.1.4.1. L'adsorption physique

Implique des interactions très faibles entre des molécules telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces liées aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et a peu de particularités. Les conditions de diffusion limitent généralement la vitesse et la rapidité de l'adsorption physique.

On peut évaluer la puissance des interactions impliquées en utilisant l'énergie d'adsorption, qui varie entre 5 et 40 kJ.mol^{-1} et qu'est considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [6].

I.1.4.2. L'adsorption chimique

Est principalement instable et lente. Très particulière, elle se caractérise par une variation significative de l'énergie d'activation. La formation des liaisons chimiques est due à une modification profonde de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de l'adsorption chimique. L'adsorption a une énergie supérieure à 80 kJ.mol^{-1} , ce qui rend la désorption complexe [6].

Alors que l'adsorption physique peut être réalisée en monocouche ou en multicouches, l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de

valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De façon générale, l'adsorption est un processus exothermique qui se produit lorsque la chaleur diminue, ce qui peut entraîner un échauffement du matériau [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
Températures du Processus	Processus Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température 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 la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.1.5. Mécanisme d'adsorption

Lors de l'adsorption des substances sur des solides, un transfert de masse de molécules se produit de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant (Figure I.1), de sorte que : autrement dit, ce processus se produit en plusieurs étapes au sein des particules adsorbantes [8].

1. Transfert de masse externe (diffusion externe), correspondant au transfert de soluté de la solution vers la surface externe de la particule.
2. Transfert de masse interne au sein du pore (diffusion interne), se produisant dans le fluide remplissant le pore. En effet, les molécules se propagent à travers les pores depuis la surface de la particule vers son centre.
3. Diffusion en surface : Pour certains adsorbants, la diffusion des molécules adsorbées le long de la surface des pores à l'échelle des particules adsorbantes peut également contribuer [9].

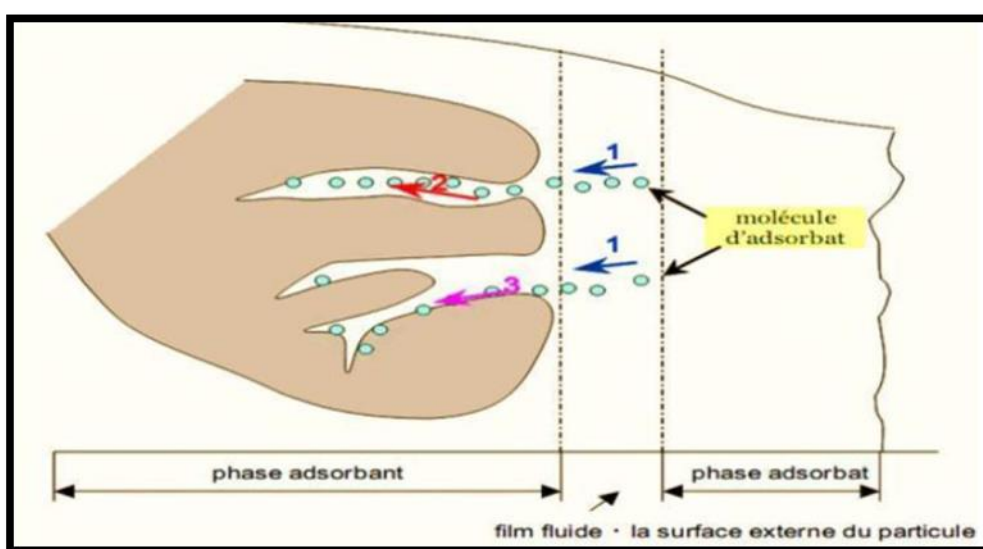


Fig. I.1 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un grain [8].

I.1.6. Facteurs affectant les paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs, les principaux facteurs sont [9] :

I.1.6.1. Caractéristiques des adsorbants

- ❖ **Volume poreux** en fonctions de surface.
- ❖ **Polarité** : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides non polaires adsorbent préférentiellement les corps non polaires.
- ❖ **L'affinité** pour le substrat augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbat.
- ❖ **L'adsorption** est plus intense pour les objets qui ont une affinité relativement plus forte pour le soluté que pour le solvant [10,11].
- ❖ **Surface spécifique** : Elle représente la surface accessible par rapport à l'unité de poids de l'adsorbant [12]. Elle est liée à la taille des particules et à la porosité de l'adsorbant. Une grande surface spécifique permet d'obtenir une meilleure adsorption [12].

I.1.6.2. Caractéristiques d'adsorbat

- ❖ **Polarité** : un liquide plus polaire sera plus sensible à un solvant ou à un adsorbant plus polaire. Il est nécessaire que l'adsorbant et l'adsorbat aient une polarité voisine. La masse moléculaire de l'adsorbat augmente en affinité pour les substrats. Plus l'adsorbant est fin, plus l'adsorption est élevée [13].
- ❖ Lors de son adsorption, la **solubilité** d'un adsorbat est cruciale. Plus la solubilité sera élevée, plus l'adsorption sera faible. Les capacités d'adsorption n'ont pas été observées dans l'ordre inverse des solubilités [14].
- ❖ Les **particules** dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, ce qui leur donne une meilleure chance d'être absorbées [14].

I.1.6.3. Caractéristiques physico-chimiques de milieu

- ❖ **La température** : en fonction du matériau adsorbant et de la nature des molécules adsorbées, l'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique [13].
- ❖ **L'agitation** : elle peut affecter la répartition moléculaire du soluté dans la solution. L'homogénéisation de la suspension est efficace et pour atteindre rapidement l'équilibre [13].
- ❖ **Le pH** : il joue un rôle essentiel dans toute recherche d'adsorption car il peut affecter à la fois la composition d'adsorbant et d'adsorbat et le processus d'adsorption [13].

I.1.7. Isothermes d'adsorption

Les volumes adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat - adsorbant sont généralement définies par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_{eq}). Pour chaque point d'une isotherme, on obtient la formule suivante [15] :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mg/L).

C_0 : concentration initiale du substrat (mg/L) à $t=0$.

V : volume de solution introduit au départ (L).

m : masse d'adsorbant (g).

I.1.7.1. Différents types d'isothermes et modélisation

Différentes méthodes permettent de différencier les isothermes d'équilibre d'adsorption. Pour l'adsorption de molécules en phase gazeuse, l'IUPAC a identifié cinq types d'isothermes, tandis que Giles et Smith (1974) [8] en ont identifié quatre pour l'adsorption de molécules en phase liquide (Figure I.2).

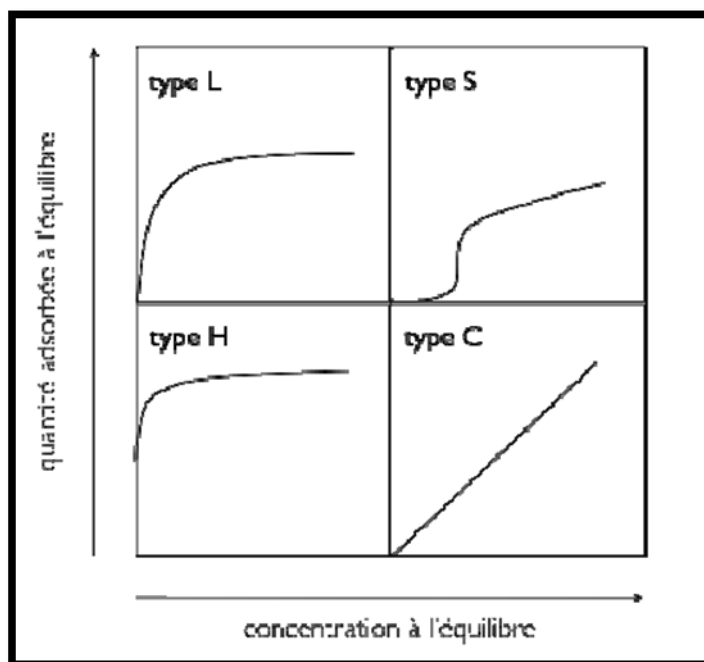


Fig. I.2 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption.

- **Le type S** : représente une adsorption verticale de molécules polaires monofonctionnelles sur un adsorbant polaire. Dans cette situation, le solvant s'oppose au soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.
- **Le type L** : également appelé Langmuir normal, désigne l'adsorption à plat de molécules aux deux fonctions. Dans cette situation, le solvant adsorbe peu et le soluté se couche en monocouche sur le solide.
- **Le type H** : commence non pas à zéro, mais à une valeur positive, ce qui témoigne d'une affinité élevée fréquemment observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela implique qu'à des concentrations basses, l'adsorption est complète.
- **La ligne droite du type C** : indique qu'il existe une continuité entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

On retrouve principalement les isothermes de type L et H. Souvent, elles sont influencées par les modèles de Langmuir et Freundlich [9].

I.1.8. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption trouve de nombreuses applications en raison de ses trois caractéristiques distinctives par rapport aux autres méthodes de séparation, à savoir [16] :

- ❖ La rétention des particules très petites, telles que les colloïdes,
- ❖ La rétention des composants à concentration très faible, tels que les impuretés ou les molécules et les ions métalliques, peut entraîner des couleurs, des odeurs ou des saveurs désagréables dans les produits, voire une toxicité.
- ❖ La sélectivité d'adsorbant standard avec une compatibilité à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :
 1. Le séchage, la décontamination et la désodorisation des gaz ;
 2. Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
 3. Le raffinage des produits pétroliers ;
 4. La catalyse de contact ;
 5. La récupération de solvants volatils et d'alcool dans les processus de maturation ;
 6. La décoloration des liquides ;
 7. La chromatographie phase gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné);
 8. Dessiccation des gaz et des produits organiques industriels.

I.1.9. Régénération des adsorbants

La régénération se réfère au processus qui suit l'adsorption pour éliminer et récupérer les polluants présents sur l'adsorbant. Trois méthodes de régénération de base sont employées dans les procédés d'adsorption [17] :

I.1.9.1. Augmentation de la température

Ce processus est effectué par pyrolyse ou par combustion des matières organiques absorbées. Afin d'éviter l'inflammation des adsorbants, ils sont chauffés à environ 800°C dans une atmosphère contrôlée. Il s'agit d'une méthode de régénération la plus largement utilisée, notamment pour la régénération des charbons actifs. Cependant, elle présente certains inconvénients : elle est assez coûteuse et entraîne une perte d'environ 7 à 10 % de masse, comme c'est le cas pour le charbon, par exemple [17].

I.1.9.2. Abaissement de la pression totale

Il constitue le fondement des méthodes de séparation par réduction de la pression. Il s'agit d'une méthode qui ne s'applique qu'aux systèmes gazeux [17].

I.1.9.3. Abaissement des concentrations à température et à pression totale constantes

Effectue l'utilisation d'un fluide résorbant inerte pour déplacer les impuretés qui ont été préalablement adsorbées. Il constitue le fondement des méthodes de séparation par chromatographie et des méthodes de lit mobile simulé. Dans la réalité, on utilise souvent une combinaison de plusieurs techniques de régénération dans un processus d'adsorption [17].

I.2. le charbon actif

I.2.1. Définition

Un matériau carboné poreux, le charbon actif, a été activé pour augmenter sa porosité et donc son capacité d'adsorption. On obtient cela en chauffant une matière carbonée d'origine végétale après avoir subi un processus thermique appelé activation. La capacité d'adsorption des charbons actifs est élevée et ils sont employés dans la filtration de liquides tels que l'eau. Il se présente sous forme de poudre, de grains ou de bloc. Il est employé dans le domaine du traitement des eaux afin d'éliminer les saveurs, les odeurs et de nombreuses substances indésirables qui seront capturées par les pores du charbon actif [18].

I.2.2. Propriétés du charbon actif en détail

Les principales propriétés de charbon actif [19] sont résumées dans le tableau :

Tableau I.2 : Propriétés de Charbon actif.

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grains	Poudre
Surface spécifique m ² /g	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0,55 à 1,05 mm	95 % < 150 µm (10 µm)
Coefficient d'uniformité	1,6 à 1,8	
Masse volumique	0,2 à 0,6	0,5 à 0,6
Masse volumique des particules	1,4 à 1,55	1,4 à 1,5
Indice d'iode Adsorption Petites molécules	600 à 1100 mg/l	600 à 1100 mg/g
Indice mélasse	Adsorption grosses molécules	

I.2.3. Préparation des charbons actifs

I.2.3.1. Matières premières

L'identification et le choix de la matière première sont essentiels pour la fabrication du charbon actif. Il existe de nombreux matériaux contenant du carbone d'origine végétale ou minérale qui peuvent être utilisés pour obtenir les matières premières [20].

I.2.3.2. Origine végétale

Il y a une grande variété de produits végétaux qui peuvent participer à la production de charbons actifs et sous diverses formes : Par exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre, coques d'arachide, déchets agricoles non utilisables. Enveloppes de céréales telles que le blé et le riz. Arbre en copeaux ou en sciure de bois, comme le bouleau, le chêne, l'eucalyptus, le lignite. Pour notre recherche, nous avons utilisé des tiges de dattes [20].

I.2.3.3. Origine animale

La plupart des charbons actifs sont fabriqués. Élaborer des ossements d'animaux, mais également. Être issu de leur sang ou de leur corps [20].

I.2.3.4. Origine minérale

La plupart des charbons actifs proviennent de matériaux combustibles tels que le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe [20].

I.2.4. Utilisations

Le charbon actif est largement utilisé [21] en :

I.2.4.1. Filtration [21].

- ❖ Filtres à air contaminés, notamment dans les décharges.
- ❖ Purification de l'eau potable : Un certain nombre de charbons actifs.
- ❖ Produits biologiques, tels que les pesticides. Ces applications représentent 20 % du marché mondial ;
- ❖ Couverture de gaz.
- ❖ Extracteurs de cigarettes.
- ❖ Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (ex. hotte de cuisine) ;
- ❖ Séparation des contaminants organiques (notamment agents chimiothérapeutiques).

I.2.4.2. Chimie

- ❖ Décoloration de l'eau : eau potable et autres liquides comestibles (bière, boissons gazeuses, air, etc.).

- ❖ Catalyseurs chlorés (chlore : Cl_2 ; acide hypochloreux : HClO ; Hypochlorite dans le corps : ClO^-) est réduit en chlorure (Cl^-) par traitement catalytique aux usines de traitement de l'eau;
- ❖ Enlever les taches des vins blancs comme le champagne à base de pinot noir (raisins).
- ❖ Jus noir et blanc) : Les substances contenues dans les pellicules de raisin qui peuvent colorer le jus, sont le charbon actif est chimiquement adsorbé pour éviter la corrosion sans fer ferrique dans l'alcool;
- ❖ Décoloration du sucre ;
- ❖ Extrait de café : eau ajoutée ;
- ❖ Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou dérivés du charbon) ;
- ❖ Prise en charge des métaux catalyseurs hyper-splits (par exemple : le platine ou le nickel sur charbon actif) ;
- ❖ Élimination des hydrocarbures [21].

I.2.4.3. Industrie

Extraction de l'or des minerais en utilisant la fixation sur le charbon actif. Stockage de l'hydrogène à l'aide de nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon. Utilisation de balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs, pratique devenue de moins en moins courante [22].

Références bibliographiques

- [1]. Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [2]. Lansari Imane ; « adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane ». Mémoire de master. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM. (2016-2017).
- [3]. Daoud T. Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [4]. Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 2013.
- [5]. Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [6]. Brouk Alaa eddine ; « Etude de l'adsorption du cuivre et cadmium sur une algue marine et sur le charbon actif ». Mémoire de maste. Université 8 Mai 1945 Guelma. (Juillet 2021).
- [7]. Gharbi Hanane kheira 2. Guentrah Khadidja ; « isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile » mémoire de master. Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem. (2020- 2021).
- [8]. Debabeche linda ; « L'adsorption des substances humiques par charbon activé préparé à partir des coquilles des noyaux d'abricots de N'gaous » Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra. Le (dimanche 7 juillet 2019).
- [9]. Saifi Fatma Zohra • Naimi houria ; « Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des métaux lourds sur des Zéolites Na-Y » Mémoire de master. Université Kasdi Merbah Ouargla. (06/07/2019).
- [10]. Degremont. Memoto Technique de l'eau Lavoisier et documentation. Degermot suez : 1989.
- [11]. Chittour C.E. Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2^{ème} Edition : Office des publications universitaires, 2004, p 415.
- [12]. Sato T., Ruch R. «Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption »; Marcel Dekker ; Surfactant Science Series. New York ; 1980 ; Volume 32 ; Chapitre I.
- [13]. Mahuzier G., Hamon M., Prognon P., Ferrier D. Chimie Analytique : Tome 2 : « Méthodes de séparation »; Elsevier/Masson ; 3^{ème} édition ; 1999.

- [14]. Lourghi L. Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de magister, 2014.
- [15]. krou N.J. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse génie des procédés et de l'environnement. toulouse : université de toulouse, 2010.
- [16]. Oubagha N. Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.
- [17]. SUN L.M, Meunier F. Adsorption : Aspects théoriques : Technique de l'ingénieur, Paris : Technique de l'ingénieur, 2003.
- [18]. Anonyme. Consulté en 2024. [https://uae.fr/glossaire/charbon actif/# : ~:text=Un%20charbon%20actif%20est%20 un, un%20traitement%20thermique%20appel%C3%A9%20activation.](https://uae.fr/glossaire/charbon%20actif/#~:text=Un%20charbon%20actif%20est%20un,%20un%20traitement%20thermique%20appel%C3%A9%20activation.)
- [19]. Anonyme. traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur charbon actif. site internet. 2006. .
- [20]. Zaiter souad ; « préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet de nature végétale en vue l'élimination des nitrates » mémoire de master. université Blida 1. (2016-2017).
- [21]. Anonyme. Charbon actif. Site internet. 2013. Site internet. 2006.
- [22]. N sedira ; « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon Actif issu de noyaux de dattes » mémoire de master. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2012-2013).

Chapitre II :
Généralité sur la
pollution par les
produits
pharmaceutique
et les phénols

SOMMAIRE

II.1. La pollution par les produits pharmaceutiques

II.1.1. Introduction.....	15
II.1.2. Classification des médicaments.....	15
II.1.3. Origine des composés pharmaceutiques.....	16
II.1.3.1. Les rejets d'hôpitaux.....	16
II.1.3.2. L'usage vétérinaire.....	17
II.1.4. Devenir des résidus de médicaments dans l'environnement.....	17
II.1.5. Données de toxicité.....	18
II.1.5.1. Toxicité aiguë	19
II.1.5.2. Toxicité chronique.....	19
II.1.6. Les antibiotiques.....	20

II.2. Généralités sur les phénols

II.2.1. Introduction.....	21
II.2.2. État d'art sur les phénols.....	21
II.2.2.1. Historique.....	21
II.2.2.2. Définition.....	21
II.2.2.3. Les composés phénoliques.....	22
II.2.2.4. Classification des phénols.....	22
II.2.2.4.1. Les phénols simples.....	22
II.2.2.4.2. Les polyphénols.....	22
II.2.2.5. Principales utilisations du phénol.....	22
II.2.2.6. Propriétés du phénol.....	23
II.2.2.6.1. Propriétés physicochimiques.....	23
II.2.2.6.2. Propriétés oxydantes.....	23
II.2.2.6.3. Propriétés acido-basiques.....	24
II.2.2.7. Pollutions par les dérivés phénoliques.....	24
Références bibliographiques.....	26

II.1. La pollution par les produits pharmaceutiques

II.1.1. Introduction

Après utilisation, les médicaments sont excrétés par l'organisme sous forme naturelle ou leurs métabolites et peuvent pénétrer dans le système aquatique par différentes voies (Figure II.1). Cependant, les eaux usées urbaines constituent la principale source de pollution environnementale à usage pharmaceutique humain. Les eaux usées des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique ainsi que les lixiviats des décharges sont également des sources importantes. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations d'épuration mais elles persistent toujours dans les rivières, les lacs et encore plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. La propagation de boues d'épuration contaminées peut également entraîner une contamination des sols et des eaux de surface par ruissellement.

Les risques environnementaux ne sont pas nécessairement liés à la quantité de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et à leurs activités biologiques critiques (forte toxicité, effets potentiels sur des fonctions biologiques majeures telles que la reproduction).



Fig. II.1 : Conséquence des produits pharmaceutiques sur la nature

II.1.2. Classification des médicaments

Pour faciliter leurs applications thérapeutiques, les médicaments sont classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. La norme de classification est [1] :

1. Mode d'action,
2. Origine,
3. Propriétés chimiques,
4. Mode d'action,

5. Champ d'action,

Les médicaments peuvent également être classés selon leurs catégories thérapeutiques comme suit [1] :

- A. Analgésiques (pour combattre la douleur) ;
- B. Antibiotiques (médicaments antibactériens ayant une activité bactériostatique et/ou bactéricide) ;
- C. Antidépresseurs (traiter la dépression) ;
- D. Médicaments anti-inflammatoires (combattent l'inflammation).

II.1.3. Origine des composés pharmaceutiques

Il existe actuellement environ 4 000 médicaments. Ils font partie de notre quotidien. Une fois consommés (à usage vétérinaire ou humain), ces composés pharmaceutiques finissent par pénétrer dans l'écosystème naturel par différentes voies [2] :

- 1. Excrétion directe par les humains et les animaux via les eaux usées (plus ou moins traitées) ;
- 2. Les eaux de ruissellement des champs résultant de l'épandage de fumiers d'élevage ou de boues municipales plus ou moins stables ;
- 3. Les eaux usées industrielles ;
- 4. Transfert des eaux de surface gravement polluées vers les eaux souterraines par infiltration ;
- 5. Lixiviat des décharges municipales ;

Ces rejets sont principalement traités dans des stations d'épuration, et les eaux usées traitées se retrouvent dans les eaux de surface du milieu naturel. Les boues issues de ces traitements ou les lisiers issus de l'élevage peuvent être stockés (parfois pour incinération) ou épandus sur le sol. Des phénomènes de ruissellement vont alors entraîner un reflux des composés pharmaceutiques vers le milieu aquatique, notamment les eaux de surface, mais aussi indirectement vers les eaux souterraines. Il est important d'identifier quantitativement et qualitativement les principales sources de contamination et les principales voies par lesquelles ces composés pharmaceutiques pénètrent dans l'environnement.

II.1.3.1. Les rejets d'hôpitaux

Les composés issus des hôpitaux ont diverses propriétés. Par ailleurs, des composés plus spécifiques et des usages plus restreints, tels que les agents antinéoplasiques, certains agents antiviraux, les aides au diagnostic comme les produits de contraste pour l'IRM

(imagerie par résonance magnétique), les produits de contraste radiographiques, la désinfection.

Le nombre de sorties s'avère assez élevé, surtout par rapport au nombre de personnes soignées à l'hôpital. Les systèmes hospitaliers libèrent par exemple certains antibiotiques, comme les fluoro-quinolones, en grande quantité, ce qui peut présenter des risques spécifiques. Toutefois, ces eaux usées hospitalières doivent subir un traitement préalable dans des stations d'épuration intenes avant d'entrer dans le réseau et les stations de la ville.

II.1.3.2. L'usage vétérinaire

L'usage des médicaments se développe plus rapidement dans le domaine de la médecine vétérinaire qu'en médecine humaine. Les nouvelles techniques d'élevage intensif favorisent diverses infections chez les animaux, conduisant à l'usage abusif de divers médicaments dans tous les types d'élevages (pisciculture, aviculture), ovins et bovins : antifongiques, antiparasitaires, antibiotiques.).

En effet, il a été observé que l'ajout de petites quantités d'antibiotiques à l'alimentation d'un animal en croissance favorise une prise de poids importante. Cet apport peut éliminer une partie de la flore intestinale ; cela réduit encore leur dépense énergétique (et donc leur consommation alimentaire).

II.1.4. Devenir des résidus de médicaments dans l'environnement

L'étude du comportement et du devenir des drogues dans l'environnement, ainsi que la compréhension des mécanismes qui les sous-tendent, restent des domaines de connaissances limités. Cependant, il faut développer [3] :

- Les données sur la dégradation des médicaments dans l'environnement qui sont très limitées. Puisque la mesure des substances pharmaceutiques et la mise en œuvre de tests systématiques de dégradation semblent difficiles à réaliser, comme pour d'autres classes de contaminants, le développement de modèles prédictifs adaptés constitue une piste à explorer ;
- Etude d'absorption de médicaments dans les matières en suspension et les sédiments, où le développement de modèles est une alternative à la mesure systématique.

Par conséquent, d'autres approches d'analyse du système peuvent être envisagées, telles que l'utilisation de traceurs chimiques spécifiques de contamination médicamenteuse ou l'utilisation de modèles pour estimer les concentrations dans l'environnement [4].

Dans le cas des produits pharmaceutiques à usage humain, il est relativement facile d'estimer les concentrations attendues dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées et les eaux de surface sur la base de modèles simples et de données appropriées. Par ailleurs, le devenir des résidus pharmaceutiques dans les milieux aquatiques et terrestres (eaux usées de STEP, sols, eaux souterraines, eaux de surface et sédiments) nécessite de connaître les caractéristiques physico-chimiques et environnementales de ces substances actives afin de comprendre leur comportement dans les différentes régions [4].

Selon des études récentes disponibles dans la littérature, les conclusions suivantes peuvent être tirées concernant l'élimination des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration :

1. Les taux d'élimination varient considérablement selon le type de produit ; ils varient de 0 à 99 % ;
2. Le type de processus de purification a un impact significatif sur l'élimination des produits pharmaceutiques.
3. Les conditions de fonctionnement, telles que le temps pluvieux, la température, le type de ventilation, le type de traitement tertiaire et l'infiltration, modifient considérablement l'effet du traitement [5].

Cependant, parmi les méthodes de traitement traditionnelles, les boues activées présentent le taux d'élimination des œstrogènes le plus élevé [6]. Autres, des technologies récentes, telles que les procédés membranaires ou le traitement au charbon actif, peuvent encore améliorer ces résultats [7].

II.1.5. Données de toxicité

Les principaux risques associés à la pollution des milieux aquatiques peuvent être analysés sous deux angles :

1-Danger pour les populations naturelles. Ce genre de danger concerne les conséquences des substances nocives sur les écosystèmes.

2-Danger pour la santé des individus en raison de la présence de diverses substances chimiques, en particulier pharmaceutiques. En effet, les substances pharmaceutiques ne se trouvent pas isolées dans l'environnement, mais avec de nombreux autres polluants.

Cependant, il a été démontré que :

- 1-D'une part, les mélanges de médicaments présentent une toxicité supérieure à celle des substances isolées [8] ;

2-Et d'autre part, dans le cas des mélanges de contaminants en général, des effets peuvent être observés pour des concentrations inférieures aux concentrations sans effet établies pour les substances isolées [9].

En raison des dangers toxicologiques des substances pharmaceutiques, il est essentiel de porter une attention particulière aux [10] :

1-Agents cytostatiques (certains antibiotiques) et les médicaments immunosuppresseurs qui sont ont des effets néfastes sur l'embryon, le cancer et la mutation.

2-Antibiotiques et désinfectants qui sont très toxiques pour les bactéries et les autres micro-organismes présents dans l'environnement, mais qu' ils peuvent également contribuer à accroître la résistance des bactéries pathogènes mutantes dans l'environnement.

3-Hormones qui peuvent avoir un impact considérable sur les individus, que ce soit sur les hommes ou les animaux, en perturbant leurs fonctions hormonales, même à faible dose.

4-Ainsi que les composés organiques halogénés adsorbables (AOX), qu'ont été largement employés dans la production de désinfectants, de solvants et de produits radio-contrastants de rayons X dans les établissements hospitaliers. Fréquemment, ils ne se dégradent pas naturellement et se propagent largement dans l'environnement aquatique.

D'après une étude menée sur les déchets, il est démontré que les déchets hospitaliers présentent une grande toxicité génétique (toxicité qui altère les gènes). Environ 20% de ces échantillons à forte toxicité peuvent entraîner une activité génotoxique, notamment pour les rejets matinaux, plus concentrés [11].

II.1.5.1. Toxicité aiguë

En général, les médicaments n'ont pas d'effets toxiques aigus (introduction d'une quantité importante d'une substance chimique tel que les médicaments) sur les organismes aquatiques en raison de leurs faibles concentrations, allant de ng-µg/L (la toxicité aiguë étant de 1-100 mg/L), mais ils peuvent présenter des effets subtils lorsque l'on les introduit en permanence dans l'environnement, agissant comme pseudo-persistants [12].

II.1.5.2. Toxicité chronique

La toxicité chronique se manifeste lorsque des êtres vivants tels que les humains sont exposés quotidiennement à des faibles doses pendant une période plus ou moins longue.

Pour ce qui est des effets chroniques, les recherches n'en sont encore qu'à leurs débuts. Les problèmes sont liés à la mesure de très faibles concentrations, à la description des effets sub léthaux et à la réalisation d'études sur de longues périodes d'exposition.

De plus, les effets toxiques du diclofénac (toxicité cellulaire, génotoxicité, effets œstrogènes) ont été soulignés pour des concentrations inférieures à 1 µg/L dans la faune aquatique [13].

L'être humain est le dernier anneau de la chaîne qui est affecté par la pollution de l'eau par les substances chimiques. Les conséquences sur l'homme de cette contamination à faibles doses sont généralement inconnues. Cependant, il est essentiel de prendre en compte les risques à long terme d'une exposition prolongée à des traces de produits pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation, en particulier pour certaines populations à risque telles que les enfants et les personnes affectées par des déficiences enzymatiques.

II.1.6. Les antibiotiques

Parmi les nombreuses substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, la libération d'antibiotiques [14]. Cependant, les antibiotiques sont des substances antibactériennes sélectives et non toxiques pour l'hôte. Grâce à leur site d'action bien défini et à leur mécanisme précis, ils peuvent être utilisés pour traiter la plupart des infections. Il existe plus de 10 000 molécules antibiotiques, mais seulement 100 sont efficaces et disponibles pour des applications thérapeutiques, le reste est toxique ou instable [15]. Le temps de séjour des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques [14].

Il est reconnu que les antibiotiques occupent une place importante en raison de la forte consommation. Bien que les quantités de ces produits rejetées dans l'environnement soient faibles, leur accumulation présente un risque potentiel pour la vie aquatique et terrestre à long terme. La présence d'antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques est devenue un grave problème écologique. En effet, ces substances ne peuvent pas être traitées par les stations d'épuration, ce qui les amène à pénétrer et à s'accumuler dans l'environnement. De plus, l'eau contaminée par des antibiotiques peut inhiber l'activité de communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des micro-organismes résistants aux médicaments, provoquant de graves problèmes de santé publique, notamment un déséquilibre de l'écosystème microbien [15].

Les antibiotiques sont divisés en différentes familles en fonction de leur origine, de leurs propriétés chimiques et de leur mode d'action [16].

II.2. Généralités sur les phénols

II.2.1. Introduction

Le phénol est un contaminant répandu dans de nombreuses eaux usées industrielles. Le rejet de l'eau contenant du phénol peut avoir de nombreux effets néfastes sur l'environnement et sur la santé. Cependant, la dégradation du phénol et ses dérivés a été largement étudiée. Pour cela l'application de plusieurs types de procédés de traitement ont été élaborés [17].

II.2.2. Les phénols

II.2.2.1. Historique

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrivit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique" (Karbolsäure). Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier a préparé le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhard inventa le nom de «phénol», nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot « phénol» est tout à fait conforme à la nomenclature officielle [18].

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés: sous produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants, etc... [19].

II.2.2.2. Définition

Le phénol est un composé organique aromatique composé de cycles benzéniques liés entre eux Avec groupe hydroxyle (-OH). Bien que le phénol ait la fonction d'alcool, Propriétés uniques, non associées à l'alcool. Sa structure est relativement simple, Le groupe hydroxyle est attaché à l'atome de carbone du cycle benzénique (Figure II.2).

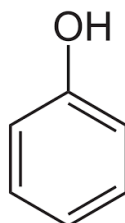


Fig. II.2 : Structure de Phénol

Le phénol se trouve dans de nombreuses plantes. En laboratoire, il est utilisé dans diverses activités et il peut être trouvé comme réactif commercial [20].

II.2.2.3. Les composés phénoliques (Phénol et dérivés phénoliques)

Les dérivés phénoliques sont utilisés dans divers domaines comme désinfectants (savons, huiles de coupe), dans la fabrication de parfums, de conservateurs et d'herbicides, comme intermédiaires de synthèse organique dans la préparation de résines phénoliques et de produits phytosanitaires et comme antioxydants. Ils sont également utilisés comme produits de lessive dans l'industrie textile. Leur utilisation comme herbicides peut provoquer une pollution des eaux de surface par ruissellement [21].

II.2.2.4. Classification des phénols

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [21]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux.

II.2.2.4.1. Les phénols simples

Les phénols simples comprennent toutes les molécules hydroxylées différemment substituées noyau de phénol. Selon cette définition, plusieurs composés phénoliques appartiennent à ce groupe, par exemple : phénol, chlorophénol, alkylphénol, acide hydroxybenzoïque, Nitrophénol... .

II.2.2.4.2. Les polyphénols

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques de poids moléculaire élevé. Ils sont constitués d'un ou plusieurs cycles benzéniques avec un ou plusieurs hydroxyles et autres composants [22]. Ils ont une origine naturelle qui est une famille de produits chimiques largement répandus dans les plantes et qui est considéré comme des métabolites secondaires [23].

Au-delà de leur implication reconnue dans «l'effet-santé» de l'aliment, les polyphénols naturels participent aussi pleinement aux caractéristiques organoleptiques des denrées et jouent un rôle important sur la durée de vie des aliments. Ils peuvent générer des problèmes de couleurs au cours du temps [24].

II.2.2.5. Principales utilisations du phénol

- Médecine : antiseptique, notamment lors des opérations chirurgicales.
- Parfumerie : précurseur de nombreux phénols (vanilline, eugénol, thymol...).
- Chimie : préparation de l'indicateur d'acidité phénolphtaléine.

- Biologie moléculaire : extraction des acides nucléiques.
- Obtention du fongicide chlorophénol.
- Agroalimentaire : conservateur de la viande.
- Textiles, matériaux : hydrogénation du phénol conduisant au cyclohexanol, à partir duquel est obtenu l'acide adipique qui intervient dans la préparation du nylon.

II.2.2.6. Propriétés du phénol

II.2.2.6.1. Propriétés physicochimiques

Dans les conditions habituelles, le phénol est un solide incolore qui cristallise sous forme d'aiguille, Sa formule chimique est la suivante : C_6H_6O . Certaines propriétés du phénol sont répertoriées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Propriétés physicochimiques du phénol

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

De plus, le phénol présente une odeur âcre et douce. Le phénol s'oxyde légèrement en contact avec l'air ou sous l'action de l'humidité, ce qui laisse des traces de quinone. Il devient ensuite rose, puis rouge. Il peut être dissous dans l'eau. Son aptitude à se dissoudre à une température de 25°C, elle est restreinte entre 80 et 100g/L. Il se dissout également facilement dans divers solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.

II.2.2.6.2. Propriétés oxydantes

Le phénol peut se dégrader sous l'influence de l'oxygène. Elle entraîne la création de radicaux phénoxy qui évoluent pour former par fusion des produits complexes souvent colorés, dont la structure est définie par un corps mâle (Figure II.3). C'est pour cela que les contenants sont utilisés. Il est essentiel de maintenir les produits contenant du phénol à l'abri de l'air frais.

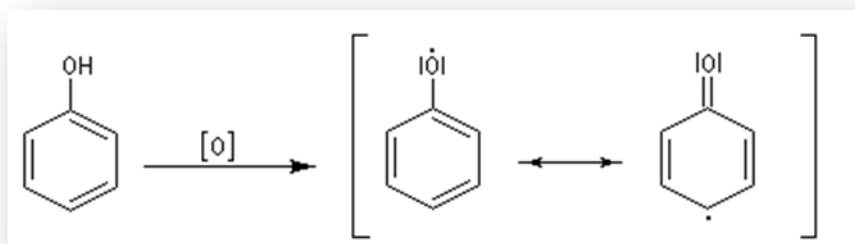


Fig. II.3: Effet oxydant de l'air sur le phénol

II.2.2.6.3. Propriétés acido-basiques

En suspension, le phénol se transforme en un acide très léger. Elle présente cependant une acidité supérieure à celle des alcools (le pH à 25°C du couple phénol/phénolate est d'environ 9,9). Un ion hydrogène peut être perdu par le phénol et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. Effectivement, lorsque le proton H^+ est absorbé par le groupement hydroxyle (-OH), la charge négative est donc déplacée autour du cycle en position ortho ou para, en fonction de la stabilité de résonance de l'ion phénolate (Figure II.4). Un des électrons libres de l'atome d'oxygène interagit avec les électrons déplacés sur le noyau benzénique [25].

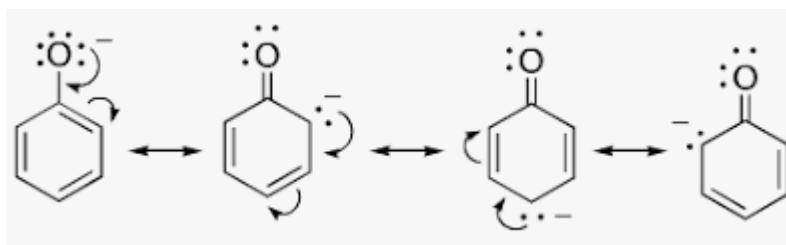


Fig. II.4: Stabilité de résonance de l'ion phénolate

II.2.2.7. Pollutions par les dérivés phénoliques

Les dérivés phénoliques, même après dégradation, constituent une source diffuse de pollution affectant l'ensemble de l'environnement.

➤ Le milieu aquatique

Les dérivés phénoliques sont plus lourds que l'eau et ont tendance à se déposer. Ils se dissolvent lentement et continueront à former des solutions toxiques même après dilution.

➤ L'atmosphère

Un échauffement important peut conduire à la formation d'un mélange explosif plus lourd que l'air et rampant sur le sol. Par conséquent, la dérive phénolique ne peut pas Migrer vers la haute atmosphère et sont généralement emportés par les précipitations. Cela peut entraîner une contamination des eaux souterraines à proximité de sources de rejet importantes.

➤ **Les sols :**

Dans le sol, les dérivés phénoliques sont dégradés par des micro-organismes aérobies ou anaérobies, ce qui limite leur effet d'accumulation et favorise encore leur diffusion et leur pollution en profondeur. Cependant, leur accumulation est possible dans certains sols riches en minéraux argileux en raison de leur forte affinité pour l'alumine [18].

Références bibliographiques

- [1]. Zuccato E., Calamari D., Natangelo M. Fanelli R. 2000. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet*. 355, 1789-1790.
- [2]. Ternes T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*. 32, 3245-3260.
- [3]. S. L. FONTAN. 2008. Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol- polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Thèse de doctorat. p79
- [4]. Ternes T., Bonerz M., Schmidt T. 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 938, 175-185.
- [5]. Coors A., P.D., Jones J.P., Giesy H.T., Ratte. 2004. Assessing the elimination of estrogenic activity in advanced wastewater treatment with a reporter gene-based bioassay. *Water Science Technology*. 50, 181-188.
- [6]. Klopfer A., R. Gnirss, M. Jekel, T. Reemtsma. 2004. Occurrence of benzothiazoles in municipal waste water and their fate in biological treatment. *Water Science Technology*. 50(5), 203-208.
- [7]. Ternes T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*. 32, 3245-3260.
- [8]. Yang L.-H., Ying G.G., Su H.-C., Stauber J.L., Adams M.S., Binet M.T. 2009. Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the fresh water microalga *Pseudo kirchneriella subcapitata*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 27 (5): 1201-1208.
- [9]. Backhaus T. Altenburger R., Boedecjer W., Faust M., Scholze M., Grimme L.H. 2000. Predictability of the toxicity of multiple mixture of dissimilarly acting chemicals to *Vibrio fischeri*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 19: 2348-2356.
- [10]. P. Leprat. 1999. Caractéristiques et impacts des rejets liquides hospitaliers. *Techniques Hospitalières*. N° 634, 56-57
- [11]. L. Thebault. 1992. La pollution de l'eau par les médicaments. Rennes, Ecole Nationale de la Santé publique.
- [12]. Isidori M., Bellotta M., Cangiano M., Parrella A. 2009. Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environment International*. 35, 826-829.

- [13]. INERIS. 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Diclofenac, 57 p. En ligne : <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2909>.
- [14]. L. Achouri, H. Touloum. 2013. Modélisation et optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique directe de la tétracycline sur une électrode en feutre de carbone. Mémoire de master, Université de Bejaia.
- [15]. H. Chabane, K. Tighidet. 2016. Dégradation de la chlorotétracycline par photocatalyse en utilisant une hydroxyapatite préparée et le PC500. Mémoire de master, Université de Bejaia.
- [16]. L. Khenniche. 2015. dégradation de polluants bio-recalcitants issus des industries textile et pharmaceutique par photocatalyse : faisabilité du couplage photocatalyse-traitement biologique. Thèse doctorat, Université de Bejaia.
- [17]. Hamdi, H., Hellal A. Optimization of phenol biodegradation by immobilized *Bacillus subtilis* isolated from hydrocarbons-contaminated water using the factorial design methodology. J. Serb. Chem. Soc, 2019, vol. 84(0), pp.1-12.
- [18]. N. Douara. 2015. Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, Univ-Mostaganem. Vol (134), pp.10-23.
- [19]. Z. Rappoport. 2003. The Chemistry of Phenols, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England.
- [20]. M. Ehtash. 2011. Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France.
- [21]. INERIS. 2005. Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'Environnement Industriel et des risques INERIS—DRC- 01-25590-01DR021. N°2-1, 1-47.
- [22]. B. Charriere 1991. Les composés phénoliques marqueurs de la matière organique terrestre dans deux écosystèmes marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France.
- [23]. Organisation mondiale de la santé. 1987. Environmental health criteria for chlorophenols.
- [24]. O., Gimeno M., Carbajo F.J., Beltrán F., Javier Rivas. 2005. Phenol and substituted phenols AOP remediation, Journal of Hazardous Materials B. 119, 99-108.
- [25]. L.A., Pacheco Palencia. 2009. Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (*Euterpe Oleracea* Mart), PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A.

Chapitre III :
Généralités sur le
palmier dattier

SOMMAIRE

III.1. Introduction.....	28
III.2. Historique	28
III.3. Origine.....	28
III.4. Classification.....	28
III.5. Répartition géographique.....	29
III.5.1. Dans le monde.....	29
III.5.2. Dans l'Algérie.....	29
III.6. Description de palmier dattier.....	30
III. La Morphologie des organes du palmier dattier.....	31
III.7.1. Les racines, ou systèmes radiculaires.....	31
III.7.2. Système végétatif.....	31
III.7.2.1. Le stipe (Tronc) et la couronne.....	31
III.7.2.2. Les feuilles.....	32
III.7.3. L'appareil reproducteur.....	32
III.7.3.1. Les spathes ou inflorescences.....	32
III.7.3.2. Les fleurs.....	32
III.7.4. Le fruit.....	33
III.8. Les dattes	33
III.8.1. Définition.....	33
III.8.2. Production de dattes.....	33
III.8.3. Variétés de dattes et leur localisation.....	34
III.8.4. Classement des dattes.....	34
III.9. Noyau de datte.....	34
III.9.1. Définition.....	34
III.9.2. Composition biochimique de noyau de datte.....	34
Références bibliographiques.....	36

III.1. Introduction

L'écosystème oasien des régions sahariennes et présahariennes est dominé par le palmier dattier [1]. Selon les données de la FAO de 1997, le patrimoine phoenicicole se trouve dans 37 pays. Les exploitations mondiales sont détenues entre 85 et 90 % par les pays arabes.

Le nombre total de palmiers en Algérie est de 18 millions, dont 16,13 millions de palmiers productifs, ainsi que plus de 900 variétés. Grâce à sa production de dattes « Deglet Nour », une variété dominante du patrimoine, elle occupe la cinquième position mondiale pour ses exportations et la première position pour sa qualité des fruits exportés. Cette production représente 54 % de la production nationale [2].

Toutefois, le palmier dattier et son exploitation sont victimes d'une série de maladies et de parasites qui impactent la production et la qualité des dattes [2].

III.2. Historique

L'apparition des palmiers remonte au Secondaire, au Jurassique moyen, tandis que l'apparition des Phoenix remonte au Tertiaire, à l'Éocène [3]. Les dattes étaient déjà connues, cultivées et commercialisées dans l'Ancien Monde quatre mille ans avant le prophète Mohamed [4].

Au début du XVI^{ème} siècle, les Arabes l'introduisirent sur les côtes orientales de l'Afrique, puis au Nouveau Monde [5]. Des palmiers dattiers, en petit nombre, ont été plantés au Pérou, en Argentine, en Afrique du Sud, au Mexique et en Australie dès le début du XIX^{ème} siècle.

En Amérique du Nord, il existe également des plantations de création récente en Californie [6], qui ont été importées de l'Algérie, de l'Irak et de l'Égypte dans les années 1911 et 1922 [7]

III.3. Origine

La genèse du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) demeure un enjeu [3] et engendre de nombreuses hypothèses rangées en deux catégories.

Les espèces du premier groupe envoient le dattier d'une ou de plusieurs espèces de Phoenix réparties dans son aire de culture actuelle et plus ou moins anciennes dans les formes cultivées. Celles du deuxième groupe envoient le dattier cultivé d'un Phoenix qui se trouve encore dans son aire de culture actuelle ou dans les environs de celle-ci [3]. La plupart des botanistes (y compris René Maire) s'accordent à voir dans la zone désertique orientale (Iraq, Mésopotamie) son origine. Il y a une culture très ancienne au Sahara et, pour certaines oasis du moins, bien avant l'invasion arabe [8].

III.4. Classification

Selon [9] et [10], le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante monocotylédone Angiosperme. Sa classification botanique est la suivante :

- ❖ Embranchement : Angiospermes.
- ❖ Classe : Monocotylédones.
- ❖ Groupe : Spadiciflores.
- ❖ Ordre : Palmales.
- ❖ Famille : Arecaceae (Palmaceae).
- ❖ Tribu : Phoeniceae.
- ❖ Genre : Phoenix.
- ❖ Espèce : *Phoenix dactylifera* L.

III.5. Répartition géographique

III.5.1. Dans le monde

On cultive principalement des palmiers dattiers dans les régions arides du sud de la Méditerranée et dans la partie méridionale du Proche-Orient, depuis le sud-est de l'Iran jusqu'à la côte atlantique de l'Afrique du Nord à l'Ouest [11]. On estime à plus de 100 millions de palmiers le nombre de dattiers dans le monde (Figure III.1). La répartition spatiale révèle que l'Asie occupe la première place avec 60 millions de palmiers dattiers (Arabie saoudite, Bahreïn, Émirats arabes unis, Iran, Irak, le Koweït, Oman, Pakistan, Turkménistan et Yémen), tandis que l'Afrique occupe la deuxième place avec 32,5 millions de palmiers dattiers (Algérie, Égypte, Libye, Mali, Maroc, Mauritanie, Niger, Somalie, Soudan, Tchad et Tunisie) [12].

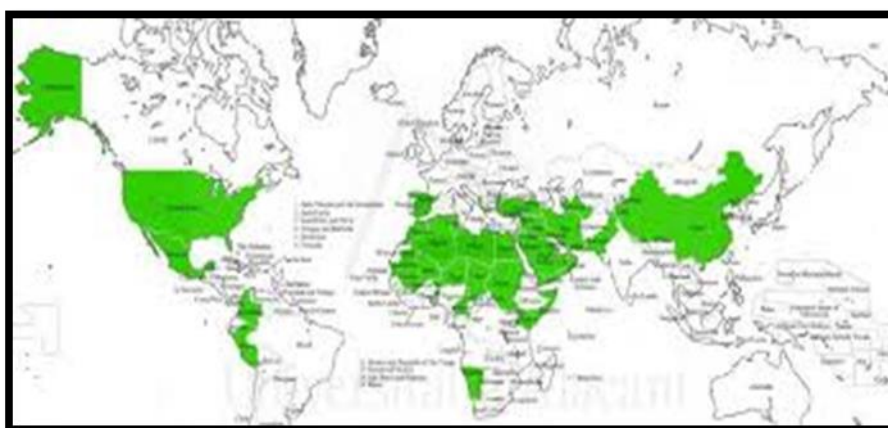


Fig. III.1: Distribution géographique du palmier dattier dans le monde [13]

III.5.2. Dans l'Algérie

La culture du palmier dattier en Algérie se situe après les Émirats, l'Arabie Saoudite et l'Irak, et devant l'Égypte, la Tunisie et le Maroc. En 2016, il est le quatrième dans le monde arabe en raison de la culture des palmiers dattiers en Algérie, principalement dans les oasis du sud du pays, en excluant le nord désertique. Il était cultivé sur une superficie de 167 000 hectares, avec 806 millions de palmiers et plus de 800 variétés, dont les plus connues sont le Deglet-Nour, le Ghars et le Mesh Degla selon la Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural et [14] et [15]. Le parc algérien est réparti de la manière suivante : au sud-est (El-Oued, Ouargla, Biskra) avec 67 %, au sud-ouest (Adrar et Béchar) avec 21 %, et au sud (Ghardaïa, Tamanrasset et Tindouf) avec 10 %. Les deux pour cent restants sont collectés dans les autres parties du parc algérien (Figure III.2) [16].

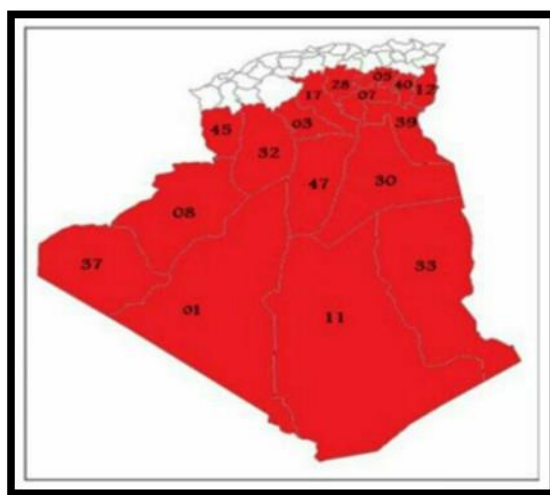


Fig. III.2: Distribution géographique du palmier dattier en Algérie [17]

III.1.6. Description de palmier dattier

Les trois parties du palmier dattier (Figure III.3) sont le système racinaire, l'organe végétal (tige (tronc) et feuilles (palmes) et l'organe sexuel (fleurs mâles ou femelles) [18]. Cette plante est dioïque. On appelle la couronne son tronc (axe cylindrique) qui est recouvert d'un ensemble de folioles unies les unes aux autres [19].

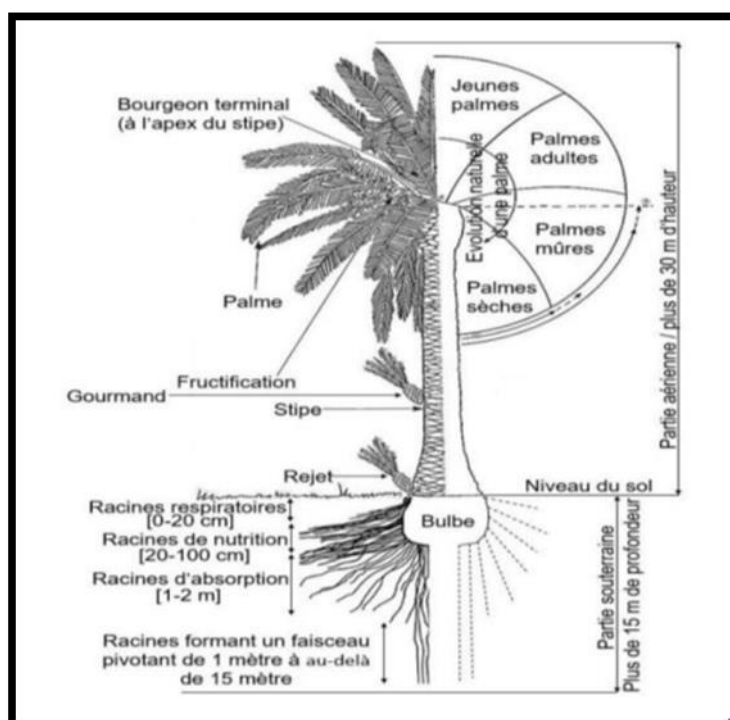


Fig. III.3 : Figuration du palmier dattier

III.7. La Morphologie des organes du palmier dattier

III.7.1. Les racines, ou systèmes radiculaires

Le palmier dattier possède un système racinaire fasciculé, c'est-à-dire racines disposées en faisceaux, parfois ramifiées.

Ce système racinaire compact est constitué de diverses racines de diamètres différents : [19]

- ❖ Les racines respiratoires
- ❖ Les racines de nutrition
- ❖ Les racines d'absorption
- ❖ Les racines pivotantes

III.7.2. Système végétatif

III.7.2.1. Le stipe (Tronc) et la couronne

Le palmier dattier est un arbre monopodique à tronc cylindrique à tronconique. Il est fréquemment appelé stipe. Il présente un port arrondi, brun, lignifié et non ramifié. Plusieurs facteurs liés au cultivar et à l'environnement influencent la croissance en hauteur [20]. Le phyllophore est le niveau où se trouve la couronne. Les palmes sont disposées en hélice et sont fournies par le bourgeon terminal, avec une moyenne annuelle de 10 à 20 palmes. [21].

III.7.2.2. Les feuilles

Les palmes ou djerids (Figure III.4) sont des feuilles du dattier qui ont une forme pennée et sont insérées en hélice. Elles sont étroitement rapprochées du stipe grâce à une gaine pétiolaire bien développée appelée "cornaf" qui se trouve enfouie dans le "life" [22].

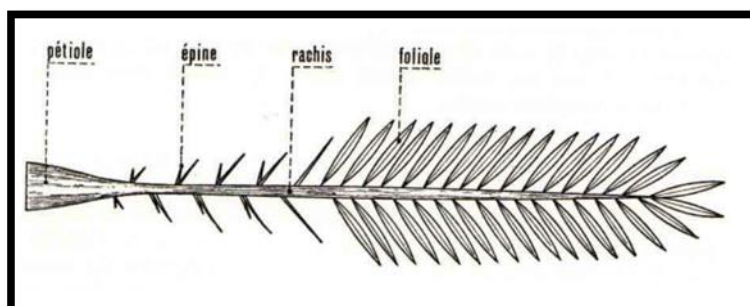


Fig. III.4 : Schéma d'une palme

III.7.3. L'appareil reproducteur

III.7.3.1. Les spathes ou inflorescences

Plante dioïque, le palmier dattier. Les ovaires sont constitués d'inflorescences mâles ou femelles portées par des palmiers différents. Les grappes d'épis des spathes sont protégées par une bractée ligneuse close et fusiforme [23].

III.7.3.2. Les fleurs

Les mâles sont désignés comme « staminés » et les femelles comme « pistillats » [19]. Les fleurs mâles sont un peu allongées et d'un blanc ivoire persistant ; les fleurs femelles, inodores, sont globuleuses et d'un blanc ivoire à un vert clair, qui s'estompe après l'ouverture des spathes [24].

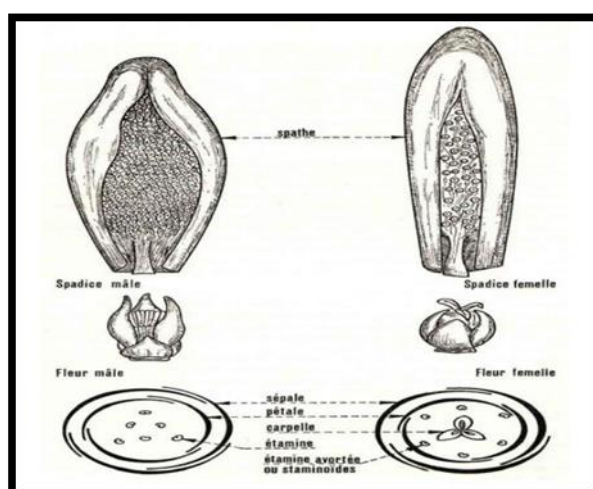


Fig. III.5 : Inflorescences et fleurs du palmier dattier [25]

III.7.4. Le fruit

Le fruit, également appelé datte, est une baie dont la graine est unique, appelée noyau en raison de sa dureté. Le mésocarpe charnu (pulpe) de la datte est protégé par un péricarpe fin et un tégument interne blanc et fibreux, l'endocarpe étant directement appliqué sur la graine [26]. Il se trouve en grappe ou en régime (entre 4 et 10) de quatre au moins sur un pied et dix au plus.

III.8. Les dattes

III.8.1. Définition

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie généralement allongée, oblongue ou Rond. Il se compose des parties suivantes : [27]

- ❖ Noyau (huile, amidon résistant, protéine).
- ❖ Pulpe (fibres, sucre, pectine).



Fig. III.6 : Le fruit de datte et le noyau.

III.8.2. Production de dattes

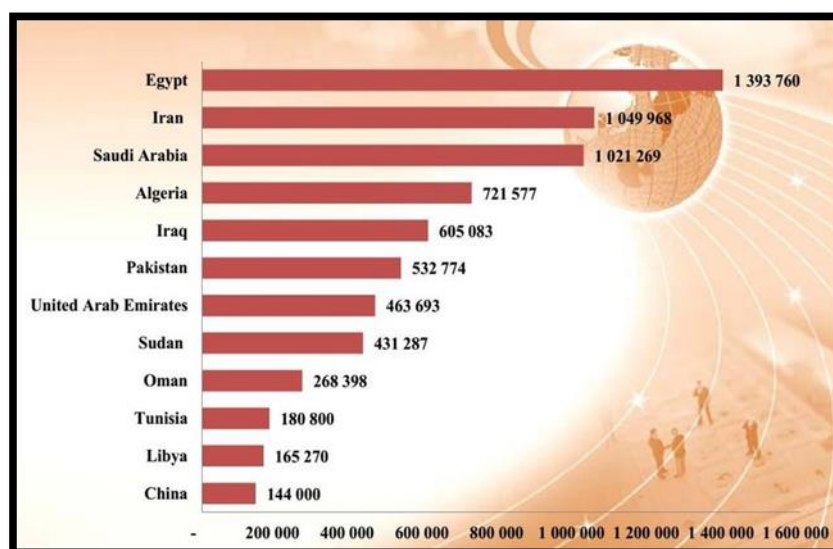


Fig. III.7 : Les principaux pays producteurs de dattes en quantité moyenne (2009-2013) [28].

III.8.3. Variétés de dattes et leur localisation

Il existe de nombreuses variétés de dattes, mais seules quelques-unes ont une valeur commerciale. Elles se distinguent par leur saveur, leur texture, leur forme, leur couleur, leur poids et leur taille [29,30]. Le tableau III.1 présente les diverses espèces et leur emplacement.

Tableau. III.1 : Variétés de datte et leur localisation [31]

Variété	Localisation
Deglet-Nour	El-Oued, Zibans, Souf, Ouargla, M ^{re} Zab, El-Goléa.
Deglet-Beida	El-Oued, Zibans, Souf.
Mech-Deglet	Souf, M ^{re} Zab, El-Oued
Ghars	El-Oued, Zibans, Souf, Ouargla, M ^{re} Zab, El-Goléa

III.8.4. Classement des dattes

En général, les dattes sont classées en fonction de leur texture :

- **Les dattes moles**, avec une chair très aqueuse, requièrent un traitement pour réduire leur teneur en eau afin de garantir une bonne conservation.
- **Les dattes demi-molles** dont la chair est moins riche en eau que celle de la catégorie précédente et qui restent molles : Deglet-Nour.
- **Les dattes sèches** dont la pulpe se dessèche naturellement : Deglet-Beida Il est toutefois important de souligner que la consistance en question ne s'applique qu'aux dattes fraîchement cueillies, ayant fait l'objet d'une maturation normale. Certaines dattes peuvent en effet changer de manière anormale pendant leur maturation sur l'arbre : c'est le cas de Deglet-Nour séchées sur pieds, qui sont commercialisées sous l'appellation « M^{re} sifi » [1].

III.9. Noyau de datte

III.9.1. Définition

Le noyau de la datte (ou graine) est allongé et varie de taille. Sa masse moyenne s'élève à environ un gramme, ce qui représente entre 7 et 30 % du poids de la datte. L'endocarpe membraneux de la datte renferme le noyau de datte, qui est composé d'un albumen corné d'une texture dure, protégé par une enveloppe cellulosique [32].

III.9.2. Composition biochimique de noyau de datte

La composition de noyau des dattes est illustrée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition biochimique des noyaux des dattes [32]

Constituants	Teneur (%)
Eau	6.46
Glucides	62.51
Protides	5.22
Lipides	8.49
Cellulose	16.20
Cendre	1.12

Références bibliographiques

- [1]. Munier M. (1973). Le palmier dattier. G.P MAISONNE UVE ET la rose. Paris, 50p
- [2]. Messak M. R., Nezzar K.N. Ababsa F.S. (2021). Compétitivité de la filière dattes en Algérie entre le potentiel avéré et l'impuissance constatée. Perspectives agricoles, N°3. INRAA. Alger, 20 p.
- [3]. Munier P. (1974). Le problème de l'origine du palmier dattier et l'Atlantide Revue Fruits, vol.
- [4]. Maatallah S. (1970). Contribution à la valorisation de la date algérienne Mémoire d'ing.agr.Sc.agro. EL-HARRACH, 113p.
- [5]. Idder M.A. (1992). Aperçu bioécologique sur *Parlatoria blanchardi* Targ. (Homoptera, Diaspididae) en palmeraies de Ouargla et utilisation de son ennemi *Pharoscymnus semiglobosus* Krash. (Coleoptera-Coccinellidae) dans le cadre d'un essai de lutte biologique. Mémoire de Magister en Sciences Agronomiques, I.N.A., El-Harrach, (Algérie). 102 p.
- [6]. El-nadjar M. (1998). contribution a l'étude de quelques caractéristiques morphologiques et biochimiques du fruit de quelques cultivars de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) dans la vallée de l'Oued-Righ. mémoire d'ing.agr.,INFS/AS. Ouargla, 51p.
- [7]. Nixon.R.W. (1966).Growing dates in the united states-agriculture information Bulletin n°207, Agricultural Research Service. United States Department of Agriculture, pp.3, 38.
- [8]. Balachowsky A. (1958). Zoologie pure et appliquée sur l'origine et la nocivité des insectes nuisibles aux plantes cultivées dans les oasis du Sahara Français. Mission scientifique au Tassili des Ajjers 1949 – Volume III. - Institut de recherches sahariennes de l'Université d'Alger, Paris VI ° pp. 7 – 30.
- [9]. Munier, P. (1973). Le Palmier dattier. G .P Maisonneuve et la Rose Paris, 221p.
- [10]. J, U. N. (1987). Genera palmarum: A classification of palms based on the work of Harold. E. Moore, Jr. Allen press, 610.
- [11]. O. Zango. (2016). Agro biodiversité et élaboration d'un modèle architectural du palmier dattier au Sahel : cas du Niger pp203. Montpellier: Université de Montpellier.
- [12]. FAOSTAT. (2018). Elements:production quantity / Items:dattes. .
- [13]. Freha, G. (2015). Caractérisation physicochimique, phytochimique, phytochimique et biochimique de cinq variétés de dattes d'Algérie, *Phoenix dactylifera* L. (Deglet noor, Ghars, H'mira, Tamesrit et Tinissine). Effets de leur ingestion sur certains paramètres biologiques. (Glycémie, profil lipidique, index glycémique et pression artérielle) Thèse Doctorat.

- [14]. A. Chehma., HF. Longo. (2001). Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail, Rev. Energ. Ren. Production et Valorisation – Biomasse, 59-64.
- [15]. S.E. Benziouche. (2017). L'agriculture biologique, un outil de développement de la filière dattes dans la région des Ziban en Algérie. Article in Cahiers Agricultures, 8.
- [16]. Messar E.M. (1996). Le secteur phoenicicole algérien : Situation et perspectives à l'horizon 2010. Options Méditerranéennes, 28: 23-44.
- [17]. DSA. (2016). la direction des services agricole, statistique agricole.
- [18]. Tahri K. (2018). Etude de l'architecture et de la biomasse du système racinaire du palmier (*Phoenix dactylifera* L.) adulte. Thèse du magister, P77. Biskra: Université.
- [19]. Hami S.A., (2015). Étude de l'alimentation hydrique du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) dans le contexte pédoclimatique de la zone littorale de la république de Djibouti. Thèse de Hamma, Alger, 339 p.
- [20]. Daddi-Bouhoun M. (2010). Contribution à l'étude de l'impact de la nappe phréatique et des Accumulations gypso-salines sur l'enracinement et la nutrition du palmier dattier dans la cuvette d'accumulations gypso-salines sur l'enracinement et la nutrition du palmier dattier dans la cuvette d'Ouargla (Sud-est algérien). Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar, Annaba, 393 p.
- [21]. Chakali G., (1981).biologie de la pyrale des dattes *Ectomyelois ceratoniae* Zaller (Lepidoptera,Pyralidae), dans la région de Biskra (Ain Ben Noui). Mémoire d'ing.agr.inst.nat.agro., El-Harrach,48p.
- [22]. Belhabib. S. (1995). Contribution à l'étude de quelques paramètres biologiques (croissance végétative et fructification) chez deux cultivars (Deglet-Nour et Ghars) du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) dans la région d'Oued Righ. Mémoire, Ing, Agro. Batna. 54p.
- [23]. Sedra M.H. (2003). Le palmier dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc - Techniques phoenicicoles et Création d'oasis. Ed. INRA, Maroc, 265 p.
- [24]. Daher A. (2010). Détermination du sexe du palmier dattier : Approches hystocytologique et Moléculaires. Thèse de doctorat, université de Montpellier, 160 p.
- [25]. Relais Sciences. (2012). Le Palmier dattier, Relais sciences.org PP 1-3.
- [26]. Bouna Z.E.A.O. (2002). Contribution à l'étude biosystématique, ethnobotanique, biochimique, alimentaire et diététique de 11 cultivars de dattiers, *Phoenix dactylifera* L., des palmeraies de Mauritanie. Thèse de 3^{ème} cycle, Département de biologie végétale, faculté des sciences et techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar. 250 p.

- [27]. BENRACHOU NORA. (2013). Etude des caractéristiques physicochimiques et de la composition biochimique d'huiles d'olive issues de trois cultivars de l'Est algérien, Biochimie Appliquée, Université Badji Mokhtar Annaba , Algérie.
- [28]. MESSAID Habiba. (2008). Optimisation du processus d'immersion-réhydratation du système dattes sèches-jus d'oranges. Thèse Magister. Université de Boumerdes. Algérie.
- [29]. Belguedj M. (2001). Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud-est Algérien, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger. Pp : 289.
- [30]. Djerbi. M. (1994). Précis de phéniculture, F.A.O, Rome. p 191.
- [31]. BOUKHIAR Aissa. (2009). Analyse du processus traditionnel d'obtention du vinaigre de dattes tel qu'appliqué au sud Algérien : Essai d'optimisation. Thèse Magister.
- [32]. Noui, Y. (2007). Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla. Mémoire de Magister en génie alimentaire, Université de Boumerdès. Algérie.

Chapitre IV :
Matériels et
méthodes

IV. Matériels et méthodes

IV.1. Introduction

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

Dans cette optique, l'objectif de notre travail est de valoriser les matériaux issus des déchets agricoles ; les noyaux de dattes (ND) utilisé comme matière première de base.

En effet, dans cette première partie, on procède à la description de la méthode de préparation des échantillons, de les tester dans un procédé d'adsorption du phénol en système statique (batch) comme un polluant organique d'eau puis de les caractériser.

Ce composé (phénol) a été choisi comme composé modèle du fait de sa présence dans les eaux usées, spécialement dans certains rejets aqueux hospitalier et de sa solubilité dans l'eau (75 à 80 g/L). A ce niveau là, des différents paramètres sur le processus d'adsorption sont étudiés à savoir ; effet de la masse, effet de concentration de phénol, influence du pH et l'effet de température sur l'adsorption. En outre, l'étude cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que la thermodynamique du phénol sont présentées.

IV.2. Préparation du biosorbant

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



Fig. IV.1 : Matériaux précurseurs de biosorbant (ND)

Après avoir séparé les noyaux de datte de leurs pulpes, les noyaux de datte ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau chaude pour enlever toutes impuretés après de l'eau distillée. Ensuite, ces échantillons sont mis à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures à fin de les séchés

puis, ils sont broyés par un broyeur électrique afin d'avoir des produits homogènes et tamisé pour obtenir des poudres de différents diamètres.

Cette dernière sera utilisée comme matériau précurseur pour la préparation de bioadsorbant. La figure IV.2 représente le biosorbant utilisées pour la synthèse des charbons actifs après le broyage.



Fig. IV.2 : Poudre de noyaux de dattes après lavage, séchage et broyage.

IV.3. Préparation de charbon actif

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

IV.3.1. Activation chimique

L'acide phosphorique H_3PO_4 (85 %) est utilisé comme un activateur chimique. A cette fin, une quantité de biomasse est introduit dans un réacteur muni d'une agitation moyenne en continue avec l'acide phosphorique (l'agent oxydant) en rapport de masse 3:1.

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

Le mélange est maintenu sous agitation constante pendant 24 heures à température ambiante. A la fin, la barbotine (Figure IV.3) est récupérée après filtration sous-vide et séché pendant une nuit avant le processus de pyrolyse (traitement thermique au four).



Fig. IV.3 : Barbotine récupéré

IV.3.2. Activation physique

Le traitement chimique de la biomasse est suivi d'une calcination. La barbotine (biomatériau ayant déjà subi le premier traitement chimique) est mise dans un four à moufle à 600°C pendant 3h pour pouvoir obtenir un matériau sec exempt de résine ou autre composé non carboné avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. A ce stade là, la porosité est développée par réarrangement structurel et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement des pores). Après refroidissement, le matériau a subi un lavage avec l'acide chlorhydrique (HCl) à 10% pendant 4 h à 150 tr/min à température ambiante afin d'éliminer les résidus éventuels de carbonisation, l'excès d'agent déshydratant et la fraction de cendres solubles [3].

A la fin, l'échantillon a été lavé abondamment à l'eau distillée pour éliminer les matières organiques et minérales résiduelles et en vérifiant à chaque fois le pH du filtrat, jusqu'à leur neutralité. Le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures avant les essais d'adsorption, ce dernier sera nommé charbon actif (CA) (Figure IV.4).

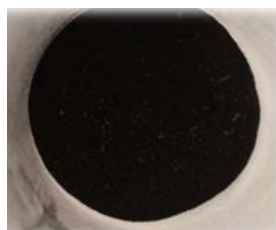
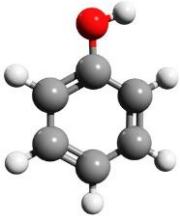


Fig. IV.4 : Charbon actif.

IV.4. Choix de polluants

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

Tableau IV.1. Propriétés de Phénol

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

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

Le phénol que nous avons utilisé est sous forme de cristaux blanche, inodore, soluble dans l'eau (Figure IV.5).



Fig. IV.5 : Phénol.

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

La solution mère de phénol (1000 mg/L) a été préparée et ensuite a été diluée avec de l'eau distillée aux concentrations requises. Les solutions précédentes ont été analysées par spectrophotométrie UV-Vis (SHEMADZU, UVmini-1240) au niveau de laboratoire pédagogique de l'université Dr. MOULAY TAHAR de Saida à la longueur d'onde d'adsorption maximale qui est de 265 nm. Cette longueur d'onde maximale d'absorption

λ_{max} a été déterminée par l'établissement du spectre d'absorption d'un échantillon d'une solution de concentration de 100 mg/L en phénol, après un balayage d'ondes dans le domaine du visible 190-390 nm.

IV.5.2. Tracé de la courbe d'étalonnage

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

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

IV.6. Détermination du pH de charge nulle (pHpzc)

La valeur initiale du pH de la solution est un facteur important affectant la sorption du polluant car il peut changer la charge de surface de l'adsorbant [4, 5].

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Une façon simple et rapide pour estimer le pHpzc est d'utiliser la méthode [6] qui consiste à placer 50 ml d'eau distillée dans un bécher et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M).

On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,1 g d'échantillon. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24 heures. Finalement, filtré et les filtrats sont ensuite récupérés et leurs pH final sont mesurés.

Le pHpzc est le point où le courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne pH final = pH initial. En effet le pHpzc représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

pH < pHpzc : la charge de surface nette est positive (pour favoriser l'adsorption de composés anioniques)

pH > pHpzc : la charge de surface nette est négative (pour favoriser l'adsorption de composés cationiques).

IV.7. Essais d'adsorption en système statique (batch)

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch dans des béchers de 250 ml. Dans chaque bécher une masse optimisée du CA a été soigneusement mélangée avec 100 mL des solutions phénol. Les échantillons sont filtrés et dilués pour mesurer enfin la concentration résiduelle du phénol.

IV.7.1. La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un CA définit la quantité de polluants (adsorbat) que le matériau peut adsorber par unité de poids pour des conditions opératoires déterminées [7]. La quantité de phénol adsorbée par CA exprimée en mg/g (q_e , en mg/g) est donnée par la relation suivante [8]:

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

Sachant que :

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

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

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

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

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

IV.7.2. Le rendement d'adsorption du phénol:

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

Le pourcentage d'adsorption du colorant a été calculé comme suit [8, 9] :

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

Avec :

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

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

IV.7.3. Influence de la masse du biosorbant

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

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

IV.7.4. Influence du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [10].

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

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

IV.7.5. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

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

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

IV.7.6. Influence de la concentration initiale de Phénol

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

IV.7.7. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre très important dans ce procédé, car elle exerce une influence considérable sur le taux de sorption [7].

L'effet de la température du processus d'adsorption de phénol a été étudié dans des systèmes de différentes températures (25, 35, 45 et 60 °C) dans un bain à ultra-thermostatique pendant une durée de 10 min. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 50 mL de solution de du phénol à concentration ($C_0=100$ mg/L), avec une masse de 0,5 g du CA dans des béchers de 100 mL. Puis les échantillons sont filtrés et après on procède à lecture de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à ($\lambda= 265$ nm). La quantité de phénol adsorbée par CA exprimée en mg/g (q_e , en mg/g).

IV.8. Essais de désorption

Pour que nos matériaux soient performants, il est souhaitable de régénérer le charbon en désorbant le phénol par l'utilisation de trois solvants (Me-OH, Et-OH et H₂O).

La désorption a été faite par un ajout de volumes de 25 mL de solvant à 100 mg d'adsorbant saturé. Le mélange ensuite a été agité pendant 2 heures, puis les adsorbants ont été recueillis par filtration, pour déterminer la concentration du phénol désorbé.

L'adsorbat est analysé par le moyen de spectrophotométrie UV-Vis et le taux de désorption est calculé par les équations ci-dessous :

$$\text{quantité désorbée} = \frac{C_{\text{désor}} \cdot V}{1000} \quad \dots\dots\dots (\text{eq. IV.3})$$

Avec

$C_{\text{désor}}$: concentration désorbée après régénération du charbon actif (mg/L)

V : volume de la solution de régénération (mL)

1000 : facteur de conversion des volumes.

$$\text{taux de désorption} = \left(\frac{m_{\text{désorbée}}}{m_{\text{adsorbée}}} \right) \cdot 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots (\text{eq. IV.4})$$

Avec

$m_{\text{désorbée}}$: masse de colorant après régénération du charbon actif (mg/g)

$m_{\text{adsorbée}}$: quantité adsorbé de colorant avant régénération du charbon actif (mg/g).

IV.9. Caractérisation des échantillons :

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

IV.9.1. Analyse par spectrophotométrie UV/visible

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

IV.9.2. Analyse par diffraction X

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

Les rayons réfléchis sont reçus par un détecteur transmettant les impulsions à un potentiomètre qui enregistre les angles et trace un pic lorsqu'il y a réflexion suivant la loi de Bragg (4-4) [11] :

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

Avec,

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

d : distance réticulaire ;

θ : angle de Bragg ;

n : ordre de réflexion.

IV.9.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)

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

Références bibliographique :

- [1]. L. Tzong-Horng, (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, Chem. Eng. J. 158 129–142.
- [2]. R. Baccar, M. Sarra, et al. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211 310-317.
- [3]. M.L.Sekirifa, M.Hadj-Mahammed, (2005). Etude Comparative De La Capacité Adsorbante D'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, Univ de Ouargla, Algérie, p56.
- [4]. J.F., Fiset, J-F., Blais, R. Ben cheick, R.D. Tyagi. 2001. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois, Rev Sci Eau., Vol. 13(3), p.323–347.
- [5]. H.M.H., Gad, H.A., Omar, M.H., Khalil, M. R., Hassan. 2013. Factors affecting sorption of Pb(II) from aqueous solutions using sawdust based activated carbon, Journal of American Science, Vol. 9(10), p. 95–106.
- [6]. G., Fundueanu, C., Nastruzzi, A., Carpov, J., Desbrieres, M., Rinaudo. 1999. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, Biomaterials, Vol. 20 (15), p. 1427-1435.
- [7]. Clervil E. 2007. «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux». Mémoire Ingéniorat en Génie Civil, Université de Quisqueya, Port-au-Prince, Haïti.
- [8]. Bentahar Y. 2016. « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse Doctorat en Génie des Matériaux et de l'Environnement, Université de Nice-Sophia –Antipolis, Côte d'Azur.
- [9]. Bouanimba N. 2014. « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ ». Thèse doctorat en chimie physique et analytique, Université de Constantine 1, Algérie.
- [10]. Bousnoubra I. 2017. «Contribution à l'élimination de colorants (Vert méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO». Thèse doctorat en chimie analytique, Université de Constantine, Algérie.

[11]. Jouenne, C. A. 1990. Traité de céramiques et matériaux minéraux. Ed Septima. Paris.

Chapitre V :
Résultats et
discussion

V.1. Introduction

Selon l'étude, l'adsorption de phénol sur le charbon de noyaux de datte est influencée par différents paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'effluent, la température et le pH.

Chaque matin, avant de commencer les manipulations, les solutions phénoliques sont préparées à partir de phénol cristallin pur. On dépose les solutions ainsi préparées dans des fioles enveloppées de papier aluminium afin d'éviter la détérioration du phénol par la lumière. La concentration du phénol est mesurée à l'aide de la spectrophotométrie UV/Visible.

V.2. Caractérisation physico-chimique de biosorbant

V.2.1. Détermination des points isoélectriques (pH_{PZC})

La détermination du pH du point de la charge zéro (pH_{PZC}) a été faite en se basant sur la technique de Ofomaja et col [1] avec quelques modifications. Cette méthode a pour objet de déterminer le pH auquel la densité de charge électrique d'une surface du biosorbant indiquée égale zéro. La méthode consiste à placer 50 ml de solution dans des Erlen fermés, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant soit NaOH (1N) ou HCl (1N). Une masse de 0.1 g d'un biomatériau est ensuite ajouté dans chaque Erlen sous agitation, pendant 24 heures à température ambiante.

Pour déterminer le potentiel à charge nulle (pH_{PZC}), on a tracé le graphe $pH_{final} = f(pH_{initial})$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH_{final} et la ligne de $pH_{initial}$ est le pH_{PZC} du biosorbant. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.1.

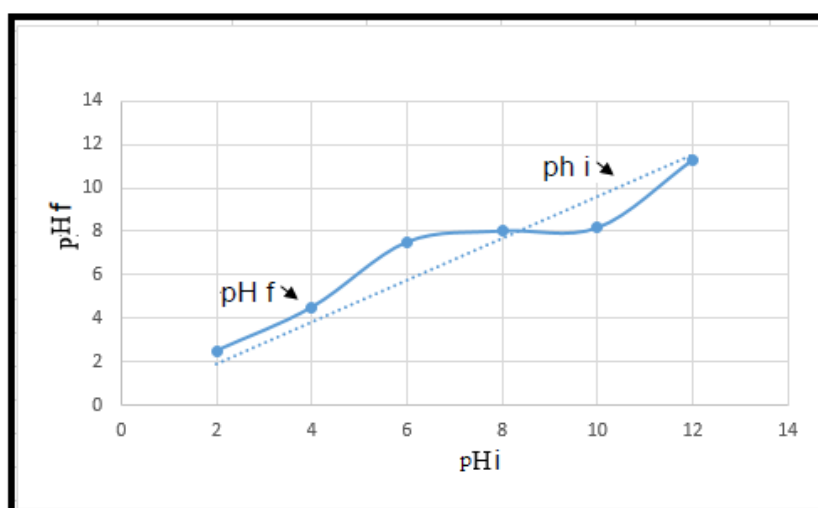


Fig. V.1 : Point de charge nulle (pH_{PZC}) de biosorbant.

L'adsorption du soluté sur une surface de solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PZC} de la surface de l'adsorbant utilisé. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), la surface du charbon est chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{PZC} ($pH > pH_{PZC}$), la surface du charbon est chargée négativement. Ces valeurs de pH_{PZC} obtenus nous indique si l'adsorption est favorable ou pas.

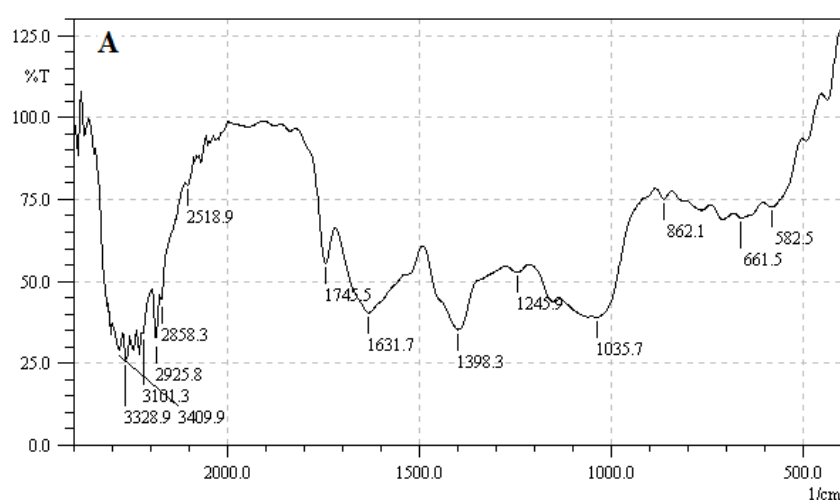
Donc on peut dire que :

- ❖ Si le $pH_f > pH_i$ (le milieu est acide) : les fonctions de surface de les adsorbants seront des protons par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive.
- ❖ Si le $pH_f = pH_i$: les proportions de $X-OH^{+2}$ et $X-O$ sont équivalentes. C'est le point de charge zéro (PZC), donc la surface est électriquement neutre.
- ❖ Si le $pH_f < pH_i$ (le milieu est basique) : les fonctions de surface seront déprotonés par la présence d'ions OH dans la solution, de sorte que la surface a une charge négative.

D'après la figure V.1, la valeur de pH_{PZC} est de 8, au-delà de cette valeur de pH du biosorbants, l'adsorption de substances chargées négativement (Phénol) est défavorisée. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), notre adsorbant développe une charge positive et la substance à éliminer étant chargée négativement, il y a attraction. Donc, une augmentation de la capacité d'adsorption en résulte.

V.2.2. Spectroscopie d'absorption IR

Les spectres infrarouges ont été déterminés pour noyaux de palmier brut et pour le phénol (Figure V.2).



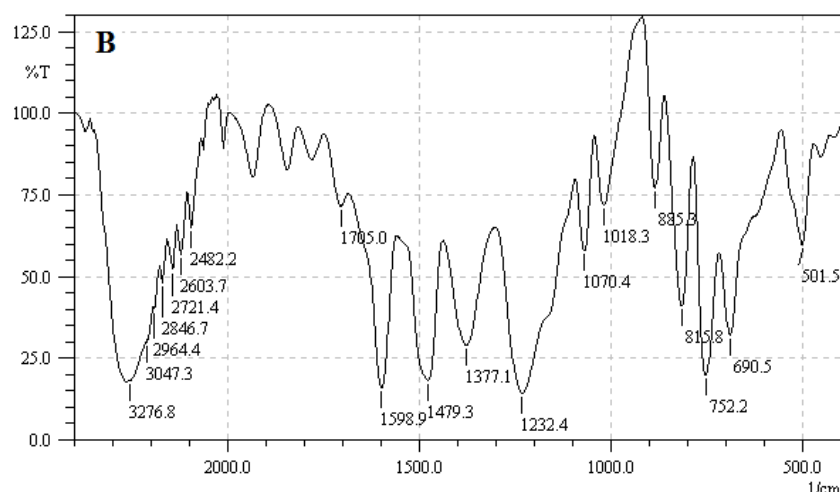


Fig. V.2 : Spectre IR de noyaux des dattes brutes (A) et phénol (B).

Le spectre FTIR obtenu sur les noyaux des dattes (Figure V.1.A) et phénol (Figure V.1.B), révèle que les principaux pics observés sont les bandes de vibration de valence hydroxyle à 3276.8 cm^{-1} [2]. La bande de valence à $1598,9 \text{ cm}^{-1}$ est probablement liée à la présence d'eau [3]. L'élargissement des bandes de vibration de valence O-H peut être attribué à la liaison hydrogène entre les différentes fonctionnalités [2]. Les pics observés à $1398,3$ dans les noyaux des dattes caractérisent la vibration de la liaison C-O des groupes acétyles de la lignine et de l'hémicellulose [4]. Les bandes observées à $1631,7 \text{ cm}^{-1}$ dans ces noyaux ont été assignés à des bandes de vibration de valence aromatiques C=C. La bande de vibration de valence C=C de l'anhydride succinique se situe à $1479,3 \text{ cm}^{-1}$ [2].

V.2.3. Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

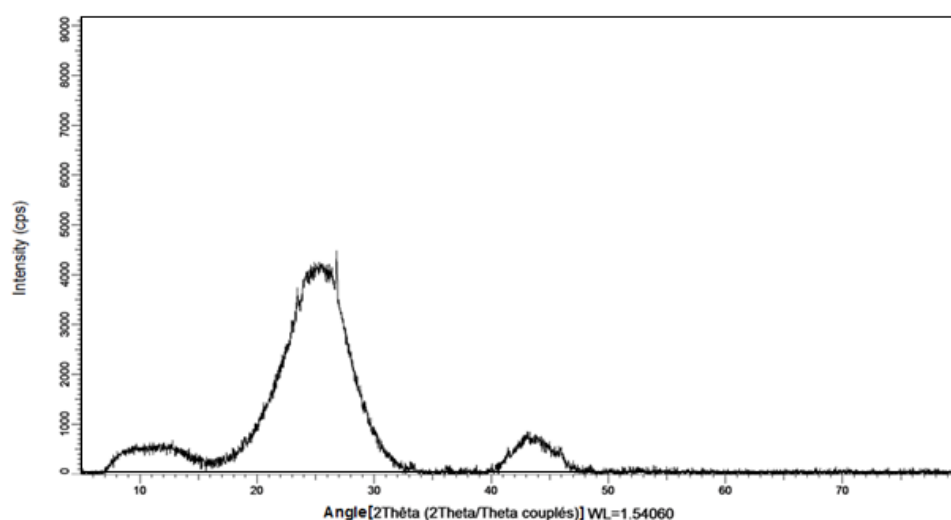


Fig. V.3 : Diagramme de diffraction de rayon X
de Charbon Actif (Noyaux des dattes)

Le spectre d'analyse par diffractions des rayons X sur me charbon actif d'adsorbant noyaux des dattes est représenté dans la figure V.3.

La figure V.3, montre en générale une structure amorphe de matériau et une faible cristallinité d'échantillon dans le domaine allant de 16° à 44° .

Nous remarquons deux pics vers les angles $2\theta=25,1^\circ$ et $2\theta=43.6^\circ$ dont le premier est attribué à la présence de la cellulose native présente dans la composition de noyaux de datte et le deuxième est attribué à la présence de l'hémicellulose déshydratée, l'apparition de ce pic montre que le processus d'activation a été bien réalisé [5].

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

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

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

Au début et afin de mesurer la longueur d'onde d'absorbance maximal ($\lambda_{\max}$) du phénol, un balayage est réalisé (Figure V.4).

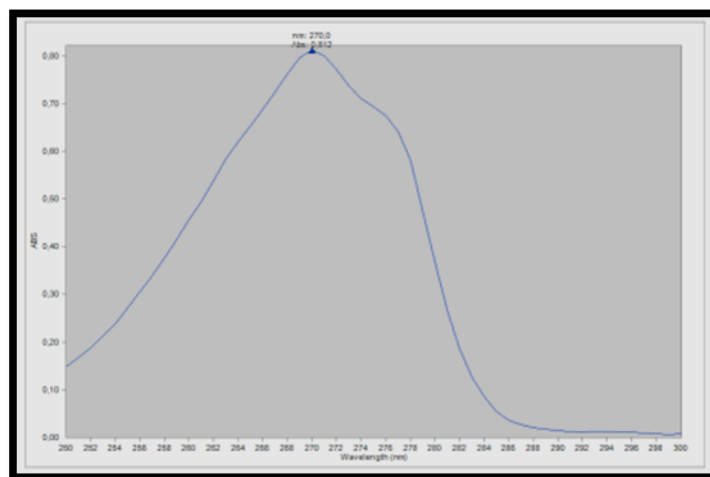


Fig. V.4 : Détermination de la longueur d'onde du phénol.

Selon la figure 4, le phénol a une absorbance maximale à une longueur d'onde de 270 nm. Cette longueur d'onde sera utilisée pour détecter le phénol dans les prochaines expériences.

V.3.2. Courbe d'étalonnage

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

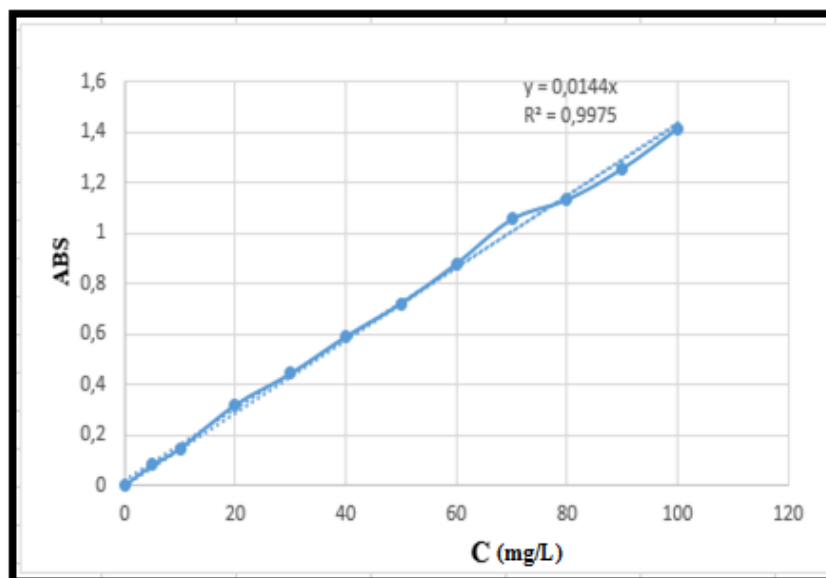


Fig. V.5 : Courbe d'étalonnage du phénol.

Nous avons obtenu une droite, passant par l'origine de pente 0,014, qui traduit la relation entre l'absorbance du spectre et la concentration de la solution. L'équation de la droite est $y = 0.014x$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0.997$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration à l'équilibre (C_e) d'une solution donnée.

V.3.3. Effet du temps de contact

L'adsorption de phénol en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. L'expérience est réalisée dans les conditions opératoires suivantes : volume de la solution à traiter 100 ml, masse de l'adsorbant 0.1 g, concentration initiale du l'adsorbat 0.1 g/L, température ambiante $20 \pm 2^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation 150 tr/min, pH du milieu 7. A la fin du temps, la suspension a été séparée par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a été analysé par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde 270 nm.

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint et ce, en traçant l'évolution de la quantité adsorbée pour des temps de contact qui varient entre 10 et 60 min d'agitation. La capacité d'adsorption est calculée par la relation (eq. IV.1).

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure V.6.

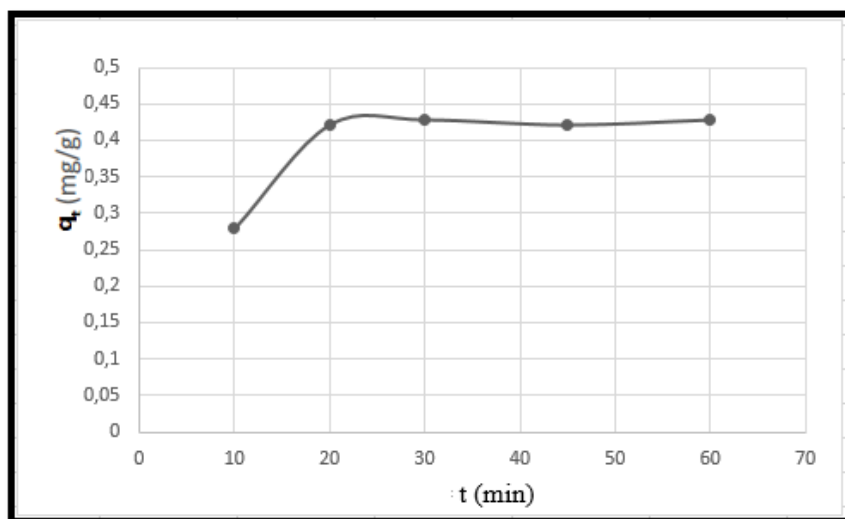


Fig. V.6 : Cinétique d'adsorption pour $m=10\text{mg}$ d'adsorbant.

La figure V.6 représente l'évolution de la capacité d'adsorption du phénol par le charbon en fonction du temps, met en évidence deux parties :

Une première étape très rapide au cours de laquelle 0,27 mg de phénol adsorbée par gramme de charbon sont adsorbés. Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

La deuxième partie est atteinte à 20 min, traduisant la capacité d'adsorption du phénol par le charbon de l'ordre de 0,42 mg de phénol adsorbée par gramme de charbon sont adsorbés à l'intérieur de l'adsorbant, avec une valeur d'élimination de 68,11 % et avec un q_e de 0,42 mg/g. D'une façon générale, les composés organiques tel que le phénol ayant une masse moléculaire élevée et une faible solubilité dans l'eau sont mieux adsorbés. Ce qui concorde avec les données de la littérature. Effectivement, cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. La quantité restante non adsorbée est interprétée par la saturation de la surface de l'adsorbant dont tous les sites d'adsorption sont occupés [6].

V.3.4. Effet de la masse d'adsorbant

Dans le but de déterminer la masse en charbon actif requise pour une adsorption maximale du phénol, nous avons fait varier les masses de l'adsorbant de 0.5 à 0.150 g, les autres paramètres ont été maintenus constants et avec un temps de contact : $t_{eq}=20$ min.

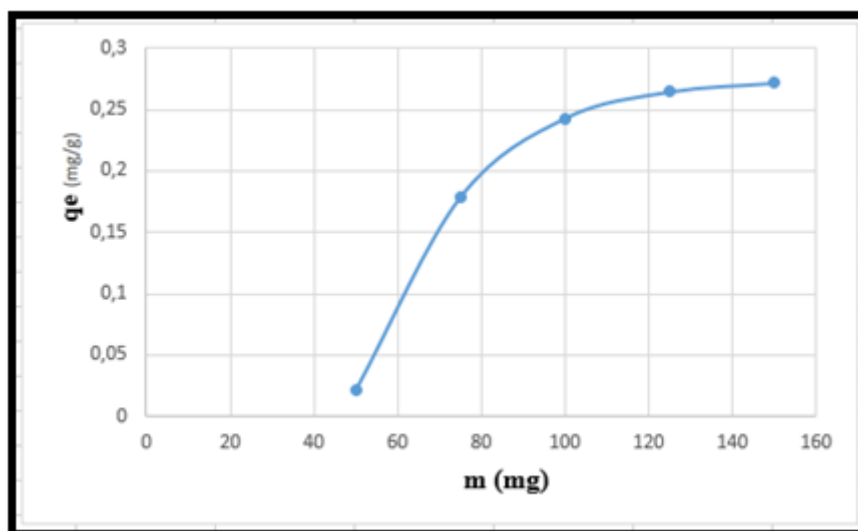


Fig. V.7 : Effet de la masse sur l'adsorption du phénol

Les résultats présentés par la figure V.7 montrent que la masse d'adsorbant à l'équilibre augmente avec l'accroissement de la dose de l'adsorbant (charbon de noyaux de dattes) jusqu'à atteindre un palier d'équilibre, cela se traduit par l'augmentation de pourcentage d'élimination (25 %) avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la dose optimale d'adsorbant (bioadsorbant) est de 0.1g. Les résultats obtenus peuvent être interprétés par le nombre des sites d'adsorption qui augmente avec la masse d'adsorbant, vers un état de saturation [7, 8]. Cette masse optimale sera prise en considération pour toutes les expériences d'adsorption qui suivent.

V.3.5. Effet du pH initial

Le pH du milieu représente un paramètre important agissant grandement sur la capacité d'adsorption des adsorbants naturels et notamment des biosorbants et puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent il contrôle le phénomène d'adsorption. C'est un paramètre qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption.

Les essais expérimentaux de ce paramètre ont été conduits avec des solutions de phénol ajustées par addition d'une goutte d'une solution d'acide HCl (0,1N) et même pour la solution

d'hydroxyde NaOH (0,1N). Les autres paramètres ont été maintenus constants. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V.8.

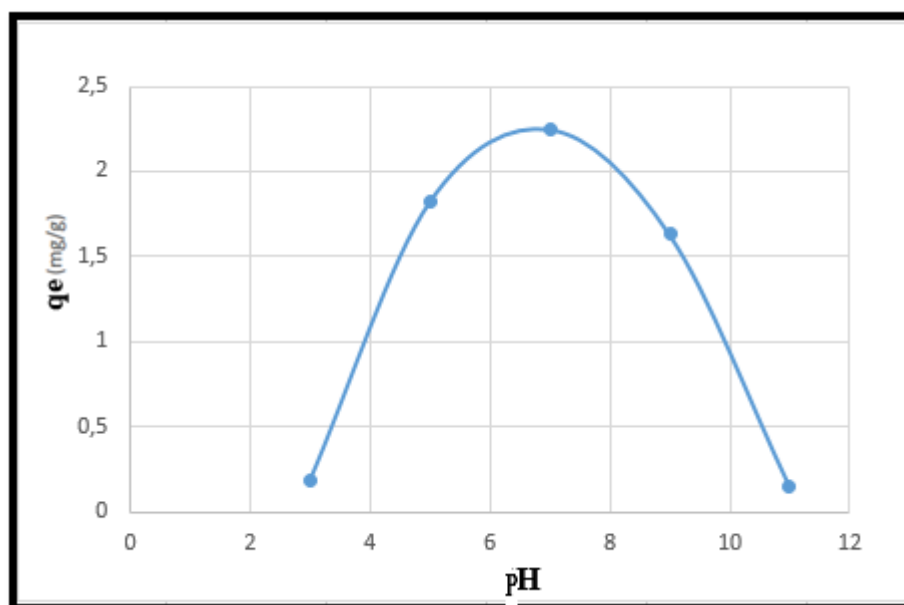


Fig. V.8 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de phénol.

Le pH de la solution affecte la charge de surface de l'adsorbant [9]. Il affecte également le degré d'ionisation des produits pharmaceutiques [10, 11]. La capacité d'adsorption du phénol sur charbon de noyaux de dattes en fonction du pH initial de 3 à 11 est présentée sur la figure 5. Les résultats obtenus, nous a permis de déterminer le milieu optimal de l'adsorption du phénol. Cela montre qu'aux pH compris entre 3 et 8 le rendement d'élimination augmente avec le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 25 % à pH = 8 (basique) pour le système phénol-charbon. Cela peut être expliqué par la présence des sites chargés négativement ($pH > pH_{pcz}$ (8) pour le d'adsorbat (bioadsorbant). Par contre, dans les conditions de pH acides, la surface de l'adsorbant est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre le phénol et la surface positive des biosorbants. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature par [12].

V.3.6. Effet de la concentration initiale de phénol

L'effet de ce paramètre est suivi pour des valeurs de concentrations initiales comprises entre 25 et 200 mg/L, tout en maintenant les autres paramètres constants.

La représentation graphique de la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e) aboutit au graphe de la figure V.9.

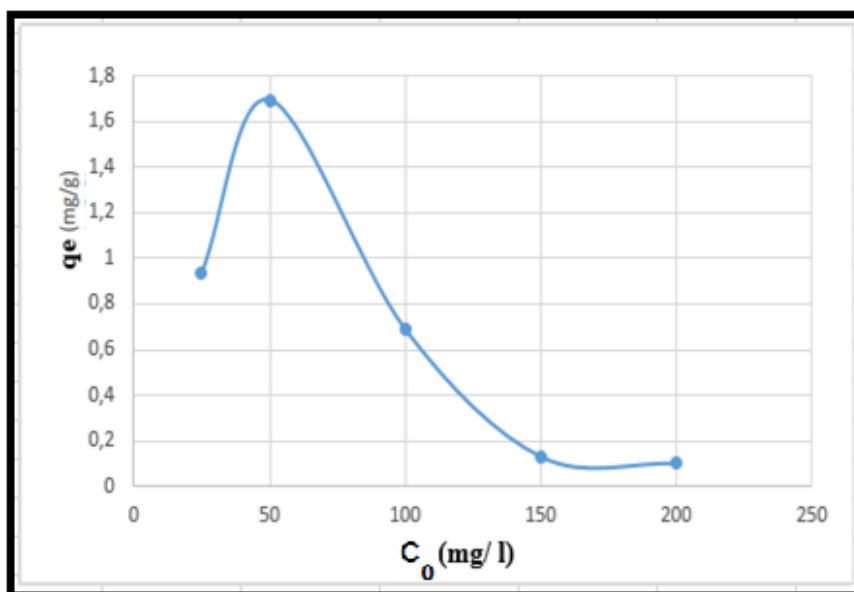


Fig. V.9 : Effet de la concentration sur la quantité adsorbée de phénol.

L'influence de la concentration sur le rendement d'élimination est illustrée dans la figure V.9. On remarque que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol. Ce comportement explique par le fait qu'aux faibles concentrations en polluant, l'accessibilité aux sites actifs est plus facile, ce qui favorise le phénomène d'adsorption.

V.3.7. Effet de la température

La température a une influence particulièrement marquée. Cela se traduit par des phénomènes de l'adsorption spécialement de l'adsorbât sur les parois des pores dépendent de la température.

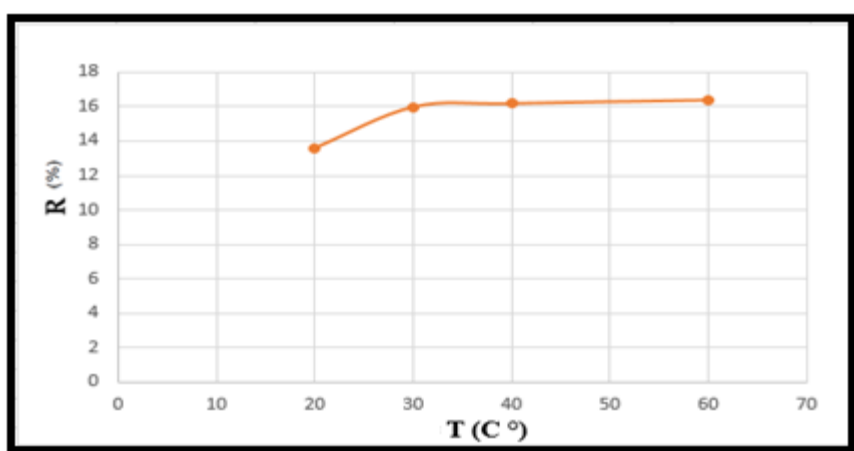


Fig. V.10 : Effet de la température sur le rendement et son efficacité sur le procédé.

Afin de comprendre le phénomène thermodynamique de l'adsorption du polluant sur les adsorbants, nous avons réalisé des expériences de dépollution en faisant varier la température des solutions polluées de T ambiant à 60°C dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.

Les résultats expérimentaux qui d'écrivent ce phénomène sont illustrés dans la figure V.10.

Nous remarquons que l'augmentation de la température influe positivement sur l'adsorption, comme le montre la courbe d'adsorption du phénol. Elle augmente de 13,9 % à 16,02% lorsque la température augmente de 20°C à 30°C . De cela, nous concluons que la température a un effet positif d'adsorption de phénol sur le charbon actif.

Pour des températures plus élevées, la composition chimique du matériau adsorbant peut être influencée. De même les forces d'interaction physiques entre le phénol et l'adsorbant affaiblissent avec l'accroissement de la température.

V.4. Modélisation d'isotherme d'adsorption de phénol

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont aussi des données les plus utilisées pour comprendre les mécanismes d'adsorption, ils permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant et l'élément adsorbé [13]. La forme de l'isotherme est le premier outil expérimental utilisé pour diagnostiquer la nature du phénomène d'adsorption [14]. Les isothermes ont été classées par Giles et al. [15], en quatre groupes principaux: L, S, H et C.

De nombreux modèles sont disponibles, nous avons opté pour deux des plus utilisés dans la littérature dont ; les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les constantes des deux modèles ont été déterminées après la linéarisation de ses deux modèles d'isothermes [16].

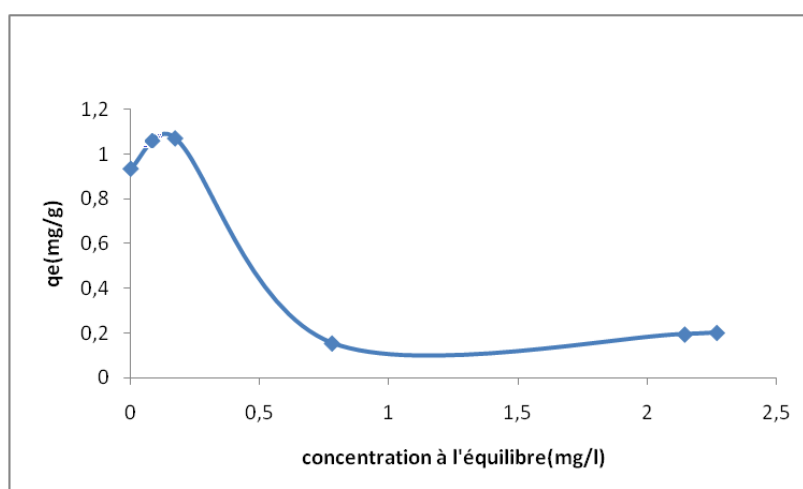


Fig. V.11 : Isotherme d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.

Dans notre travail, les isothermes d'adsorption de phénol sur CA-Noyaux ont été simulées en appliquant le modèle théorique de Langmuir et le modèle empirique de Freundlich afin de déterminer les paramètres d'équilibre.

La figure V.11 trace l'isotherme type d'adsorption de phénol sur le CA-Noyaux.

Selon la classification Giles et al. [15], la figure V.11 montre que les isothermes d'adsorption de phénol sur le CA-Noyaux est de type H, ce qui témoigne des fortes interactions entre les molécules de phénol adsorbées et la surface du CA-Noyaux [15]. Elle appartient au sous groupe 2 qui stipulent que l'adsorption est en monocouche.

V.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle simple le plus communément utilisé est de Langmuir [17]. Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir **qm** et **KL** ; et déterminé aussi le facteur de séparation **RL** défini par [18]. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (**qm**), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre **K⁰** définie par l'équation suivante :

$$K^0 = \frac{(a_{\text{complexes}})_{\text{éq}}}{(a_{\text{sites libres}})_{\text{éq}} \cdot (a_{\text{soluté}})_{\text{éq}}} \quad \dots\dots\dots(\text{eq. V.1})$$

En remplaçant les activités par des concentrations et **K⁰** par **KL**, l'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \quad \dots\dots\dots(\text{eq. V.2})$$

Dont ;

KL constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \right) \quad \dots\dots\dots(\text{eq. V.3})$$

Le rapport R_L tel que est illustré dans l'équation V.3 comme une grandeur sans unité indiquant que lorsque : [19]

- $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable
- $R_L = 0$ le processus d'adsorption est irréversible
- $R_L = 1$ l'adsorption est linéaire
- $R_L > 1$ le processus d'adsorption est défavorisé

Une linéarisation a été obtenue sur tracé graphique représentée sur la figure V.12, qui donne un coefficient de régression de 0,98 et ce qui indique que le modèle de Langmuir s'accorde avec notre modèle expérimental.

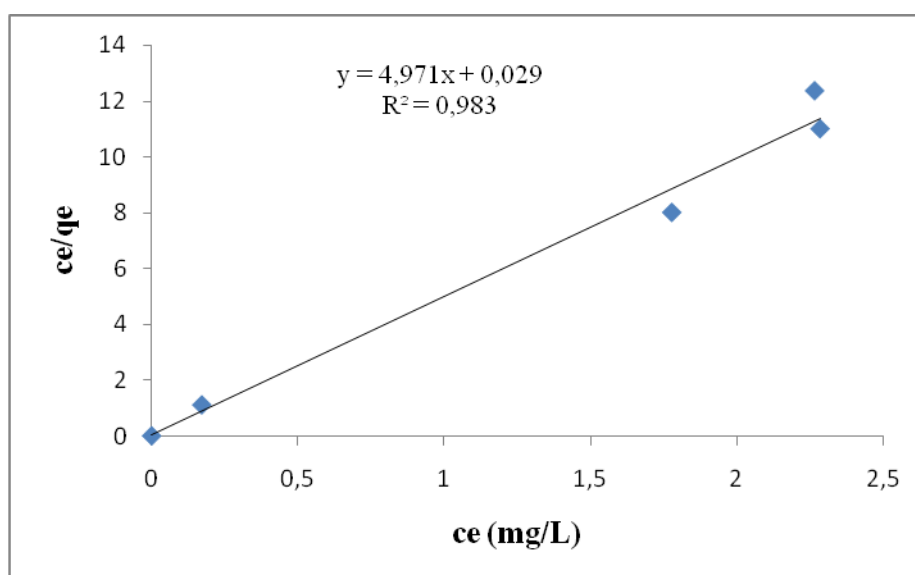


Fig. V.12 : Linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.

V.4.2. Modèle de Freundlich

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Freundlich [20] est le plus communément utilisé. Il est caractérisé par le facteur d'hétérogénéité ($1/n$). Le paramètre d'intensité $1/n$ indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité : [21]

- Lorsque $1/n=0$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées selon l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.4})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.5})$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg/L et q_e en mg/g, l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$

Le tracé graphique de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich, d'après l'équation V.1 est représenté pour le couple adsorbat/adsorbant sur la figure V.13

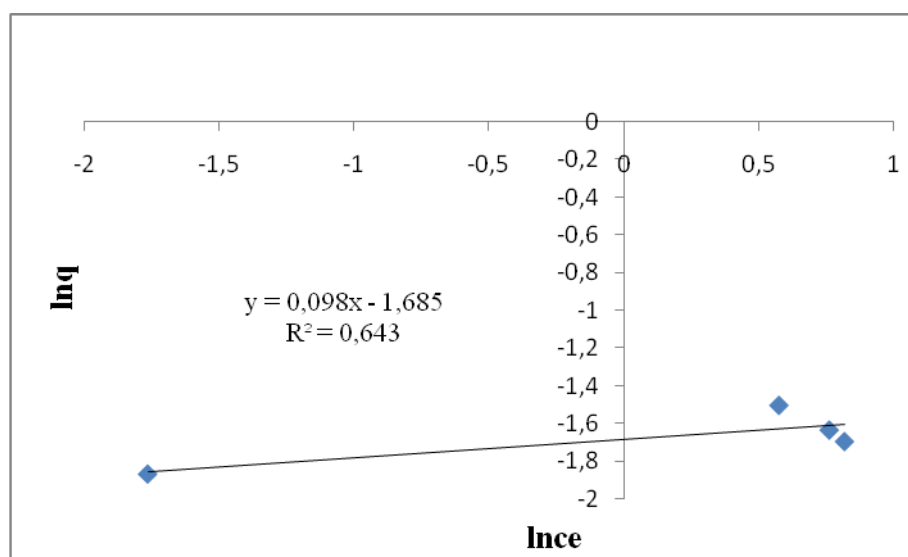


Fig. V.13 : Linéarisation selon le modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.

Les résultats des différents paramètres sont résumés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètres d'adsorption des modèles issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol de Langmuir et Freundlich après sur CA-Noyaux

Modèle	Langmuir					Freundlich		
Paramètre	q_m (mg/g) (Exp)	K_L (l/mg)	q_m (mg/g) (Cal)	R_L	R^2	K_F mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ · L ⁿ · g ⁻¹	1/n	R^2
Valeurs	0.2024	171.47	0.2011	$5.83 \cdot 10^{-5}$	0.983	0.1854	0.098	0.63

D'après les coefficients de corrélations montrés dans le tableau, nous concluons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre, le mécanisme impliqué est donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité [22].

Le facteur de séparation de Langmuir (R_L) calculé est inférieur à l'unité, Ce dernier indique que le CA-Noyaux est un bon adsorbant pour le phénol.

La valeur faible de $1/n$ dans l'équation de Freundlich est synonyme de meilleure propriété d'adsorption [23]. Cette valeur trouvée est inférieure à l'unité, Ceci indiquant que le phénol est donc moyennement adsorbé par l'adsorbant étudié.

V.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol

Pour mieux décrire la cinétique d'adsorption de phénol sur CA-Noyaux, nous avons utilisé les modèles cinétiques de pseudo premier ordre (équation V.6) et pseudo deuxième ordre (équation V.7) [24, 25], en raison de leur simplicité et leur capacité à décrire la cinétique d'adsorption des polluants organiques.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.6})$$

Avec ;

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

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

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.7})$$

Avec ;

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

V.5.1. Modèle Pseudo-premier ordre

La figure V.13 représente la linéarisation du pseudo premier ordre de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les résultats des constantes calculées à partir de cette linéarisation à savoir ; la valeur de quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (q_e), les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et le coefficient de régression R^2 sont regroupés dans le tableau V.2. Ces constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log (q_e - q_t) = f(t)$ (figure V.14).

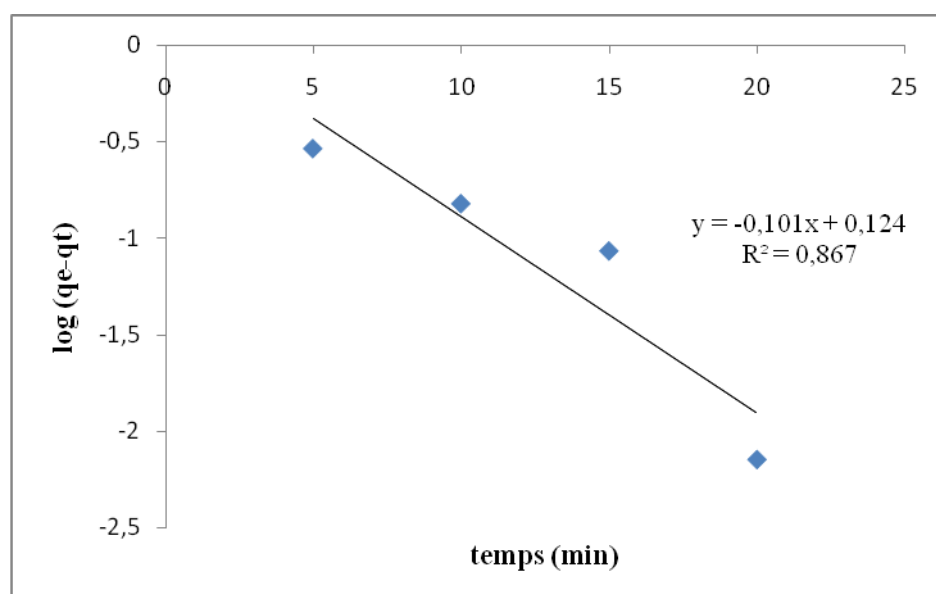


Fig. V.14 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre du phénol sur CA-Noyaux.

La figure V.14 de la linéarisation du modèle de premier ordre montre que le modèle cinétique de pseudo premier ordre n'est pas applicable avec le phénol puisque la valeur estimée de q_e théorique a donné une valeur significativement différente par rapport à la valeur expérimentale avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,867$, ce qui indique une moyenne corrélation. Ce modèle, en faveur d'une diffusion inter-particulaire contrôlée [26], est désavoué par la valeur expérimentale de la quantité de phénol adsorbée q_e calculée par l'application de ce modèle.

V.5.2. Modèle Pseudo -second ordre

L'équation du pseudo-second ordre utilisée est basée sur la capacité de sorption de la phase solide, le modèle du pseudo-second ordre supposant que la chimisorption peut être l'étape de contrôle du débit dans les processus d'adsorption. La courbe linéaire de t/q_t en fonction de t est présentée sur la figure V.15 ci-dessous.

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

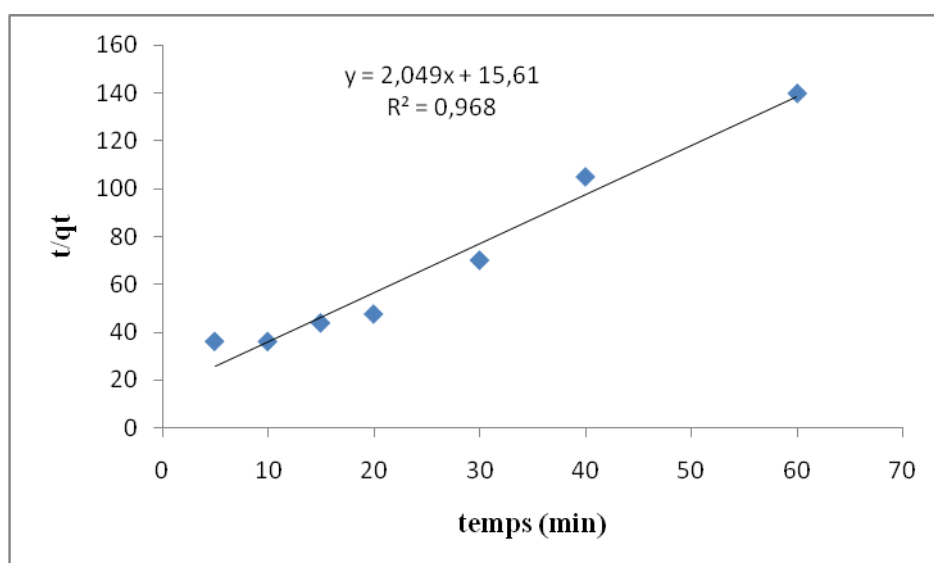


Fig. V.15 : Cinétique d'adsorption de pseudo second ordre du phénol sur CA-Noyaux.

La figure V.15 de la linéarisation du modèle de pseudo deuxième ordre montre que le modèle cinétique du deuxième ordre reflète bien la réaction d'adsorption de couple adsorbant/adsorbat étudié, avec un coefficient de régression ($R^2 = 0,96$), tel qu'il est montré sur le tableau V.2. Ce qui est très proches de l'unité pour la rétention de phénol par le matériau implique que le processus prédominant ici est la chimisorption [27].

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

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

Modèle	Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 nd ordre			
Paramètre	q _e (mg/g)	K ₁ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g) (Exp)	q _e (mg/g) (Cal)	K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Valeurs	1.1320	0.2326	0.867	0.4285	0.4880	0.269	0.968

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

En générale, ce type de cinétique implique l'existence d'un phénomène de chimisorption ou une sorption active entre les molécules du phénol et les groupes fonctionnels des surfaces de l'adsorbant incluant des forces de valence à travers un partage ou un échange d'électron entre les molécules du l'adsorbat et l'adsorbant [28, 29].

V.6. Paramètres thermodynamiques

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption de phénol sur notre matériau (CA-Noyaux), des études ont été faites en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à 4 températures différentes (20, 30, 40 et 60°C). Les expériences ont été réalisées sous les paramètres expérimentaux (masse, pH, temps de contact et concentration initiale) déjà optimisés.

L'énergie d'activation d'adsorption de phénol sur CA-Noyaux peut être calculée par la relation d'Arrhenius [30] :

$$\ln K_d = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.8})$$

Avec :

K_d : constante du pseudo-deuxième ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

k_0 : constante de vitesse d'adsorption ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

E_a : énergie d'activation de l'adsorption (J.mol^{-1}) ;

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

T : température de la solution du milieu réactionnel (K).

Le coefficient de distribution peut être calculé par l'équation V.9 suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \dots\dots\dots (\text{eq. V.9})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.16.

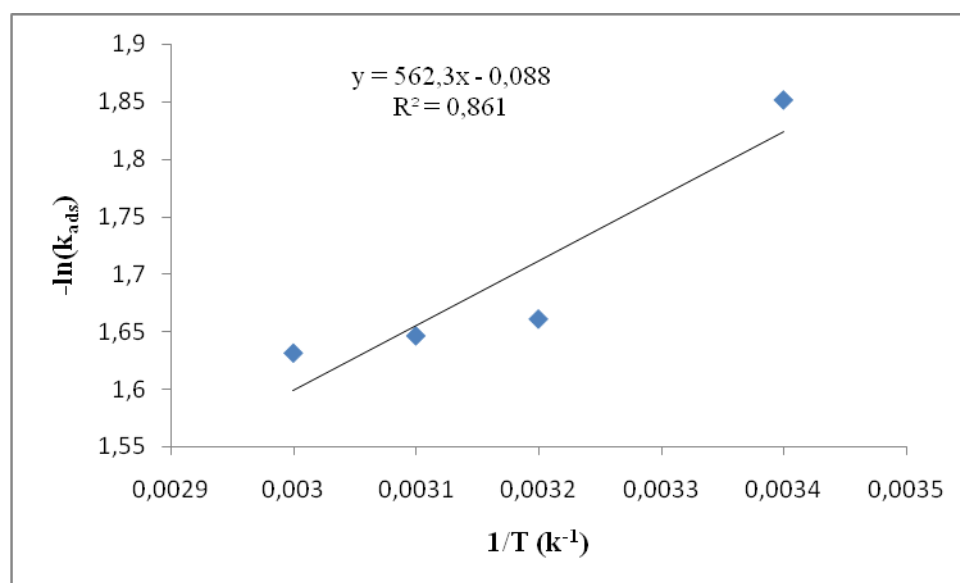


Fig. V.16 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.

L'estimation de l'énergie d'activation permet de prévoir le type d'adsorption physique ou chimique. En effet de faibles énergies d'activation ($4 - 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont caractéristiques d'une adsorption physique, alors que des valeurs élevées d'énergie d'activation ($50 - 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) suggère une adsorption chimique [31].

Dans ce cas-ci le processus de diffusion se réfère au mouvement du soluté à la surface externe de l'adsorbant et non à la diffusivité du matériau le long de la paroi microporeuse interne de l'adsorbant.

Notre résultat indique bien que le processus d'adsorption de phénol sur CA-Noyaux est une chimisorption. L'affinité de phénol pour ce matériau peut être attribuée aux forces de Van Der Waals et aux attractions électrostatiques du phénol et de la surface de l'adsorbat.

Les valeurs des énergies d'activation à différentes températures sont portées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du phénol sur CA-Noyaux.

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
293	4.508	4.672	$7.312 \cdot 10^{-4}$
303	4.181		
313	4.281		
333	4.513		

De tableau V.3, les valeurs de ΔG° sont positives pour le CA-Noyaux, cela indique que le processus d'adsorption du phénol est non spontané. Un comportement similaire a été obtenu par Márjore Antunes et Özcan [32, 33], selon ces auteurs, les valeurs positives de ΔG° indiquent la présence d'une barrière d'énergie au cours du processus d'adsorption. Dans le cas d'adsorption de l'adsorbat, cette barrière d'énergie provenait probablement du fait de la répulsion entre les charges négatives qui étaient présentes à la fois sur la surface de l'adsorbant et les structures d'ions d'adsorbat.

La valeur positive de l'enthalpie d'adsorption ΔH° de phénol sur le CA-Noyaux confirme que le processus est endothermique [34], ce qui signifie que la réaction d'adsorption consomme de l'énergie. Une valeur de $\Delta H < 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indique que le phénomène d'adsorption est physique [35].

La valeur positive de ΔS° a montré le caractère aléatoire accru à l'interface solide/liquide pendant l'adsorption de phénol sur la poudre de CA-Noyaux de dattes; des résultats thermodynamiques similaires ont été rapportés [26].

V.7. Régénération

Il existe un certain nombre de techniques de régénération des Charbons Actifs : thermique, à la vapeur d'eau, par un gaz inerte, désorption par l'eau chaude ; chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs) ; électrochimique ou encore biologique [37].

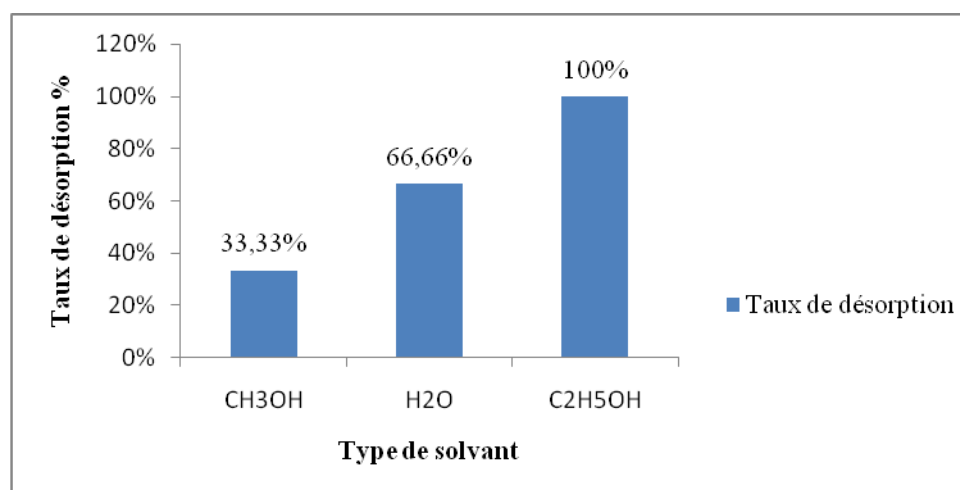


Fig. V.17 : Taux de désorption de CA-Noyaux par différents solvants.

Une fois adsorbé sur le charbon actif des noyaux du palmier dattier, le charbon actif imprégné avec le phénol peut être récupérer en milieu neutre. La désorption a été réalisée par l'ajout de

trois solvants différents à savoir ; H_2O , CH_3OH et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Le mélange a été agité pendant 3 heures, puis le matériau adsorbant a été séparé par filtration puis séchage à $80\text{ }^\circ\text{C}$ dans une étuve. La détermination de la concentration de phénol désorbée (l'adsorbat) est définie au moyen de la spectroscopie d'absorption UV-Visible, par un spectrophotomètre (1200 SHIMADZU) à $\lambda_{\text{max}} = 270\text{ nm}$. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V.17.

D'après les résultats illustrés dans la figure V.17 traduit en termes de pourcentage de désorption de phénol dont ; de 33.33% pour le méthanol, 66.66% pour l'eau et 100% pour l'éthanol.

Références bibliographique :

- [1]. Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J. Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol 168, pp.909–917.
- [2]. Siahmed, F. 2014. Elaboration et caractérisation des matériaux composites à fibres végétales, thèse de Doctorat, USTHB.
- [3]. Ghazali, A., Shirani, M., Semnani, A., Zare-Shahabadi, V., Nekoeinia, M. Optimization of crystal violet adsorption onto date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2008, vol. 6(4), pp.3942–3950.
- [4]. Zeghoud, L., Gouamid, M., Ben Mya, O., Rebiai, A., Saidi, M. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions using two different parts of palm tree: palm frond base and palm leaflets. *Water Air Soil Pollut*, 2019, vol.230, pp.195.
- [5]. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. 2012. Elimination of Organic Micropollutants by Adsorption on Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste. *Chem. Engin. J.* 189-190 203-212.
- [6]. Kifuani, Kifline Milebudi, Anatole Kifuani Kia Mayeko, Philippe Noki Vesituluta, Bernard Ilinga Lopaka, Gracien Ekoko Bakambo, Blaise Mbala Mavinga, Jérémie Muswema Lunguya. 2018. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 12 (1): 558-575.
- [7]. Abbaz, M. 2014. Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère (Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous), 8.
- [8]. N. Fayoud, S. A. Younssi, S. Tahiri, A. Albizane. 2015. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)," *J. Mater. Env. Sci*, vol. 6, no. 11, pp. 3295-3306.
- [9]. E.M. Cuerda-Correa, J.R. Domínguez-Vargas, F.J. Olivares-Marín, J.B. de Heredia. 2010. On the use of carbon blacks as potencial low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river waters, *J. Hazard. Mater.* 177 : 1046–1053.
- [10]. Arya V, Philip L. 2016. Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite. *Micropor Mesopor Mater* 232: 273–280.

- [11]. Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects* 272 : 89-104.
- [12]. Aljeboree, Aseel M., Abbas N. Alshirifi, et Ayad F. Alkaim. 2017. Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon. *Arabian Journal of Chemistry* 10 : S3381-93.
- [13]. Ozer A., Dursun G. (2007). Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard. Mater*, 262-269,146.
- [14]. Baccar R., Sarra M., Bouzid J., Fiki M. Blanquez P. 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbons prepared from agricultural by product, *Chem. Eng. J*, 211-212, 310-317.
- [15]. Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid , Int, Sci*, 47 (3), 755-765.
- [16]. Desjardins, R. (1990). *Le traitement des eaux*, 2^{ème} édit. Editions de l'école polytechnique de Montoreal, 133-198.
- [17]. Langmuir, I. 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Olatinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- [18]. Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović, S., Plećaš, I. (2009). Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, 43(1), 33-40.
- [19]. K. R. Hall, L. C. Eagleton, Andreas Acrivos, Theodore Vermeulen. 1966. Pore-and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 5, 2, 212–223.
- [20]. Freundlich H., *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft. 1909. Leipzig, Germany.
- [21]. Özacar, M., Şengil, İ. A. 2003. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 98(1-3), 211-224.
- [22]. Do, D. 1998. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics* (Vol. 2, pp. 13-34). London: Imperial college press.
- [23]. Bembnowska, A., Pelech, R., Milchert, E. 2003. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *Journal of Colloid and Interface science*, 265(2), 276-282.

- [24]. Lagergren, S. 1898. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24, 1-39.
- [25]. Ho, Y.S., McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions has sphagnum moss flat. *Water Res.*, 34, 735-742.
- [26]. Allen S.J., Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson. 2005. Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes by Kudzu. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 286: 101-9.
- [27]. Qu, Wenyuan, Tong Yuan, Guojun Yin, Shiai Xu, Qing Zhang, and Hongjun Su. 2019. Effect of Properties of Activated Carbon on Malachite Green Adsorption. *Fuel* 249 (August): 45–53.
- [28]. Rahman, M. S.; Sathasivam, K. V. 2015. Heavy metal adsorption onto *Kappaphycus* sp. from aqueous solutions: the use of error functions for validation of isotherm and kinetics models, *BioMed Research International*, 1-13.
- [29]. ÇİFTÇİ, T. D. 2017. Adsorption of Cu (II) on three adsorbents, Fe₃O₄/Ni/Nix Bnano composite, carob (*Ceratonia siliqua*), and grape seeds: a comparative study. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(5), 760-772.
- [30]. D. Thomas, J. Vanderschuren. 1998. Effect of Temperature on NO_x Absorption into Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 11, 4418–4423.
- [31]. Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van Deer Meeren P., Verstraete W. 2003. *Chemosphere*, 53 6 655-6.
- [32]. Antunes M., Esteves V.I., Guégan R., Crespo J.S., Fernandes A.N., Giovanela M. 2012. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chem. Eng. J.* 114–121192.
- [33]. Özcan A.S. Özcan A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 276, 39–46.
- [34]. Tay, T., Erdem, M., Ceylan, B., Karagöz, S. 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbon produced from Soybean oil cake by KOH activation. *Bior.*, 7. 3175-3187.
- [35]. Chairunisa, S.D., Suratman, A., Tanaka, S. 2016. Shirasu Balloons and Polydopamine-Modified Shirasu Balloons for Adsorption of Methylene blue. *Water Air Soil Poll.*, 227, 412.

[36]. Daoud, Mounir, Oumessaâd Benturki, Zoubida Kecira, Pierre Girods, and André Donnot. 2017. Removal of Reactive Dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Date Palm Rachis and Jujube Stones. *Journal of Molecular Liquids* 243: 799–809.

[37]. Catherine A. 2009. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, Université Toulouse,

Conclusión générale

Conclusion générale

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

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

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

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

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

- ❖ L'étude de l'adsorption, nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux favorisant l'adsorption de phénol. Les résultats expérimentaux ont prouvé que l'adsorption dépend principalement du pH du milieu réactionnel et que l'élimination de polluant est favorisée par des pH basique.
- ❖ Concernant les essais de l'effet de la masse, une masse de 0.1g de poudre de charbon actif issu de noyaux de dattes, peut éliminer jusqu'à 68% du phénol. Sous une température ambiante égale à 25°C, les expériences d'adsorption ont permis de déterminer un temps d'équilibre court de 20 minutes. Cela peut nous donner une idée sur la structure de l'adsorbat, et sur l'affinité adsorbant-adsorbat.
- ❖ Les résultats obtenus des cinétiques et isothermes d'adsorption indiquent que l'adsorption suit le modèle cinétique du deuxième ordre et que l'équilibre d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de Langmuir qui a donné les meilleurs résultats

pour le couple adsorbant/adsorbat étudiés, ce qui nous confirme l'adsorption en monocouche de phénol par le matériau élaboré.

- ❖ L'étude thermodynamique a donné des valeurs positives de ΔG° , ΔH° et ΔS pour la rétention du phénol par le charbon activé indiquant que le processus d'adsorption est endothermique. Les résultats obtenus après notre étude expérimentale confirment que les noyaux de dattes ont un grand potentiel à être transformées en charbon actif de haute qualité. Ce matériau activé est peu coûteux et très efficace pour le traitement des eaux usées industrielles.

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

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

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