

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03**  
**FACULTE DE GENIE DES PROCEDES**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT**

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

## **Mémoire**

**PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER**  
**EN GENIE DES PROCEDES**  
**OPTION : GENIE DES PROCEDE DE L'ENVIRONNEMENT**

# **TESTS, EXPLORATION ET EVALUATION DE LA SORPTION DU PHENOL PAR LES NOYAUX DE DATTE**

**Présenté par :**

**M<sup>lle</sup> Abbaz Ilham**

**M<sup>lle</sup> Kassir Manel**

**Dirigé par :**

**Dr. Arris Sihem**

**Grade : MCA**

**Session : Juillet**

**2018-2019**



# Remerciements

*Avant tout, nous devons Allah le tout puissant, de nous avoir donné le courage pour mener à terme ce travail.*

*Nous remercions profondément, notre encadreur Mme Arris Sihem, en reconnaissance de son suivie, de ses orientations et de ses conseils judicieux tout le long de la réalisation de ce travail.*

*Nos vifs remerciements vont aussi aux membres de jury, qui ont accepté de juger ce modeste travail.*

*A Mme ZERDAZI Rania chef de département de Génie de l'Environnement, sincères remerciements pour sa gentillesse et ses conseils.*

*On n'oubliera jamais d'adresser un grand remerciement à la Doctorante Abbaz Amina pour son aide et sa disponibilité.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant aidé de près ou de loin à l'achèvement de ce mémoire.*



*Ilham et Manel*



# Dédicace

*Merci Allah (mon Dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.*

*Je dédie ce modeste travail*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, qui éclaire mon chemin et m'illumine de douceur et d'amour, que dieu te garde pour nous **Papa**.*

*A ma très chère **Maman** en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont elle a fait preuve à mon égard.*

*A mes deux frères **Oussama** et **Chamss Eddine**, ainsi que mes sœurs **Amina**, **Khadidja** et **Khaoula**.*

*A tous les membres de ma famille : tante, oncle, cousin maternel, cousin paternel.*

*A ceux que j'aime beaucoup, qui m'ont toujours soutenus et étaient toujours à mes côtés, es chères amies spécialement : **Asma Ayyat**, **Zahra**, **Meriem**, **Rawnak Hadjer**, **Dounia**, **Foulla**,  
et en particulier **Boutheyna**.*

*Je termine avec la personne qui a partagé tous le travail, qui a supporté mon humeur au moment de stress, ma binôme **Manel***

*Et à tous qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

**Ilham.**

# *Dédicace*

*Louange à Allah (Dieu) Le tout puissant*

*Je dédie le fruit de mon modeste travail :*

*À ma très chère mère*

*Symbole d'amour et d'affection*

*À mon père*

*Qu'il trouve ici le fruit de son sacrifice et son encouragement*

*À mon chers frère Moncef et ma soeur Hadjer*

*À toute ma famille*

*Et à toute la promotion de génie envéronnement 2018/2019*

*À tous mes amies surtout :*

*Fatima, Zahra, Marieme, Hadjer, Dounia, Imen, Foulla et mon*

*Binôme Ilham*

*À tous ceux que j'aime et que je respecte.*

*À ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus  
difficiles*

*Et ceux à qui je dois tant*

*Je vous aime tous et j'espère que la vie vous réservera*

*Plein de bonheur,*

*De réussite, de prospérité et une très bonne santé.*

*Que ce travail soit le témoignage sincère et affectueux de ma  
profonde reconnaissance pour tout ce que vous avez fait pour moi*

*«Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons  
pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles»*

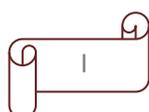
*Manel*

## Table des matières

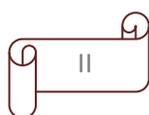
Table des matières	I
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VIII
Liste des sigles et abréviations	XI
Introduction générale	1

## Chapitre 1 Revue bibliographique

1.1 Introduction	3
1.2 Les eaux usées	3
1.2.1 Définition	3
1.2.2 Les types des eaux usées	3
1.2.2.1 Les eaux usées domestiques	3
1.2.2.2 Les eaux usées industrielles	4
1.2.2.3 Les eaux pluviales	4
1.2.2.4 Les eaux usées urbaines	4
1.3 La pollution par le chrome (VI)	5
1.3.1 Généralités	5
1.3.2 Propriétés générales du chrome	5
1.3.4 Divers propriétés physiques du chrome	6
1.3.5 Norme de rejets du chrome	6
1.3.6 Toxicité du chrome	6



1.4 Pollution par les phénols et dérivées	7
1.4.1 Principales sources d'exposition	7
1.4.2 Propriétés physiques et chimiques du phénol	8
1.4.3 L'utilisation du phénol	9
1.4.4 Toxicité du phénol et les risques de pollution de l'environnement	9
1.4.4.1 L'être humain	9
1.4.4.2 Le milieu aquatique	10
1.4.4.3 Atmosphère	10
1.4.4.4 Sols	10
1.4.5 Norme en vigueur	10
1.4.6 Traitements des eaux résiduaires phénoliques	10
1.4.6.1 La coagulation	11
1.4.6.2 La floculation	11
1.4.6.3 Traitement biologique	11
1.4.6.4 Oxydation Avancée	11
1.4.6.5 L'adsorption	12
1.4.7 Choix de la méthode de traitement	12
1.4.8 Synthèses des travaux de recherches	12
1.5 L'adsorption	15
1.5.1 Définition de l'adsorption	15
1.5.2 Type d'adsorption	16
1.5.3 Capacité d'adsorption	16
1.5.4 Cinétique d'adsorption	17
1.5.5 Les adsorbants	17
1.5.5.1 Définition	18

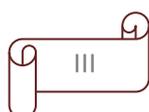


1.5.5.2 Propriétés physique	18
1.5.5.3 Les adsorbants industriels	18
1.5.6 Les biosorbants	19
1.5.7 Les noyaux de datte	19

## **Chapitre 2**

### **Matériels et méthodes**

2.1 Introduction	21
2.2 Les produits utilisés	21
2.3 Méthodologie expérimentale	22
2.3.1 Préparation des solutions	22
2.3.2 Préparation du support	22
2.3.2.1 Les noyaux de datte	22
2.3.2.2 Déchets des palmiers	22
2.4 Matériels utilisés	23
2.5 Méthodes d'analyse	24
2.5.1 La spectrophotométrie UV et visible	24
2.5.2 La spectroscopie Infrarouge (IR)	25
2.5.2.1 Définition	25
2.5.2.2 Principe	25
2.6 Protocole expérimental	25
2.6.1 Pour le phénol	26
2.6.2 Pour le chrome	26



2.7 Etalonnage	27
----------------	----

## **Chapitre 3**

### **Caractérisation d'adsorbant (ND)**

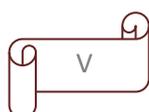
3.1 Introduction	29
3.2 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	29
3.2 Le pH de point de charge nulle (pHpzc)	31
3.3 Indice d'iode	32
3.4 Indice de bleu de méthylène	33
3.5 Indice de phénol	34
3.6 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge	35

## **Chapitre 4**

### **Résultats et discussions**

4.1 Introduction	37
4.2 Résultats obtenus pour le chrome	37
4.2.1 L'effet du temps de contact	37
4.2.2 Effet du pH	38
4.2.3 Effet de la concentration initiale du chrome	40
4.3 Effet des paramètres physico-chimiques sur la sorption du phénol par les ND	43

4.3.1 L'effet du temps de contact	43
4.3.2 Etude de la cinétique d'adsorption	44
4.3.2.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	44
4.3.2.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	46
4.3.2.3 Modèle de la cinétique de la diffusion intra particulaire (IPD)	48
4.3.3 L'effet du pH	51
4.3.4 L'effet du rapport solide/ liquide	54
4.3.5 L'effet de la concentration initiale du phénol	56
4.3.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	57
4.3.6.1 L'isotherme de langmuir	57
4.3.6.2 L'isotherme de Freundlich	61
4.3.6.3 L'isotherme de Temkin	62
4.3.6.4 L'isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller)	63
4.3.7 Effet de la température	65
4.3.7.1 Etude thermodynamique	65
4.4 Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience	67
4.4.1 Plan factoriel complet	67
4.4.2 Paramètres statistiques du modèle	69
4.4.3 Test de signification des effets	72
4.4.4 Analyse de la variance. Validation du premier modèle	76
<b>Conclusion générale</b>	78
<b>Références bibliographiques</b>	80
<b>Annexe</b>	86



## Liste des Tableaux

Tableau	Titre	page
<b>Tableau 1.1</b>	Propriétés physiques du chrome	6
<b>Tableau 1.2</b>	Synthèse des travaux de recherche	14
<b>Tableau 1.3</b>	Caractéristiques des adsorbants naturels.	15
<b>Tableau 2.1</b>	les produits utilisés	21
<b>Tableau 2.2</b>	L'étalonnage du phénol	27
<b>Tableau 2.3</b>	L'étalonnage du chrome	28
<b>Tableau 3.1</b>	Détermination des fonctions de surface du charbon des ND	30
<b>Tableau 3.2</b>	Détermination du $pH_{pzc}$ de l'adsorbant	31
<b>Tableau 3.3</b>	Capacité d'adsorption de bleu de méthylène	34
<b>Tableau 3.4</b>	Concentration du phénol libérée de charbon de noyaux de datte dans l'eau	35
<b>Tableau 4.1</b>	Concentration du phénol libéré des déchets des palmiers dans l'eau	42
<b>Tableau 4.2</b>	Rendement d'élimination du phénol en fonction du temps en %	43
<b>Tableau 4.3</b>	Les constantes cinétiques du pseudo premier ordre	45
<b>Tableau 4.4</b>	Constantes cinétiques du pseudo deuxième ordre	47
<b>Tableau 4.5</b>	Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du phénol (1 <sup>er</sup> ordre, 2 <sup>ème</sup> ordre et la couche diffuse)	51
<b>Tableau 4.6</b>	Les constants de l'isotherme de Langmuir pour chaque type.	61
<b>Tableau 4.7</b>	des modèles et des isothermes d'adsorption du phénol.	64
<b>Tableau 4.8</b>	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol.	66
<b>Tableau 4.9</b>	Le plan factoriel 2 <sup>5</sup>	68
<b>Tableau 4.10</b>	Matrice des expériences avec facteurs codés, non-codés et la réponse	68

## Liste des tableaux

---

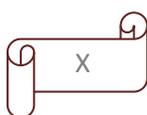
<b>Tableau 4.11</b>	Les effets individuels et d'interactions	69
<b>Tableau 4.12</b>	Erreur entre résultats expérimentaux et résultats estimés à l'aide du modèle linéaire	73
<b>Tableau 4.13</b>	Test de signification	74
<b>Tableau 4.14</b>	Analyse de la variance ANOVA	76

## Liste des figures

Figure	Titre	page
<b>Figure 1.1</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	17
<b>Figure 1.2</b>	Les noyaux de datte	20
<b>Figure 2.1</b>	Les noyaux de datte	22
<b>Figure 2.2</b>	Les N.D après calcination	22
<b>Figure 2.3</b>	Les N.D après broyage et tamisage	22
<b>Figure 2.4</b>	Déchets des palmiers	23
<b>Figure 2.5</b>	Déchets des palmiers après broyage	23
<b>Figure 2.6</b>	Balance de précision	23
<b>Figure 2.7</b>	Plaque chauffante	23
<b>Figure 2.8</b>	Le four	23
<b>Figure 2.9</b>	pH mètre	23
<b>Figure 2.10</b>	Etuve	23
<b>Figure 2.11</b>	Centrifugeuse	23
<b>Figure 2.12</b>	Spectrophotomètre UV-Visible	24
<b>Figure 2.13</b>	Spectrophotomètre infrarouge	24
<b>Figure 2.14</b>	Spectrophotomètre UV-visible pour le phénol	24
<b>Figure 2.15</b>	La solution du chrome VI	27
<b>Figure 2.16</b>	Les essais de l'adsorption du chrome VI après dosage	27
<b>Figure 2.17</b>	La courbe d'étalonnage du phénol	27
<b>Figure 2.18</b>	La courbe d'étalonnage du chrome VI	28
<b>Figure 3.1</b>	Détermination des fonctions acides et basiques de surface	31
<b>Figure 3.2</b>	pH du point de charge zéro	32

<b>Figure 3.3</b>	Quantité du phénol adsorbée	35
<b>Figure 3.4</b>	Spectre IR de l'adsorbant avant et après adsorption	36
<b>Figure 4.1</b>	Effet du temps de contact sur la rétention du chrome hexavalent Conditions : $C_0=100$ mg/l, pH=4, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $r = 10$ g/l	38
<b>Figure 4.2</b>	L'effet du pH sur l'adsorption du chrome	39
<b>Figure 4.3</b>	La variation du rendement d'adsorption de phénol en fonction du pH pour $C_0=100$ mg/l	39
<b>Figure 4.4</b>	L'influence du pH sur la capacité maximal de rétention du chrome Conditions : $C_0=100$ mg/l, $t=120$ min.	40
<b>Figure 4.5</b>	L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du chrome.	41
<b>Figure 4.6</b>	L'influence de la concentration initiale sur la capacité maximale de rétention du chrome	41
<b>Figure 4.7</b>	Concentration du phénol libérée des déchets des palmiers dans l'eau en fonction du temps	42
<b>Figure 4.8</b>	Effet du temps de contact sur la rétention du phénol Conditions : $C_0=50$ mg/l, pH naturel =7.57, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $r = 20$ g/l	43
<b>Figure 4.9</b>	Modèle cinétique du pseudo premier ordre Conditions : pH naturel =7.57, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $r = 20$ g/l	45
<b>Figure 4.10</b>	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre Conditions : $C_0=50$ mg/l, pH naturel =7.57, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $S/L=20$ g/l	45
<b>Figure 4.11</b>	Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre Conditions : pH naturel =7.57, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $S/L=20$ g/l	47
<b>Figure 4.12</b>	Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre Conditions : $C_0=50$ mg/l, pH naturel =7.57, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $r = 20$ g/l	47
<b>Figure 4.13</b>	Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire	49
<b>Figure 4.14</b>	Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire Conditions : $C_0=50$ mg/l, pH naturel =7.57, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $r = 20$ g/l	49
<b>Figure 4.15</b>	Modèle cinétique de la couche diffuse du phénol de la tranche linéaire Pour $C=50$ mg/l	50
<b>Figure 4.16</b>	L'effet du pH sur l'adsorption du phénol Conditions : $C_0=50$ mg/l, pH naturel =7.57, $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $r = 20$ g/l	52
<b>Figure 4.17</b>	L'influence du pH sur la capacité maximal de rétention du phénol	52

	Conditions : $C_0=50\text{mg/l}$ , $t=240\text{ min}$ , $\text{pH naturel}=7.57$ , $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $S/L=20\text{g/l}$	
<b>Figure 4.18</b>	La variation du rendement d'adsorption de phénol en fonction du pH	53
	Conditions : $C_0=50\text{mg/l}$ , $\text{pH naturel}=7.57$ , $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $r=20\text{g/l}$	
<b>Figure 4.19</b>	Effet du rapport solide /liquide du charbon actif sur la capacité d'adsorption du phénol. Conditions : $C_0=50\text{ mg/l}$ , $\text{pH}=7.57$ , $T\pm 20^\circ\text{C}$	54
<b>Figure 4.20</b>	Effet du rapport solide /liquide sur le rendement d'adsorption du phénol	55
	Conditions : $C_0=50\text{ mg/l}$ , $\text{pH}=7.57$ , $T\pm 20^\circ\text{C}$	
<b>Figure 4.21</b>	L'influence du rapport solide / liquide sur le rendement maximale de rétention du phénol	55
<b>Figure 4.22</b>	L'effet de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption du phénol.	56
	Conditions : $\text{pH}=7,57$ , $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $t=240\text{min}$ , $S/L=20\text{g/l}$	
<b>Figure 4.23</b>	L'effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité de rétention.	57
	Conditions : $\text{pH}=7,57$ , $T\pm 20^\circ\text{C}$ , $t=240\text{min}$ , $r=20\text{g/l}$	
<b>Figure 4.24</b>	Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir type 1 pour la rétention du phénol.	59
<b>Figure 4.25</b>	Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir type 2 pour la rétention du phénol.	59
<b>Figure 4.26</b>	Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir type 3 pour la rétention du phénol.	60
<b>Figure 4.27</b>	Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir type 4 pour la rétention du phénol.	60
<b>Figure 4.28</b>	Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir type 5 pour la rétention du phénol.	61
<b>Figure 4.29</b>	Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich	62
<b>Figure 4.30</b>	Représentation linéaire de modèle de Temkin.	63
<b>Figure 4.31</b>	Représentation linéaire de modèle de BET pour le phénol.	64
<b>Figure 4.32</b>	Effet de la température sur la capacité de rétention du phénol.	65
<b>Figure 4.33</b>	Courbe représentative d'étude thermodynamique pour le phénol.	66
<b>Figure 4.34</b>	La représentation graphique des effets	71
<b>Figure 4.35</b>	La représentation graphique des paramètres d'interaction	72



## Liste des sigles et abréviations

Symbole	Désignation	Unité
<b>A</b>	Absorbance	-
<b>abs</b>	Absorbance	-
<b>b</b>	Constante de Temkin	-
<b>b<sub>0</sub>....b<sub>i</sub></b>	Les coefficients linéaires	-
<b>C</b>	Concentration massique du composé dosé	[g.l <sup>-1</sup> ]
<b>C<sub>0</sub></b>	La concentration initiale de l'adsorbat	[mg.l <sup>-1</sup> ]
<b>C<sub>e</sub></b>	La concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution	[mg.l <sup>-1</sup> ]
<b>CML</b>	Le carré moyen dû à la régression	-
<b>CMR</b>	Le carré moyen dû aux résidus	-
<b>CMT</b>	Le carré moyen total	-
<b>Cr (III)</b>	Chrome trivalent	-
<b>Cr(VI)</b>	Chrome hexavalent	-
<b>D</b>	Coefficient de diffusion	[cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
<b>DDL</b>	Degré de liberté	-
<b>e<sub>i</sub></b>	Erreur entre résultats expérimentaux et résultats estimés à l'aide du modèle linéaire	-
<b>E.P.A</b>	Environmental protection against pollution	-
<b>Er</b>	Erreur	-
<b>E.R.U</b>	Eaux résiduaires urbaines	-
<b>Fe(III)</b>	L'oxyde de ferre	-
<b>I</b>	Intensité du faisceau émergent	[A]

## Liste des sigles et abréviations

<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité du faisceau incident	[A]
<b>IBC</b>	Courbes de percé idéales	-
<b>I<sub>BM</sub></b>	Indice de bleu de méthylène	[mg.g <sup>-1</sup> ]
<b>I<sub>d</sub></b>	Indice d'iode	[mg.g <sup>-1</sup> ]
<b>k</b>	Nombre de facteurs	-
<b>k</b>	Coefficient spécifique d'absorption massique	[l.cm <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ]
<b>K</b>	Constante de l'équilibre d'adsorption	[l.mg <sup>-1</sup> ]
<b>K</b>	Constante de BET	-
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante de vitesse de la cinétique du premier ordre	[min <sup>-1</sup> ]
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante de vitesse de la cinétique du deuxième ordre	[g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ]
<b>K<sub>c</sub></b>	Constante d'équilibre thermodynamique	-
<b>K<sub>f</sub></b>	Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant	[(mg.g <sup>-1</sup> )]. (mg.ml <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>
<b>1/n</b>	L'affinité du soluté pour l'adsorbant	-
<b>k<sub>int</sub></b>	Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire	[mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup> ]
<b>K<sub>L</sub></b>	La constante de Langmuir	[l.mg <sup>-1</sup> ]
<b>l</b>	Épaisseur de la cuve	[cm]
<b>LC</b>	Luffa cylindrica	-
<b>m</b>	La masse de l'adsorbant	[g]
<b>n</b>	nombre d'expérience	-
<b>N</b>	Normalité des solutions utilisées pour le titrage	[N]
<b>ND</b>	Noyaux de datte	-
<b>O.M.S</b>	L'organisation mondiale de la santé	-
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène	-
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	Potentiel d'hydrogène du point zéro charge	-

## Liste des sigles et abréviations

<b>q</b>	Capacité d'adsorption	[mg.g <sup>-1</sup> ]
<b>q<sub>e</sub></b>	La capacité d'adsorption à l'équilibre	[mg.g <sup>-1</sup> ]
<b>q<sub>t</sub></b>	La capacité d'adsorption à l'instant t	[mg.g <sup>-1</sup> ]
<b>r</b>	Le rapport de masse	[g.l <sup>-1</sup> ]
<b>R</b>	La constante universelle des gaz parfaits	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
<b>R<sup>2</sup></b>	Facteur de corrélation	-
<b>R<sub>L</sub></b>	facteur de séparation ou paramètre d'équilibre	-
<b>S</b>	La variance commune des résidus	-
<b>SCEL</b>	Somme des carrés des écarts due à la liaison	-
<b>SCER</b>	Somme des carrés des écarts des résidus	-
<b>S<sub>i</sub><sup>2</sup></b>	La variance commune de tous les effets	-
<b>STCE</b>	Somme totale des carrés des écarts	-
<b>T</b>	Température	[°C]
<b>T<sub>b</sub></b>	Temps de percé	[min]
<b>t<sub>i</sub></b>	"t" de Student pour chaque effet	-
<b>TOAs</b>	Techniques d'oxydation avancées	-
<b>T<sub>s</sub></b>	Le temps requis pour l'épuisement du lit à adsorption rapide infinie	[min]
<b>V</b>	Volume de la solution	[l]
<b>V<sub>f</sub></b>	Le volume du filtrat pris du volume de la solution V <sub>sol</sub>	[ml]
<b>VME</b>	Volume massique équivalent	[mg.m <sup>-3</sup> ]
<b>V<sub>sol</sub></b>	Volume de la solution mélangée avec l'adsorbant	[ml]
<b>V<sub>titr</sub></b>	Volume de la solution utilisée pour le titrage	[ml]
<b>X<sub>1</sub>.....X<sub>n</sub></b>	les facteurs de dimension codée	-
<b>Y<sub>est</sub></b>	La réponse estimée par le modèle	-

## Liste des sigles et abréviations

---

$Y_i^{est}$	La réponse estimée à l'aide du modèle linéaire	-
$Y_i^{exp}$	La réponse observée lors de la réalisation des expériences	-
$Y_{exp}$	La réponse expérimentale	-

## Introduction Général

La pollution des eaux peut être causée par des polluants bactériologiques ou chimiques; ces derniers peuvent être de nature minérale ou organique. L'élimination de la pollution organique est un problème complexe et délicat à cause de la nature très diverse des substances toxiques et des divers stades de leur dégradation [1]. Le phénol peut être présent à des concentrations importantes et est considéré comme y compris les composés les plus toxiques. En fait, sa concentration dans l'air, l'eau ou le sol peut varier de quelques ppm à 4g/l, dans les cas de pollution systématique sévère [2], considérant que, selon le E.P.A (Environmental protection against pollution), la concentration maximale de phénol autorisée est de 5 ppm (19 mg/m<sup>3</sup>). Le phénol peut être un composé très nocif pour les organismes vivants, même à de très faibles concentrations [3].

Les eaux contaminées par le phénol utilisé comme un intermédiaire important de synthèse dans l'industrie (pesticides, produits pharmaceutique, colorants....etc.), nécessitent des traitements physico-chimiques. L'adsorption sur des charbons actifs est citée parmi les meilleures méthodes d'élimination des polluants en milieu aqueux. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matières premières; citons par exemple, les déchets végétaux (coque de noix et d'amandes, noyaux de pêches, d'abricots, de prunes...etc.) [1].

Cette étude a pour objectif l'évaluation des noyaux de datte comme adsorbant non conventionnel à faible coût pour l'enlèvement du phénol à partir de solution aqueuse.

Par conséquent, ce travail débute par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le mémoire est organisé en trois chapitres, en plus d'une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre consiste une bibliographie approfondie sur les eaux usées ; le phénol et le chrome (VI) et ses domaine d'application, propriétés, toxicité et Normes ; ensuite nous avons rappelé les principaux procédés d'élimination du phénol. Enfin une description sur l'adsorption et l'examinassions de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption du phénol par divers matériaux biosorbant, avec une revue sur les différent adsorbant.

Le second chapitre quant à lui est une présentation du dispositif et du protocole expérimental ainsi que les résultats d'étalonnage du phénol et du chrome (VI).

Le troisième chapitre est réservé aux résultats obtenus de la caractérisation de notre adsorbant 'charbon des noyaux de datte'

Le quatrième chapitre est réservé aux résultats obtenus et les interprétations des expériences qui concernent la cinétique de l'adsorption du phénol en solution aqueuse ainsi que les résultats obtenues de tests de signification des paramètres d'adsorption par un plan factoriel en utilisant la méthodologie des plans d'expérience.

Enfin, nous présenterons une conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

## Chapitre 1

### Revue bibliographique

#### 1.1 Introduction

La pollution en général est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous produit d'activité humaine, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes.

La pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature par des polluants organiques (matières colorantes, dérivés phénoliques...etc.) ou inorganiques (métaux lourds) qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles ou les eaux souterraines

#### 1.2 Les eaux usées

##### 1.2.1 Définition

Selon REJSEK (2002), les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine.

Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels [4].

##### 1.2.2 Les types des eaux usées

Les problèmes d'environnement liés aux activités et à la concentration des populations et des sociétés humaines deviennent de plus en plus importants. En effet, que soit au niveau industriel, urbaine ou agricole, la pollution générée par l'homme affecte de plus en plus le cycle de l'eau, les traitements artificiels doivent venir en aide et compléter les cycles naturels d'auto-épuration. Les eaux usées arrivant au niveau des stations d'épuration proviennent principalement de cinq sources :

###### 1.2.2.1 Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées ou phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires [5].

### 1.2.2.2 Les eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre.

On peut néanmoins, faire un classement des principaux rejets industriels suivant la nature des inconvénients qu'ils déversent :

- Pollution due aux matières en suspension minérales (Lavage de charbon, carrière, tamisage du sable et gravier, industries productrices d'engrais phosphatés....) ;
- Pollution due aux matières en solution minérales (usine de décapage, galvanisation...)
- Pollution due aux matières organiques et graisses (industries agroalimentaires, équarrissages, pâte à papier...)
- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers (raffineries de pétrole, porcherie, produits pharmaceutiques.....) ;
- Pollution due aux rejets toxiques (déchets radioactifs non traités, effluents radioactifs des industries nucléaires....).

Certaines d'entre elles devront faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles sont mêlées aux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent par le fonctionnement des usines de dépollution [6,7].

### 1.2.2.3 Les eaux pluviales

Elles peuvent aussi constituer la cause de pollutions importantes des cours d'eau notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles) puis en ruisselant des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huile de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...).

En outre, lorsque le système d'assainissement est dit « unitaire » les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations d'épuration peuvent imposer un déversement (délestage) de ce « mélange » très pollué dans le milieu naturel.

Enfin, dans les zones urbaines les surfaces construites rendent les sols imperméables et ajoutent le risque d'inondation à celui de la pollution [7].

### 1.2.2.4 Les eaux usées urbaines

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage

collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité [8, 9].

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [10].

### 1.3 La pollution par le chrome (VI)

#### 1.3.1 Généralités

Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement.

Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes [11].

#### 1.3.2 Propriétés générales du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51.996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0.067 nm, Cr (III) = 0.061 nm, Cr (VI) = 0.044 nm.

Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [12].

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition.

**1.3.4 Divers propriétés physiques du chrome** [13]**Tableau 1.1:** Les propriétés physique du chrome

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	$1.39 \pm 0.05 \text{ \AA}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Point de fusion	$1\ 875 \text{ }^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$2\ 671 \text{ }^\circ\text{C}$
Énergie de fusion	$16.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$344.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Volume molaire	$7.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Pression de vapeur	$990 \text{ Pa à } 1856.85 \text{ }^\circ\text{C}$

**1.3.5 Norme de rejets du chrome**

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents.

Avant que les eaux usées ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution pour le chrome [14] :

\* La valeur limite de rejet du chrome trivalent ( $\text{Cr}^{+2}$ ) :  $0.05 \text{ mg/l}$

\* La valeur limite de rejet du chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{+6}$ ) :  $0.1 \text{ mg/l}$

Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire décret exécutif N°26 du 26 avril 2006.

**1.3.6 Toxicité du chrome**

Dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome

(III). Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète.

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [15].

#### 1.4 Pollution par les phénols et dérivés

Le phénol et ses dérivés sont considérés comme un indice de pollution d'une eau, leur nuisance la plus marquante est le goût de chlorophénols qui apparaît dans l'eau en présence de chlore pour des teneurs extrêmement faibles de ces produits. Normalement il suffit de réduire la teneur en phénol pur à 1µg/L pour être à l'abri des goûts, on peut dans certains cas déceler encore des traces de goûts de chlorophénols à la dégustation avec une teneur de 0.1 à 0.01 µg/L.

Le seuil de détection organoleptique des chlorophénols est largement inférieur aux valeurs qui seraient dangereuses pour la santé du consommateur, on éliminera donc ces substances jusqu'à les rendre indétectables au goût.

Les dérivés phénols ont une biodégradabilité variable suivant leur composition. Les doses maximales rencontrées dans les eaux de rivières. Bien que perceptibles au goût, ne seraient pas toxique (2701µg/l dans le RHIN le fleuve d'Europe centrale et de l'Ouest, 351µg/l dans le fleuve européen MEUSE, 401µg/l dans le fleuve français SEINE) [16].

Le phénol est un des polluants les plus répandu dans les eaux usées, sa toxicité aigüe est estimée à 1.5 g/L.

Rappelons que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. D'une manière générale les composés phénoliques sont les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [17].

##### 1.4.1 Principales sources d'exposition

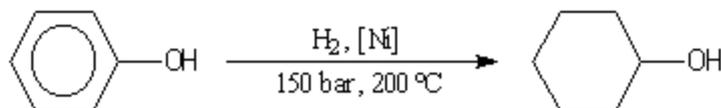
La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol.

Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même

pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac [18].

### 1.4.2 Propriétés physiques et chimiques du phénol

Le phénol est un produit de synthèse pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ( $VME = 19 \text{ mg.m}^{-3}$ ) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine (Lister 1867). On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au Nylon 6,6.



A l'heure actuelle le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène ou cumène par l'oxygène de l'air (procédé Hock). Le sous-produit de la réaction est la propanone (acétone) qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Ce procédé particulièrement avantageux illustre une des caractéristiques de la chimie industrielle moderne.

Les principales caractéristiques du phénol sont [19]:

- Formule brute :  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$
- Masse molaire : 94,11 g/mole
- pKa : 9.9 à 20°C
- Point de fusion : 41°C
- Point d'ébullition : 182°C sous pression atmosphérique
- Densité (liquide) : 1,049
- Densité (solide) : 1,071
- La solubilité du phénol dans l'eau est de 90 g/L à 20°C.
- Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone.
- Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- La réduction du phénol en présence du zinc conduit au benzène.
- A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

### 1.4.3 L'utilisation du phénol

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires afin de synthétiser des résines, aussi pour la fabrication de médicaments, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huile [20].

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol (A) utilisé dans la fabrication des résines thermodurcissables du type phénol formaldéhyde, de caprolactame utilisé dans la fabrication de nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphényl-éthers, de chlorophénols et autres substances chimiques telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine et l'acide picrique [21].

### 1.4.4 Toxicité du phénol et les risques de pollution de l'environnement

#### 1.4.4.1 L'être humain

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits [22].

Absorbé facilement par ingestion, par inhalation ou à travers la peau, le phénol, est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfoconjugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastro-intestinal.

Une étude réalisée chez l'homme a montré qu'après 8 heures d'exposition à des vapeurs de phénol (6 à 20 mg/L), les sujets éliminent en 24 heures la totalité de la dose absorbée, que l'absorption ait eu lieu par inhalation [23].

#### a) L'intoxication aigue

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la surface exposée devient blanche, la douleur due à la brûlure ne se manifestant qu'avec retard en raison de l'action analgésique du produit. La faible volatilité du phénol limitant des risques d'inhalation de concentration importante. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet.

Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les projections sur l'œil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate [24].

### **b) Intoxication chronique**

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges) et des troubles cutanés (eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale [24].

#### **1.4.4.2 Le milieu aquatique**

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

#### **1.4.4.3 Atmosphère**

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.

#### **1.4.4.4 Sols**

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [22].

### **1.4.5 Norme en vigueur**

L'organisation mondiale de la santé (O.M.S), indique comme teneur des phénols dans l'eau destinée à la consommation de 0.5 micro gramme/litre [25], par contre la réglementation Algérienne fixe cette teneur en phénol pour les rejets industriels à 0.5 milligramme/litre [26].

#### **1.4.6 Traitements des eaux résiduaires phénoliques**

Pour diminuer ou supprimer les nuisances des produits phénoliques contenus dans les eaux, divers processus chimiques, biologiques ou physicochimiques sont utilisés en vue de leur récupération ou leur destruction complète ou partielle, les techniques suivantes peuvent être utilisées [27] :

### 1.4.6.1 La coagulation

A pour objectif d'agglomérer les particules entre elles. Les colloïdales sont en effet naturellement maintenues en suspension sous l'action des forces électrostatiques de répulsion. Pour rompre ces forces et déstabiliser les colloïdes, on injecte des réactifs appelés «coagulants» qui conduisent à la formation de précipités insolubles appelés « floccs » capables de décanter. L'injection du réactif se fait dans un compartiment sous forte agitation. Les réactifs utilisés sont des sels de fer et d'aluminium (sulfate d'aluminium, aluminat de sodium, sulfate ferreux ou ferrique, chlorure ferrique, etc.) [28].

### 1.4.6.2 La floculation

A pour objectif d'accroître le volume, le poids et la cohésion du floc formé. Dans un compartiment distinct de celui de la coagulation, on réalise une agitation lente qui permet grâce à l'injection d'un réactif appelé « flocculant », l'agglomération des floccs et donc leurs grossissements. Les réactifs généralement utilisés sont la silice activée, les alginates de sodium et les poly électrolytes [29].

### 1.4.6.3 Traitement biologique

Son principe repose sur la digestion des composés organiques avec conséquences la production de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> et/ou un accroissement de la population de microorganisme, ces microorganismes métabolisent pour leur propre croissance, la demande en oxygène est élevée ce qui nécessite une bonne aération du milieu [30].

### 1.4.6.4 Oxydation Avancée

Cette technique particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables, est basée sur la formation d'espèces oxydantes très réactives.

Les TOAs sont basées sur l'utilisation des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire pour la dégradation des polluants organiques.

Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est disponible :

- procédés d'oxydation chimiques, utilisant le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone combinés, l'eau de Javel, le réactif de Fenton etc.
- procédés d'oxydation activée par les UV (photocatalyse), les ultrasons ou la radiolyse gamma.
- procédés UV améliorés, tel que UV/Ozone, UV/Peroxyde d'hydrogène, UV/Air [31].

#### 1.4.6.5 L'adsorption

Ce procédé figure parmi les méthodes les plus courantes, leur principe est la rétention d'un composé à la surface d'un solide, donc c'est un traitement efficace pour enlever la matière organique, par exemple le charbon actif peut être utilisé pour enlever les phénols, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensioactifs ...etc. [32]

#### 1.4.7 Choix de la méthode de traitement

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique...etc., L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. L'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est également très sollicité, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux [33].

#### 1.4.8 Synthèses des travaux de recherches

##### **Etude en colonne à lit fixe d'adsorption du phénol sur un charbon actif Préparé à partir de la bagasse de la canne à sucre**

L'adsorption en lit fixe est devenue une application industrielle fréquemment utilisée dans les processus de traitement des eaux usées. Différents adsorbants à faible coût ont été étudiés pour leur applicabilité dans le traitement de différents types d'effluents. Dans cette étude, le potentiel du charbon actif de bagasse de canne à sucre a été étudié pour l'élimination du phénol aqueux dans une colonne à lit fixe. La bagasse de canne à sucre a été activée thermiquement sous 600 °C en l'absence d'air. Une série d'expériences par lots ont été réalisées afin d'identifier l'isotherme d'adsorption appropriée. Les isothermes d'équilibre de Langmuir et de Freundlich ont été analysées en fonction des données expérimentales et les paramètres associés ont été estimés. Les résultats ont révélé que l'isotherme de Langmuir correspond le mieux aux données expérimentales. Des expériences en lit fixe ont été effectuées et des courbes de percée ont été établies en faisant varier la hauteur du lit de charbon actif. En conséquence, les courbes de percée idéales (IBC) ont été préparées et la capacité de lit (BC), la longueur du lit non utilisé (LUB), le temps requis pour l'épuisement du lit à adsorption rapide infinie  $T_s$  et les temps de percée  $T_b$  ont été calculés pour chaque scénario.

**Adsorption en phase liquide du phénol par un charbon actif dérivé de la bagasse à la noisette**

Les eaux usées contenant des composés phénoliques posent un grave problème de rejet en raison de leur faible biodégradabilité, de leur toxicité élevée et de leurs aspects écologiques. Dans cette étude, l'adsorption du phénol d'une solution aqueuse sur du charbon actif obtenu à partir de bagasse de noisettes activée avec du  $ZnCl_2$  a été étudiée. Des expériences d'adsorption ont été effectuées à pH constant dans différentes conditions expérimentales de temps de contact, de concentration en phénol, de température et de dose d'adsorbant. L'équilibre d'adsorption a été atteint en 300 minutes. Des études ont montré que l'efficacité d'élimination du phénol augmentait avec l'augmentation de la dose d'adsorbant et de la concentration en phénol. La température n'a pas été affectée de manière significative lors de l'élimination du phénol. Des isothermes d'adsorption de Freundlich et de Langmuir ont été appliquées aux données expérimentales. Les modèles isothermes de Freundlich et de Langmuir s'adaptent bien aux données d'adsorption pour toutes les températures. Les capacités d'adsorption calculées à partir de l'équation de Langmuir se sont avérées être de 97,36, 91,32 et 99,27 mg / g pour 25, 35 et 45 °C, respectivement. La présente étude montre que le charbon actif dérivé de la bagasse de noisette peut être utilisé comme adsorbant à faible coût pour l'adsorption du phénol.

**Adsorption du phénol à partir de solutions aqueuses par les fibres de *Luffa cylindrica* : études cinétiques, isothermes et thermodynamiques**

La présente étude porte sur l'élimination du phénol d'une solution aqueuse par adsorption sur un adsorbant à faible coût : Les fibres de *Luffa cylindrica* (LC). Des expériences d'adsorption ont été effectuées en fonction du pH, du temps de contact, de la concentration en phénol, de la dose d'adsorbant et de la température. Les conditions optimales pour une adsorption maximale sont : pH=7, dose LC de 3 g/L. Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin – Radushkevich ont été sélectionnés pour évaluer l'adsorption du phénol sur la LC. Il a été constaté que le modèle isotherme de Langmuir correspond le mieux à l'adsorption de phénol sur LC. L'équation du taux de pseudo-second ordre ainsi que le modèle de diffusion des micropores ont bien décrit les données cinétiques. Le processus d'adsorption s'est révélé être un processus exothermique. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol ont été calculés. L'analyse FT-IR confirme que l'adsorption de phénol sur LC a une capacité d'adsorption bonne et favorable.

### Élimination du phénol de la solution aqueuse par adsorption sur la levure *Saccharomyces Cerevisiae*

Le but de cette étude est d'étudier la possibilité de *Saccharomyces Cerevisiae* comme adsorbant pour élimination du phénol d'une solution aqueuse. Le *Saccharomyces cerevisiae* a été caractérisé par Brunauer Emmett Teller (BET) et transformée de Fourier (FT-IR). Les propriétés d'adsorption de *Saccharomyces cerevisiae* vis-à-vis du phénol ont été systématiquement étudiés, y compris l'effet du pH, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale. L'adsorption du phénol diminuait avec l'augmentation du pH. Les données expérimentales ont été analysées par Langmuir et Modèles de Freundlich afin de décrire les isothermes d'équilibre. Les données d'équilibre correspondent bien à celles de Langmuir avec une constante de corrélation ( $R^2$ ) supérieur à 0,99. L'étude a montré que *Saccharomyces cerevisiae* pouvait être utilisé comme matériau adsorbant nouveau et efficace pour l'élimination du phénol d'une solution aqueuse.

**Tableau 1.2 :** Synthèse des travaux de recherche.

Synthèses	Auteur	Année	adsorbant	Capacité maximal (mg/g)
Adsorption du phénol à partir de solutions aqueuses par les fibres de <i>Luffa cylindrica</i> : études cinétiques, isothermes et thermodynamiques.	Abdelwahab et al.	2009	les fibres de <i>Luffa cylindrica</i>	10.37
Adsorption en phase liquide du phénol par du charbon actif dérivé de la bagasse à la noisette.	Belgin Karabacakoglu	2008	La bagasse à la noisette	99.27
Des études de colonne à lit fixe d'adsorption pour l'élimination des aqueux	H.D.S.S. Karunarathne and B.M.W.P.K.	2013	Sugarcane Bagasse	35.71

Phénol de charbon actif Préparé à partir Sugar cane Bagasse.	Amara singh			
Elimination du phénol de la solution aqueuse par adsorption sur levure, saccharomyces cerevisiae	Moyo et al	2012	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	26.95

### Quelques adsorbants naturels

La préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique [34].

**Tableau 1.3** Caractéristiques des adsorbants naturels

matériaux	pH point zéro charge	Indice d'iode (mg /g)	Indice de bleu de méthylène (mg /g)
la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca	inférieur à 7	989,86	613,17
le phosphate naturel	1.84	506	67

## 1.5 L'adsorption

### 1.5.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière plus ou moins réversible.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide). Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique [35].

### 1.5.2 Type d'adsorption

Les deux types des forces d'adsorption sont respectivement : la physisorption et la chimisorption.

#### a) L'adsorption physique « physisorption »

La fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [36].

#### b) L'adsorption chimique « chimisorption »

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation des liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbant et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [37].

### 1.5.3 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de substrat adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée en mg de polluant/g d'adsorbant par la relation suivante [38] :

$$q = (C_0 - Ce) \frac{V}{m} \quad (1.1)$$

Avec :

$q$  : La capacité d'adsorption (mg/g).

$C_0$  : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

$Ce$  : La concentration résiduelle de la solution (mg/L).

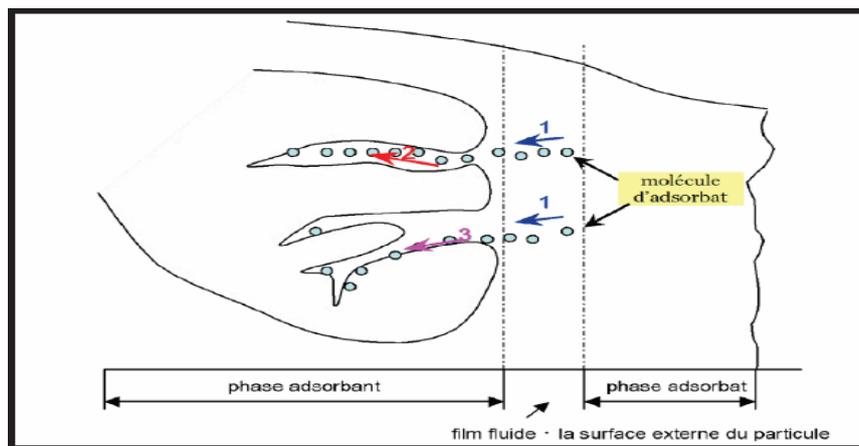
$V$  : Le volume de la solution (L).

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

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé ; en effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber [39].

### 1.5.4 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes dans la figure ci-dessus [40] :



**Figure 1.1** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

- Étape 01 : Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- Étape 02 : Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- Étape 03 : Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

## 1.5.5 Les adsorbants

### 1.5.5.1 Définition

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon

la nature des molécules présentes dans le mélange. Les adsorbants des industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [41].

### 1.5.5.2 Propriétés physique

- Forme (poudre, granulés ...).
- Dimensions.
- Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- Distribution des diamètres de pores.
- Volume poreux.
- Densité (apparente, réelle...) [42].

### 1.5.5.3 Les adsorbants industriels

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [43].

#### a) Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [43].

#### b) Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire. Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être

compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ), etc. [41].

### c) Gels de silice

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique), le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé.

La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silices sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel [41].

### d) Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base des polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [41].

### e) Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [41].

## 1.5.6 Les biosorbants

Le terme biosorbant désigne un grand nombre des produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable, les adsorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles. Les déchets agricoles comme par exemple la peau de banane, les déchets de thé vert, la balle de riz, la bagasse de canne à sucre, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des noix...exc. [44].

## 1.5.7 Les noyaux de datte

Le fruit du palmier dattier (datte) est une baie sous forme allongée [45], oblongue ou arrondie contenant deux parties :

**Une partie comestible :** est représentée par la chair ou pulpe dont la forme, la consistance, la couleur à maturité sont variables selon les variétés (Les dimensions de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 g, selon la couleur va de blanc jaunâtre au noir passant par les couleurs ambre, rouges, brunes plus en moins foncées):

- Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau.
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.
- Un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau.

**Une partie non comestible :** représente 7 à 30 % du poids de la datte formée par la graine ou le noyau ayant une consistance dure, variables selon les variétés, le noyau de forme allongée est de grosseur variable. Il est composé d'un albumen blanc, dur et carné, protégé par une enveloppe cellulosique de couleur brune. L'amande ou albumen contient une cellulose dite cyclase, leurs dimensions sont très variables selon les variétés, elles sont en général de 2.5 cm de longueur et de 0.9 cm de largeur [46].



**Figure 1.2 :** Les noyaux de datte.

Dans notre étude nous avons utilisé un noir de charbon à base de noyaux de datte calcinés.

## Chapitre 2

### Matériels et méthodes

#### 2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents produits naturels ou chimiques, le matériel utilisé au cours de cette étude, ainsi que le protocole expérimental suivi.

#### 2.2 Les produits utilisés

Au cours de cette étude nous avons utilisé les produits regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 2.1** : Les produits utilisés

Le Nom	Marque	La formule chimique	MM g/mol	Utilisation
phénol	SIGMA-ALDRICH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94,11	Solution phénol (Adsorbat) Indice de phénol.
Acide chlorhydrique	PANCREAC	HCl	36.46	Méthode de Bohem . Ajustement de pH.
hydroxyde de sodium	SIGMA-ALDRICH	NaOH	39.997	Méthode de Bohem. Ajustement de pH .
Chlorure de sodium	Panreac	NaCl	58.44	pH (pzc).
carbonate de sodium	BIOCHEM chemopharma	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99	Méthode de Bohem.
Bicarbonate de sodium	BIOCHEM chemopharma	NaHCO <sub>3</sub>	84.007	Méthode de Bohem.
Thiosulfate de sodiure	Pancreac	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,11	Indice d'iode.
iode	PANREAC	I <sub>2</sub>	253,81	Indice d'iode.
Bleu de Méthylène	BIOCHEM chemopharma	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> CIN <sub>3</sub> S	319,85	Indice de BM.
1,5-diphenylcarbazide	/	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	242.282	Dosage de chrome.
acide sulfurique	CARLO ERBA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,079	Dosage de chrome.

Acétone	AnalaR NORMAPUR	$C_3H_6O$	58.08	nettoyage de la verrerie
Dichromate de potassium	Panreac	$K_2Cr_2O_7$	261,97	solution du chrome (adsorbat)

## 2.3 Méthodologie expérimentale

### 2.3.1 Préparation des solutions

Des solutions de phénol, chrome, bleu de méthylène, de NaOH, de  $Na_2CO_3$ , de  $NaHCO_3$ , de  $Na_2S_2O_3$ , de HCl, ont été préparé à différentes concentrations utilisant de l'eau distillée.

### 2.3.2 Préparation du support

#### 2.3.2.1 Les noyaux de datte

Les étapes suivies pour la préparation de notre biosorbant sont les suivantes :

- 1) Lavage des noyaux de datte avec l'eau distillée.
- 2) calcination dans un four à ( $600^\circ C$ ) pendant 15 min.
- 3) Broyage avec mortiers et pilons porcelaine.
- 4) Tamisage dans un tamis de  $125\mu m$ .
- 5) Chauffage dans une étuve à  $50^\circ C$  pendant 15 minutes avant chaque utilisation.



**Figure 2.1 :** Les noyaux de datte.



**Figure 2.2 :** Les ND après calcination.



**Figure 2.3 :** Les ND après broyage et tamisage.

#### 2.3.2.2 Déchets des palmiers

Les étapes suivies pour la préparation de notre biosorbant sont les suivantes :

- 1) Broyage avec mortiers et pilons porcelaine.
- 2) Tamisage dans un tamis de  $125\mu m$ .



**Figure 2.4** Déchets des palmiers



**Figure 2.5** Déchets des palmiers après broyage et tamisage

**2.4. Matériels utilisés**

1-La balance de précision

KERN PL



**Figure 2.6** : Balance de précision

2- Les agitateurs

VELP SCIENTIFICA



**Figure 2.7** : Plaque chauffante

3-Le four

Nabertherm GmbH



**Figure 2.8** : Le four

4- pH mètre

HANNA instruments



**Figure 2.9** : pH mètre

5- Etuve

J.P SELECTA



**Figure 2.10** : Etuve

6- Centrifugeuse

SIGMA 2-16



**Figure 2.11** : Centrifugeuse

6- Spectrophotomètre  
JASCO V-630



**Figure 2.12 :** Spectrophotomètre  
UV-Visible

7- Spectrophotomètre infrarouge  
JASCO FT/IR-4600



**Figure 2.13 :** Spectrophotomètre infrarouge

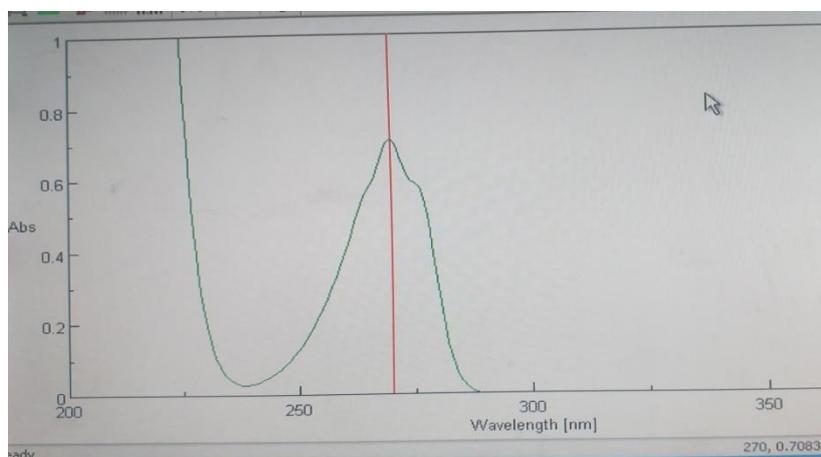
## 2.5 Méthodes d'analyse :

### 2.5.1 La spectrophotométrie UV et visible

La spectrophotométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et sur tous quantitative d'un grand nombre d'espèce inorganique et organique.

Les domaines de longueurs d'onde considérés ici sont : pour la radiation ultraviolet (UV), compris entre 200 et 400 nm (phénol à 270 nm) et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (Chrome VI à 540 nm).

L'interaction du visible et ultraviolet avec la matière, en particulier avec une cellule contenant une substance sous forme moléculaire fournit de l'information qualitative sur cette substance. Celle-ci est déduite de l'observation de spectre obtenu en portant l'absorbance ou la transmittance en fonction de la longueur d'onde [47].



**Figure 2.14:** Spectrophotomètre U.V-visible pour le phénol.

### Loi de Beer Lambert

Beer a établi une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. On associe à ses travaux ceux de Lambert qui avait posé les bases de la photométrie. Il en résulte la loi de Beer Lambert présentée sous la forme actuelle [48]:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = k \cdot C \cdot l \quad (2.1)$$

Avec:

*A*: Absorbance

*I*: Intensité du faisceau émergent (A)

*I*<sub>0</sub>: Intensité du faisceau incident (A)

*k*: Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)

*C*: Concentration massique du composé dosé (g/l)

*l*: Épaisseur de la cuve (cm)

### 2.5.2 La spectroscopie Infrarouge (IR)

#### 2.5.2.1 Définition

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région de spectre IR s'étend de 0.75 à 300µm soit en nombre d'onde de 4000 cm<sup>-1</sup> à 670 cm<sup>-1</sup> [49].

#### 2.5.2.2 Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique [50].

### 2.6 Protocole expérimental

L'étude de l'adsorption du phénol ou du chrome ont été réalisées en mode batch dans un bécher sous agitation et à température ambiante.

### 2.6.1 Pour le phénol

L'étude de la rétention du phénol a été réalisée en variant la masse des noyaux de datte de 0,25g à 2g, le pH de 2 à 12, la concentration initiale de 10 mg/l à 200 mg/l et le temps de contact de 5min à 240min. Ceci en adoptant les étapes suivantes :

- Mettre 100ml de la solution de phénol à concentration connue dans un bécher contenant la masse de support désirée pour l'obtention d'une suspension support-solution (S/L).
- Mettre cette suspension sous agitation de 300tr/min à une température ambiante pendant 4h.
- Prélèvement des échantillons avec une seringue à des temps différents.
- Filtration de l'échantillon avec un filtre millipore de (0.2 $\mu$ m).
- Mesure de l'absorbance par l'UV-visible à une longueur d'onde ( $\lambda=270$ nm).
- Calcul de la capacité de rétention.

$$q = (C_0 - C_e) V/m \quad (2.2)$$

Avec :

$q$ : La capacité d'adsorption (mg/g) ;

$C_0$ : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ;

$C_e$ : La concentration résiduelle de la solution (mg/L) ;

$V$ : Le volume de la solution (L)

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

- Calcule du rendement R %.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (2.3)$$

### 2.6.2 Pour le chrome

On procède avec les mêmes étapes cités précédemment sauf que pour le chrome la masse du support est fixée à 2,5 g dans un volume de 250 ml avec un temps d'agitation de 2h, et la mesure d'absorbance se fait à une longueur d'onde  $\lambda=540$ nm.

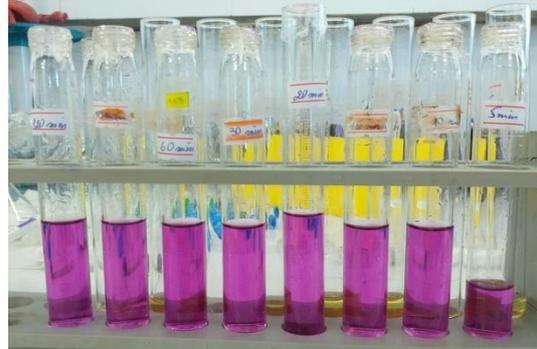
#### Procédure de dosage du chrome

- Dans un tube à essais, on mélange 5 ml d'échantillon filtré avec 4 ml d'acide sulfurique 2N, 0,8 ml de l'eau distillée et 0,2 ml de Diphényl-carbazyde.
- Visser les bouchons sur les tubes et agiter lentement et doucement en inversant le tube quelques fois.

- c) Attendre au moins 10 minutes, sans dépasser 2 heures, pour le développement de la couleur (violet).
- d) Analyser par UV à  $\lambda=540\text{nm}$  et déduire la concentration résiduelle.



**Figure 2.15 :** La solution du chrome VI.



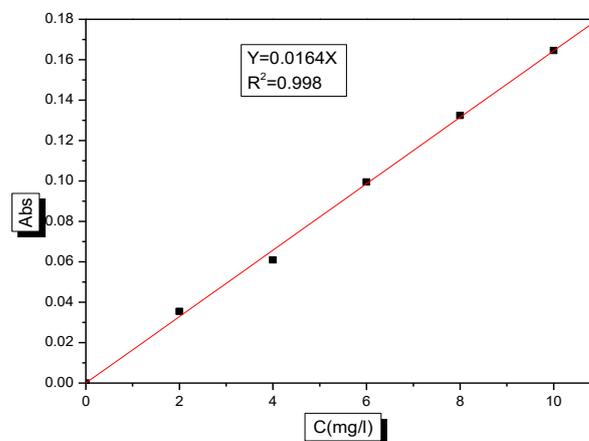
**Figure 2.16 :** Les essais de l'adsorption du Chrome VI après dosage

## 2.7 Etalonnage

Une série de solutions de concentrations bien déterminée ont été analysées par UV. Nous établissons ainsi, la droite d'étalonnage représentant l'absorbance, en fonction de la concentration initiale.

**Tableau 2.2 :** L'étalonnage du phénol

C (mg/l)	2	4	6	8	10
Abs	0.0355	0.0609	0.0995	0.1324	0.1645



**Figure 2.17 :** La courbe d'étalonnage du phénol.

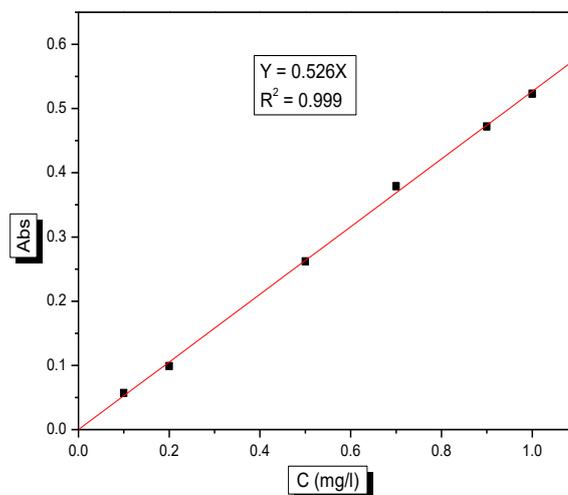
La courbe d'étalonnage est représentée par l'équation suivante :

$$Y = B X \quad \text{où : } B = 0.01641 \quad R = 0.99877$$

$$Y = 0.01641X$$

**Tableau 2.3** : L'étalonnage du chrome VI

C (mg/l)	0.1	0.2	0.5	0.7	0.9	1
Abs	0,057	0,099	0,262	0,379	0,472	0,523



**Figure 2.18** : La courbe d'étalonnage du chrome VI

La courbe d'étalonnage est représentée par l'équation suivante :

$$Y = B X \quad \text{où : } B = 0.52677 \quad R = 0.99951$$

$$Y = 0.52677X$$

## Chapitre 3

### Caractérisation d'adsorbant (ND)

#### 3.1 Introduction

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé (ND).

Suivant les moyens disponibles nous avons considéré les analyses de caractérisation suivantes :

- Les fonctions de surface par la méthode de Boehm,
- Le pH de point de charge zéro  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ,
- L'indice d'iode,
- L'indice de phénol,
- L'indice du bleu de méthylène,
- L'infrarouge.

#### 3.2 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Pour cela nous avons procédé comme suit [51,52] :

- 1- Des échantillons de 0,1 g du charbon des noyaux de datte mis en contact avec quatre solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{HCl}$  de concentration 0,1 M.
- 2- Mettre ces solutions sous une agitation (simple avec des barreaux magnétiques) à une vitesse constante 200 tr/min pendant 4 jours à la température ambiante.
- 3- Après l'agitation nous avons centrifugés les solutions considérées.
- 4- Titrage de 10 ml du filtrat par une base forte ou un acide fort ( $\text{HCl}$  ou  $\text{NaOH}$ ) avec l'ajout de deux gouttes de phénolphtaléine ou méthyle orange comme indicateur de couleur, afin de doser l'excès de base ou d'acide.

Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Le nombre de site des divers fonctions acides est calculé en considérant que :

NaHCO<sub>3</sub> neutralise les groupes carboxyliques

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralise les groupes carboxyliques et lactones

NaOH neutralise les groupes carboxylique, lactones et phénoliques.

### **Méthode de calcul**

La méthode de calcul utilisée pour la détermination de la quantité de groupe fonctionnel basique ou acide d'un adsorbant est basée sur le volume consommé de HCl et de NaOH pour le titrage.

On calcule la quantité de groupe fonctionnel par l'équation suivante :

$$\text{Groupement fonctionnel} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(N_{\text{sol}} \cdot V_{\text{sol}}) - (N_{\text{titr}} \cdot V_{\text{titr}})}{m} \cdot \frac{V_{\text{sol}}}{V_f} \quad (3.1)$$

Avec :

$N$ : Normalité des solutions utilisées pour le titrage (0.1 N)

$V_{\text{titr}}$ : Volume de la solution utilisée pour le titrage

$V_{\text{sol}}$ : Volume de la solution mélangée avec l'adsorbant 50 ml

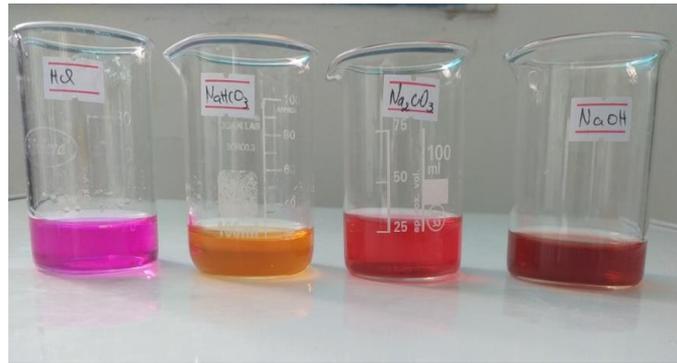
$V_f$ : Le volume du filtrat pris du volume de la solution  $V_{\text{sol}}$  (10ml)

$m$ : Masse de charbon des noyaux de datte

**Tableau 3.1** Détermination des fonctions de surface du charbon des ND

Type de fonction	Concentration (mol/g)
groupement basique	0.193
Groupement acide	0.1985
Groupement carboxylique	0.198
Groupement phénolique	0.0325
Groupement lactonique	-0.032

D'après les résultats présentés dans le tableau, nous remarquons que le charbon des noyaux de datte est de caractère neutre et carboxylique.



**Figure 3.1** : Détermination des fonctions acides et basiques de surface

### 3.2 Le pH de point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

Le pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [51]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Lorsque une solution de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , l'adsorbant (charbon des ND) va réagir comme une surface positive et comme une surface négative lorsque la solution  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  [40].

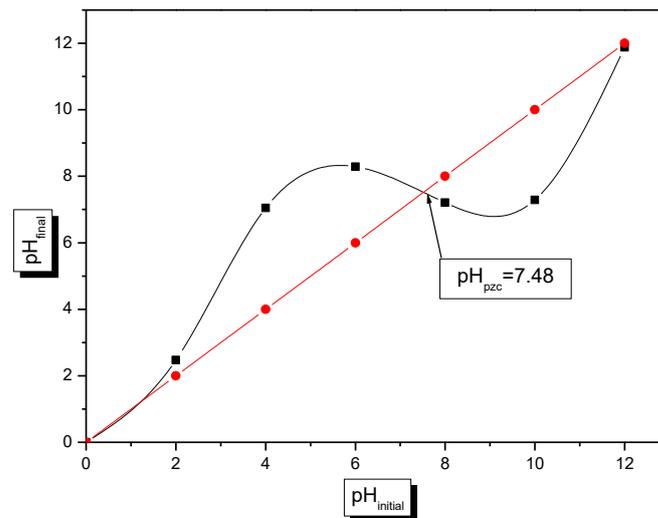
#### Protocole :

- On prépare des solutions de NaCl de 0.01M à différents  $\text{pH}_i$  variant de 2 à 12 ajusté par le NaOH ou HCl et de volume de 50 ml.
- On introduire une masse de 0.15 g d'adsorbant dans chaque solution.
- Après agitation pendant 24 heures, on mesure le  $\text{pH}_{\text{final}}$ .

Le graphique du pH initial par rapport au pH final donnerait  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  qui est le point auquel le pH initial et le pH final sont égaux [53].

**Tableau 3.2** Détermination du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de l'adsorbant

$\text{pH}_i$	2	4	6	8	10	12
$\text{pH}_f$	2.47	7.05	8.29	7.21	7.29	11.88



**Figure 3.2 :** pH du point de charge zéro

D'après cette figure le  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.48$

Si :  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront protonés par un excès des protons  $\text{H}^+$  de la solution, le charbon des ND est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Si : le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $\text{OH}^-$  de la solution donc le charbon des ND est attracteur d'adsorbat chargé positivement [51].

### 3.3 Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs et leur capacité d'adsorption. Les adsorbants ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode.

Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés par un gramme de charbon actif.

Selon la méthode retrouvée, on réalise deux essais :

Le premier à blanc on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un bécher et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Le deuxième essai consiste à ajouter 0.05g du charbon des ND à un bécher qui contient 15 ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose

l'iode de 10 ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante [33] :

$$I_d = \frac{(V_b - V_s)N(126.9)\left(\frac{15}{10}\right)}{m} \quad (3.2)$$

Où :

$(V_b - V_s)$ : Différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec le charbon des ND (en ml de thiosulfate de sodium 0.1N)

$N$ : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l)

La masse atomique d'iode (126.9g/mol)

$m$ : La masse de l'adsorbant en (g)

D'après le calcul nous avons trouvé :

$$I_d = 228.42 \text{ mg/g}$$

D'après le résultat on observe que notre biosorbant, le charbon de noyaux de datte, est microporeux car il donne une capacité maximale de rétention en iode assez importante.

### 3.4 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (MB) (en mg/g) peut être mesuré pour quantifier les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. L'indice de bleu de méthylène est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0.1 g de l'adsorbant.

L'indice de bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption du charbon des ND est calculé à l'aide de la relation ci- après [54]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.3)$$

Avec :

$C_0$ : Concentration initiale de la solution de BM (50 mg/l)

$C_e$ : Concentration résiduelle de la solution de BM

$V$ : Volume de la solution de BM

$m$ : La masse du charbon des ND

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau suivant :

**Tableau 3.3** Capacité d'adsorption de bleu de méthylène

t (min)	5	10	15	30	60	90	120
$C_{rés}$ (mg/l)	4.3320	4.4459	3.9129	4.1722	4.3352	4.3038	3.9449
Q (mg/g)	21.5634	21.5065	21.7730	21.6433	21.5618	21.5775	21.7570
R %	90.8720	90.6319	91.7551	91.2087	90.8651	90.9314	91.6875

D'après les résultats on remarque qu'il y a une bonne rétention du bleu de méthylène par le charbon des ND, le rendement maximal atteint les 91.7551 %, son indice est donné par la valeur de la capacité d'équilibre :

$$I_{\text{bleu de méthylène}} = 21.773 \text{ mg/g}$$

Notre support étudié peut être utilisé pour l'élimination des molécules de grandes tailles car il possède dans sa structure interne un taux de macropores non négligeable.

### 3.5 Indice de phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L [33].

#### Mode opératoire :

- Dans un bécher, on met 1g d'adsorbant (ND)
- On ajoute 200 ml d'une solution de phénol à 200mg/l
- On agite pendant 3 heures
- Après l'agitation on procède à la centrifugation de l'échantillon pour la séparation des deux phases solide-liquide
- On mesure l'absorbance des filtrats contenant la quantité du phénol résiduelle
- On calcule la concentration finale du phénol
- On calcule la quantité de phénol adsorbé et on trace la courbe  $q_e = f(t)$  [55].

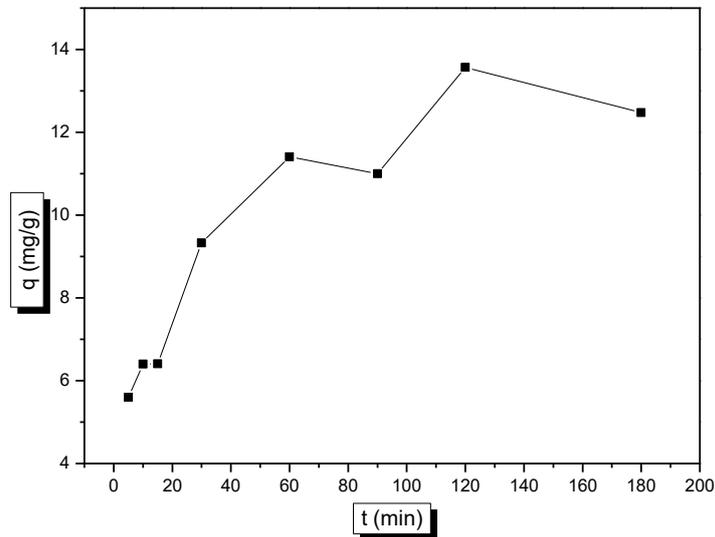
D'après la courbe d'étalonnage, on trouve que :  $C_f = 110.536 \text{ mg/l}$

$$110 \text{ mg/l} < 173 \text{ mg/l}$$

D'après le résultat on conclut que le charbon des ND ne contient pas le phénol.

**Tableau 3.4 :** Quantité du phénol adsorbée

t (min)	5	10	15	30	60	90	120	180
q(mg/g)	5.599	6.399	6.409	9.326	11.405	10.999	13.565	12.477

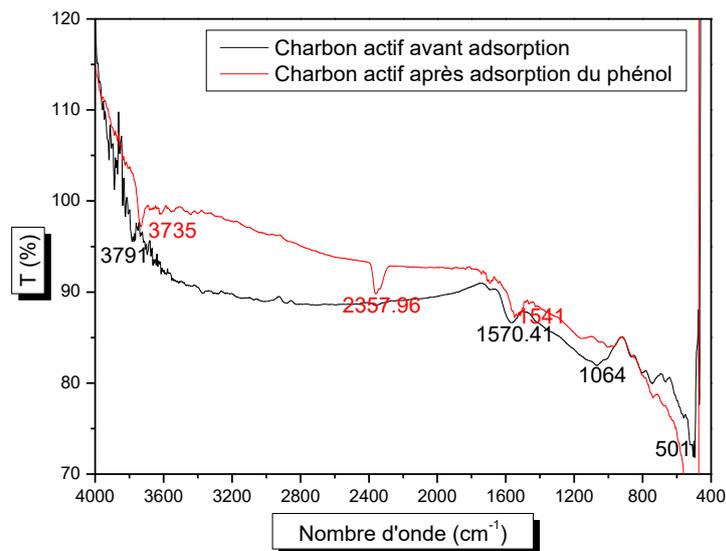
**Figure 3.3 :** Quantité du phénol adsorbé

L'indice de phénol est donné par la valeur de la capacité d'équilibre :

$$I_{\text{phénol}} = 13.565 \text{ mg/g}$$

### 3.6 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'analyse par infrarouge du charbon des ND avant et après la rétention sont représentés sur les figures suivantes :



**Figure 3.4 :** Spectre IR de l'adsorbant avant et après adsorption

Selon la figure au dessus, la présence d'une vibration d'élongation sur une large bande de  $3791\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du charbon actif avant adsorption indique que ce charbon a des fonctions hydroxyles. Comme on peut le constater dans le spectre après adsorption du phénol, cette vibration devient plus intense, ce qui indique que des groupements O-H du phénol adsorbé sont fixés sur la surface du matériau.

Pour le spectre avant adsorption, la large bande d'absorption comprise à  $1570\text{ cm}^{-1}$  correspond aux doubles liaisons C=C aromatique et la large bande d'absorption à  $1064\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C-C (carboxyles, éthers)

Après adsorption une large bande comprise à  $2357.96\text{ cm}^{-1}$  apparaît correspond aux carbonates dioxydes O=C=O.

## Chapitre 4

### Résultats et discussions

#### 4.1 Introduction

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et rétention et l'affinité de nos biosorbants choisis : le charbon des noyaux de datte et les déchets des palmiers à l'état brut envers les polluants chimiques de l'eau, nous avons considéré deux polluants (organique et inorganique). Pour le premier cas nous avons pris comme exemple le phénol. Pour le deuxième nous avons sélectionné le chrome hexavalent.

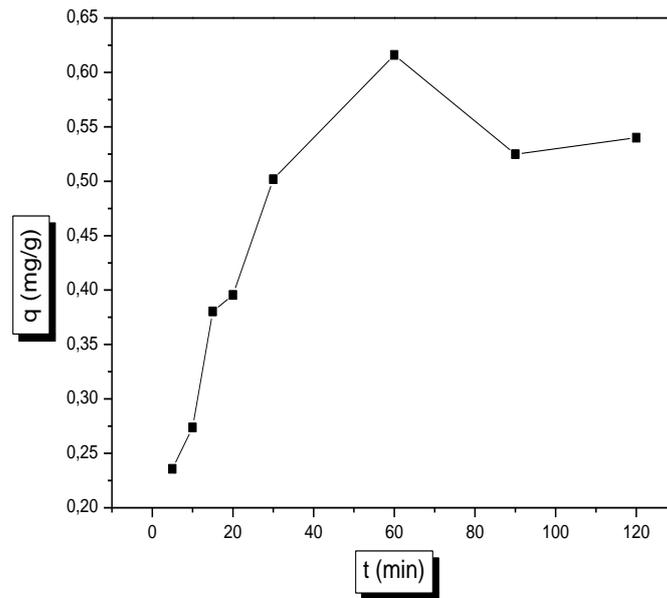
On a essayé de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité de nos supports à l'état naturel avec des différentes concentrations initiales du polluant dans des solutions synthétiques.

La mise en batch, et le suivi de la procédure expérimentale décrite dans le chapitre précédent nous ont permis d'avoir les résultats détaillés dans ce chapitre.

#### 4.2 Résultats obtenus pour le chrome

##### 4.2.1 L'effet du temps de contact

L'étude consiste à la mise en contact, dans un bêcher un volume de 250 ml d'une solution du chrome de 100 mg/L et 2.5 g de notre support qui est les déchets des palmiers. L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 300tr/min à 20°C. Nous avons suivi la variation de la concentration de la phase liquide en fonction du temps, puis nous avons calculé la capacité de sorption. Les résultats obtenus sont représenté sur la figure suivante :



**Figure 4.1 :** Effet du temps de contact sur la rétention du chrome hexavalent

Conditions :  $C_0=100$  mg/l, pH=4,  $T\pm 20^\circ\text{C}$ ,  $r =10$  g/l

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que la capacité d'adsorption du chrome augmente avec le temps de contact jusqu'à 60 min.

#### 4.2.2 Effet du pH

Nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée du chrome pour différentes valeurs de pH de 2 à 12 en considérant une concentration initiale de 100 mg/L et une masse de 2,5 g des déchets des palmiers dans 250 ml de solution.

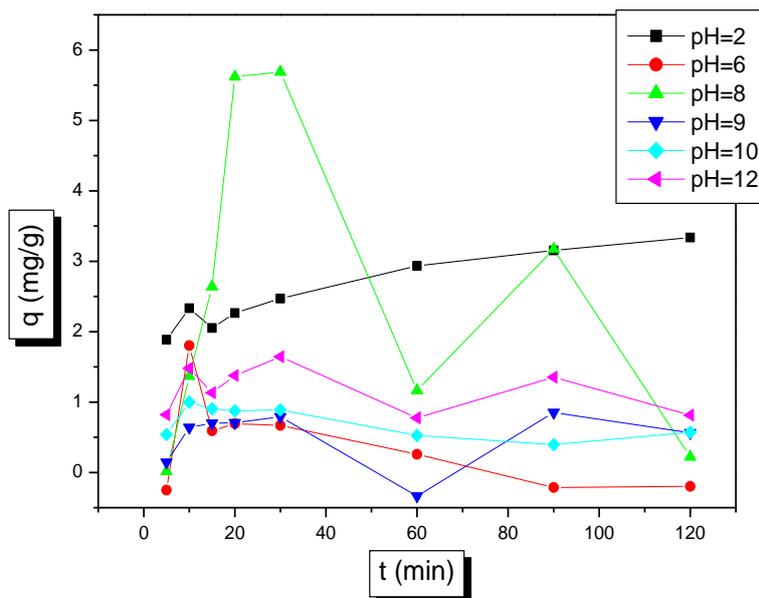


Figure 4.2 : L'effet du pH sur l'adsorption du chrome

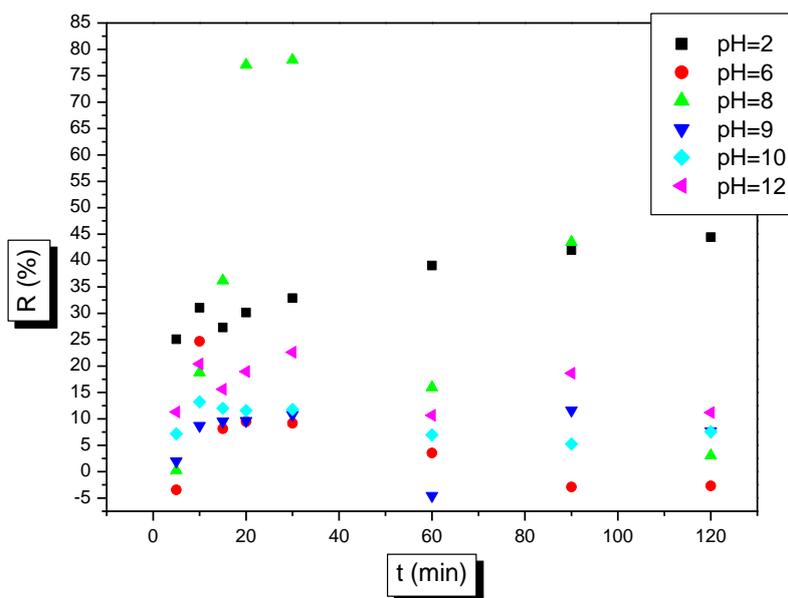
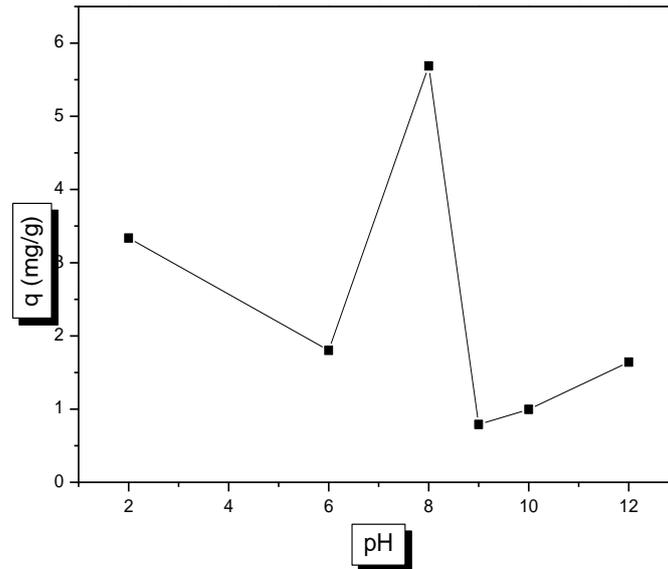


Figure 4.3 : La variation du rendement d'adsorption de phénol en fonction du pH  
Pour  $C_0=100$  mg/l



**Figure 4.4 :** L'influence du pH sur la capacité maximal de rétention du chrome

Conditions :  $C_0=100$  mg/l,  $t=120$  min.

Suivant les figures précédentes, on remarque qu'à pH=2 le rendement de la rétention est moyen et est de 45 %. Au delà de cette valeur une diminution du rendement de la rétention est remarquable.

#### 4.2.3 Effet de la concentration initiale du chrome

L'effet de la concentration initiale du chrome sur l'adsorption du chrome par les déchets des palmiers a été étudié on variant la concentration initiale de 20 à 100 mg/L en présence de 2,5 g dans 250 ml de solution. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

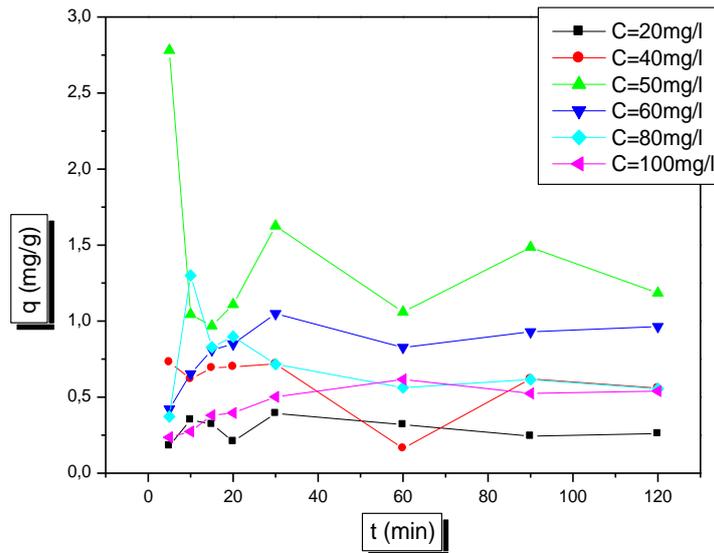


Figure 4.5 : L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du chrome.

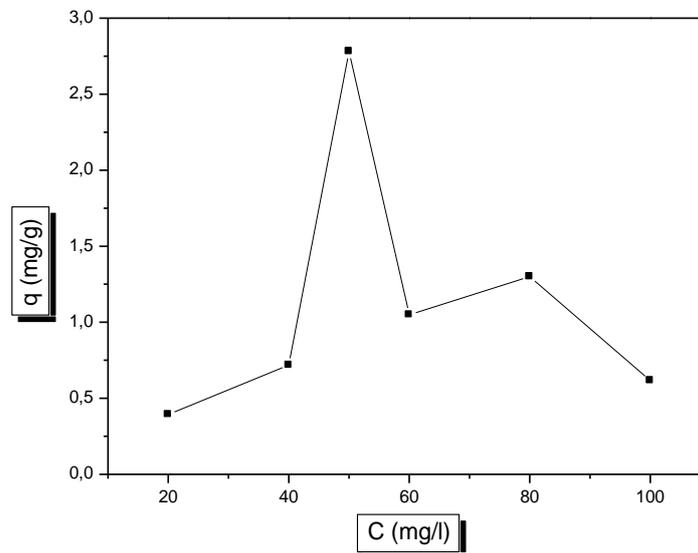
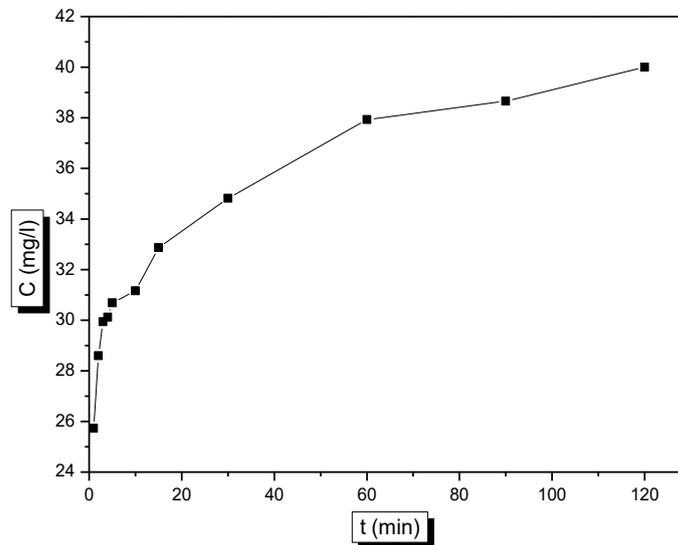


Figure 4.6 : L'influence de la concentration initiale sur la capacité maximale de rétention du chrome.

Les figures précédentes présentent une fluctuation remarquable. L'examen de près de ces figures nous donnent l'idée de faire un essai à blanc c'est à dire : mettre le support dans de l'eau distillée en respectant les mêmes conditions opératoires. Les données expérimentales recueillies sont représentées sur le tableau 4.1, et nous ont permis de tracer la courbe ci-dessous :

**Tableau 4.1** : Concentration du phénol libérée des déchets des palmiers dans l'eau

t(min)	1	2	3	4	5	10	15	30	60	90	120
C(mg/l)	25.732	28.597	29.939	30.122	30.69	31.158	32.866	34.817	37.927	38.658	40

**Figure 4.7** : Concentration du phénol libérée des déchets des palmiers dans l'eau en fonction du temps

D'après ces résultats on remarque l'existence d'une concentration non négligeable de phénol dans l'eau. Ceci est une confirmation que notre sorbant considéré qui est les déchets de palmier contient bien dans sa structure du phénol, chose qui a causé des fluctuations considérables dans les essais de sorption établis.

Vu les rendements obtenus, on peut dire qu'il n'est pas assez intéressant de continuer le programme expérimental avec les déchets de palmier à l'état brut sans aucun traitement et sans quantifier d'une manière précise le taux de libération car il dépend de plusieurs facteurs tels que ; la température et le temps.

Un travail préalable était en cours de réalisation concernant la sorption du phénol par un charbon élaboré à partir des noyaux de datte. Nous avons décidé de se concentrer sur ce dernier.

### 4.3 Effet des paramètres physico-chimiques sur la sorption du phénol par les ND

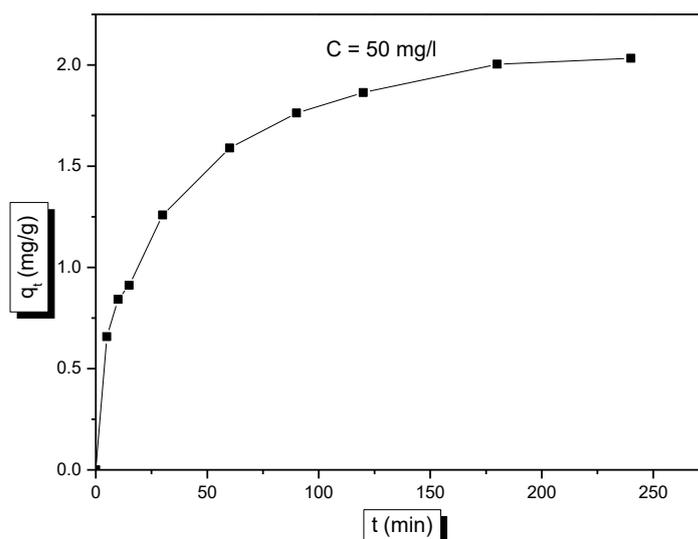
#### 4.3.1 L'effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre d'adsorption est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Et puisque le phénomène d'adsorption consiste en un transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Le suivi de la variation de la concentration en solution à différents temps nous ont permis d'avoir les résultats ci dessous :

**Tableau 4.2 :** Rendement d'élimination du phénol en fonction du temps en %

t (min)	5	10	15	30	60	90	120	180	240
R (%)	26.646	34.161	36.979	51.007	64.429	71.437	75.540	81.226	82.388



**Figure 4.8 :** Effet du temps de contact sur la rétention du phénol

Conditions :  $C_0=50\text{mg/l}$ ,  $\text{pH naturel}=7.57$ ,  $T\pm 20^\circ\text{C}$ ,  $r=20\text{g/l}$

Comme la montre la figure ci-dessus, la rétention du phénol est liée directement au temps de contact. L'augmentation de ce dernier mène à une amélioration concrète dans l'élimination du polluant par le charbon de noyaux de datte.

La fixation du phénol se fait en deux étapes, tandis que le phénomène est décrit par trois phases distinctes : la première est rapide varie entre 5 et 60 minutes, la deuxième est de

rapidité moyenne entre 60 et 120 minutes et la troisième est celle où l'équilibre est atteint. Après 120 minutes on arrive à la saturation.

Au début de la réaction l'existence d'un nombre important de sites actifs libres qui accueillent les molécules du phénol fait augmenter la capacité de rétention. Au fur et à mesure qu'on avance dans le temps ce nombre diminue ce qui est relatif au ralentissement de la sorption durant la deuxième étape jusqu'à presque l'épuisement des sites libres et par conséquent arriver à la l'équilibre et la saturation dans la troisième phase.

On conclue que la capacité d'adsorption du phénol augmente avec le temps de contact et ceci peut être expliqué par l'affinité de notre charbon envers le phénol.

Le tableau montre clairement que le rendement d'adsorption est meilleur pour un temps de contact de 240 minute il atteint les 82.388 avec une capacité maximale de 2.032mg/g.

### 4.3.2 Etude de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour comprendre le mécanisme de sorption. Nous avons adopté les modèles de premier ordre, deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

#### 4.3.2.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren, ce dernier est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (4.1)$$

Avec :

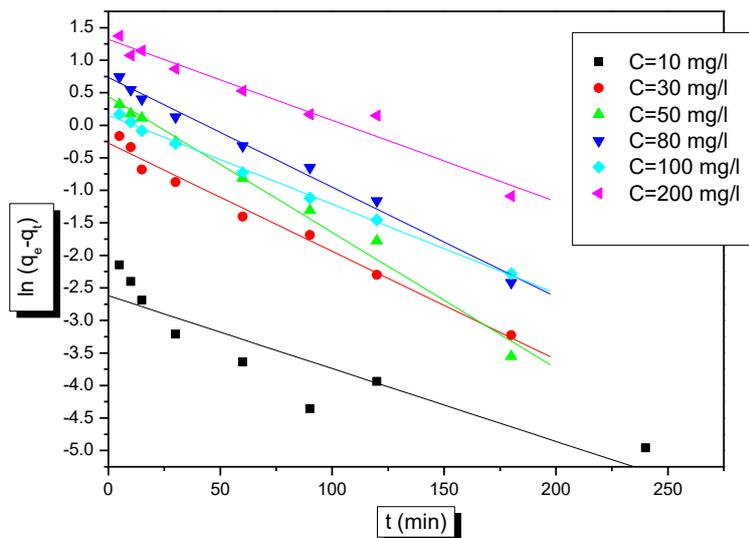
$k_1$ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

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

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

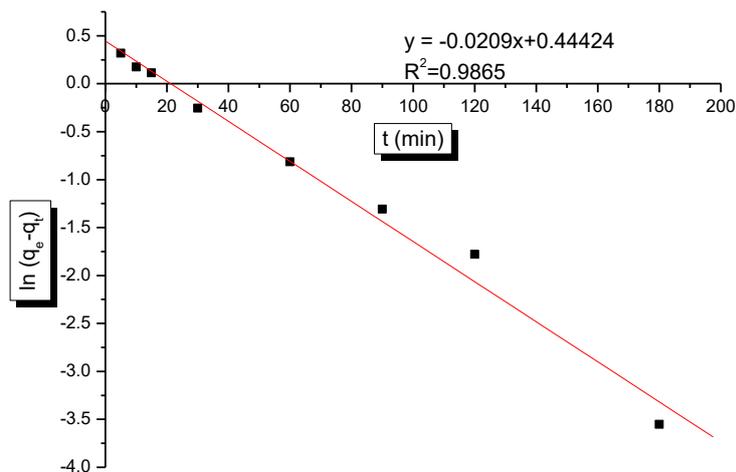
L'intégration de l'équation donne [56] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.2)$$



**Figure 4.9 :** Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Conditions : pH naturel =7.57, T±20°C, r=20g/l



**Figure 4.10 :** Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Conditions : C<sub>0</sub>=50mg/l, pH naturel =7.57, T±20°C, r=20g/l

**Tableau 4.3 :** Les constantes cinétiques du pseudo premier ordre

C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e théor</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	0.4119	0.0728	0.0112	0.8174
30	1.2128	0.7595	0.01663	0.9856

50	2.0323	1.5593	0.0209	0.9865
80	3.0796	2.0836	0.01686	0.9904
100	4.5216	1.1696	0.01369	0.9967
200	5.5354	3.7465	0.01246	0.9617

D'après les résultats du tableau, on observe que les données expérimentales dévient clairement des données théoriques du modèle : la capacité d'adsorption théorique est beaucoup plus faible que celle obtenue expérimentalement, de plus la constante de vitesse à une valeur faible. On peut donc dire que la cinétique du pseudo premier ordre ne répond pas au modèle Lagergren.

#### 4.3.2.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant en milieu aqueux. Une cinétique du pseudo second ordre, est exprimée par la formule suivante [57] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

Où :

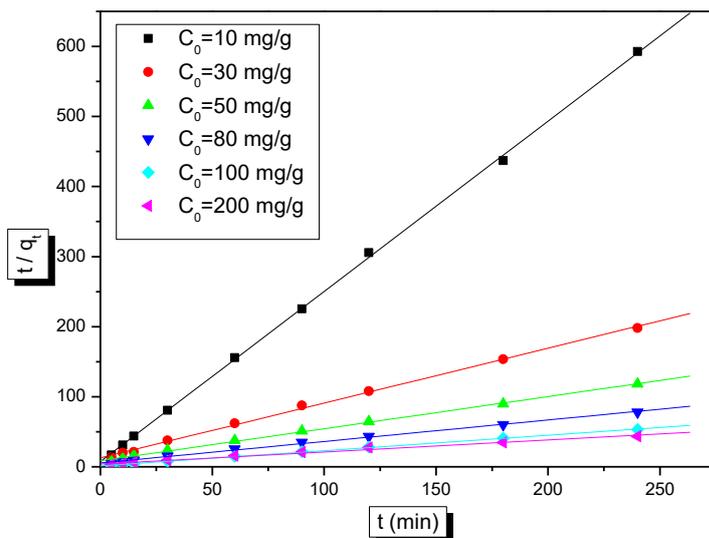
$k_2$ : La constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre (g/ mg.min)

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

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

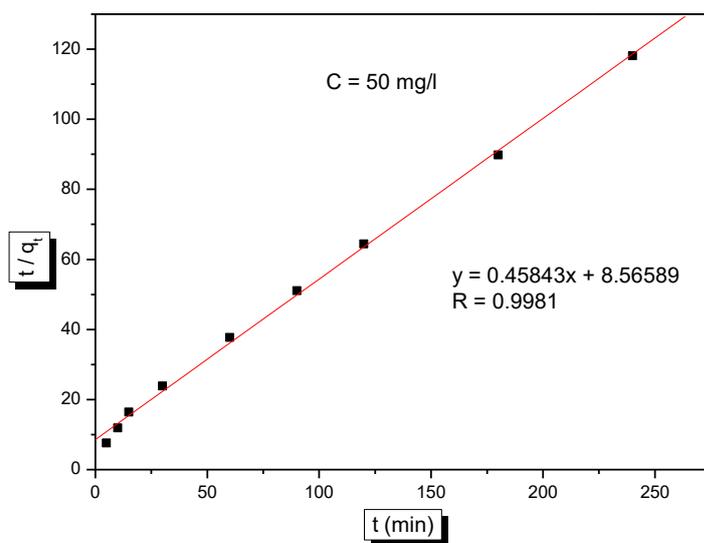
L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.4)$$



**Figure 4.11 :** Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Conditions : pH naturel =7.57, T±20°C, r=20g/l



**Figure 4.12 :** Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Conditions : C<sub>0</sub>=50mg/l, pH naturel =7.57, T±20°C, r=20g/l

**Tableau 4.4 :** Constantes cinétiques du pseudo deuxième ordre

C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e théo</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg min)	R <sup>2</sup>
10	0.4119	0.4115	0.8008	0.9996
30	1.2128	1.2777	0.0482	0.9983

50	2.0323	2.1813	0.0245	0.9981
80	3.0796	3.2565	0.0172	0.997
100	4.5216	4.5568	0.0432	0.9991
200	5.5354	5.8015	0.0076	0.9871

Les résultats obtenus révèlent que l'équation du pseudo-second ordre fournit le meilleur coefficient de corrélation avec des valeurs extrêmement élevées ( $R^2 > 0,99$ ). De plus, les valeurs de la capacité de rétention ( $q_e$ ) calculées correspondent également aux données expérimentales. Celles-ci suggèrent que les données de sorption sont bien représentées par une cinétique de pseudo-second ordre. Ceci coïncide bien avec l'étude de ABDELKREEM, M et al (2013) [58].

#### 4.3.2.3 Modèle de la cinétique de la diffusion intra particulaire (IPD)

Il est nécessaire d'identifier les étapes intervenant lors de l'adsorption afin d'interpréter le mécanisme d'adsorption. On suppose que le processus d'adsorption consiste en plusieurs étapes. Migration de l'adsorbat de la masse de la solution vers la surface du sorbant, diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite, diffusion intraparticulaire et adsorption de l'adsorbat à l'intérieur surface absorbante [59].

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra- particulaire :

$$q = k_{int} t^{1/2} + c \quad (4.5)$$

Où :

$k_{int}$  : La constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )

$c$ : Constante.

$t$ : Le temps (min)

$q$ : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g).

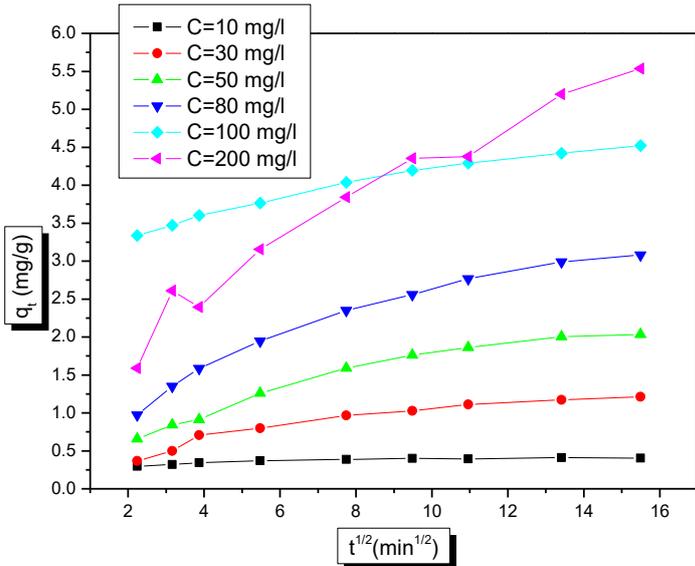


Figure 4.13 : Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire

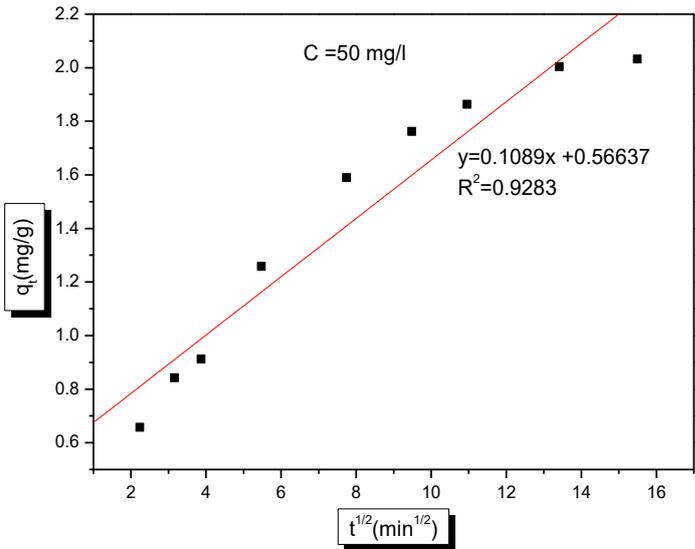
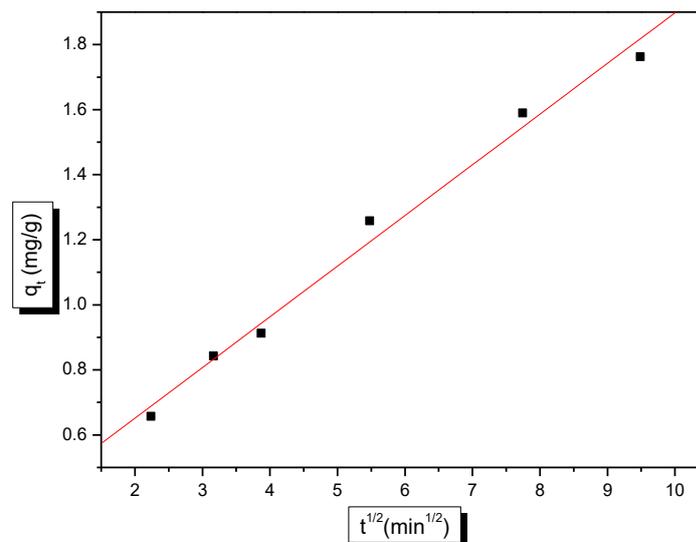


Figure 4.14 : Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire  
Conditions :  $C_0=50\text{mg/l}$ ,  $\text{pH naturel}=7.57$ ,  $T\pm 20^\circ\text{C}$ ,  $r=20\text{g/l}$



**Figure 4.15 :** Modèle cinétique de la couche diffuse du phénol de la tranche linéaire  
Pour  $C=50\text{mg/l}$

D'après la figure précédente, on remarque l'apparition de deux tranches. La première linéaire et la deuxième un plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle théorique, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide. Elle est achevée avant 4 min de contact entre le phénol et le charbon des noyaux de datte. La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particule. Cette étape commence à prendre place après 4min jusqu'à 90 min. Et finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après 90 min.

On peut dire que le phénol est lentement transporté par le phénomène de diffusion intraparticule dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores.

La constante  $k_{int}$  est obtenue de la pente de la droite de la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intra particule. Cette valeur est de 0.1558. Le facteur de corrélation d'équation sur la tranche linéaire est de 0,9885. Nous avons calculé aussi le coefficient de diffusion des pores  $D$  à la température ambiante ( $t_{1/2}=0.03 r_0^2 /D$ ). La valeur obtenue est  $\leq 1.736 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  (car la valeur de  $r_0$  est  $\leq 0.0125 \text{ cm}$ ). Elle indique que le processus est gouverné par la diffusion des pores [60], mais elle n'est pas la seule étape limitante du phénomène d'adsorption.

**Tableau 4.5 :** Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du phénol (1<sup>er</sup> ordre, 2<sup>ème</sup> ordre et la couche diffuse) pour  $C_0 = 50$  mg/l

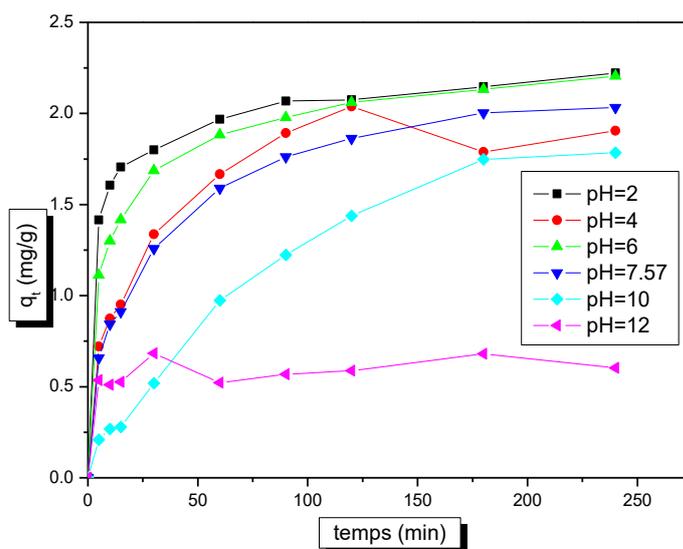
Modèle Lagergren	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0209
	$q_e$ (mg/g)	1.5593
	Facteur de corrélation $R^2$	0.9865
Modèle du pseudo second ordre	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0245
	$q_e$ (mg/g)	2.1813
	Facteur de corrélation $R^2$	0.9981
Modèle de la couche diffuse	$k_{int}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	0.1558
	D (cm <sup>2</sup> /s)	$1.736 \cdot 10^{-9}$
	Facteur de corrélation $R^2$	0,9885

A partir de ce tableau récapitulatif, on peut conclure que la rétention du phénol par notre support préparé au laboratoire (ND) est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre. Mais il peut être représenté aussi par une diffusion intraparticule.

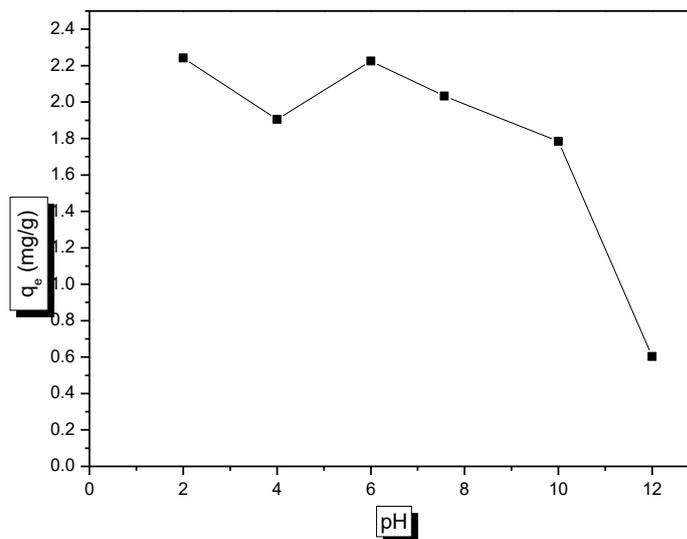
### 4.3.3 L'effet du pH

Il a été confirmé que le pH initial est un paramètre important pour le processus d'adsorption. Le pH de la solution influe sur la charge de surface de l'adsorbant et sur l'ionisation du phénol [61] et la spéciation de l'espèce d'adsorbat, ce qui peut entraîner une modification de la cinétique et des caractéristiques d'équilibre du processus d'adsorption [62].

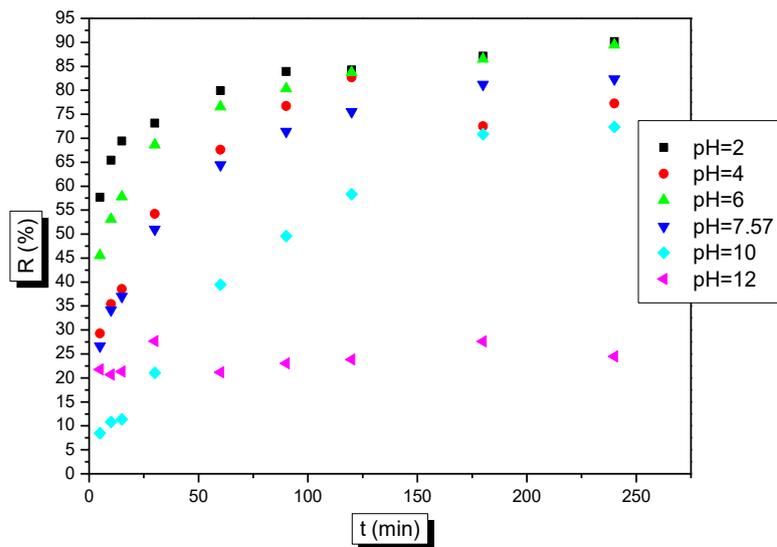
L'adsorption du phénol a été étudiée à un pH varie de 2 jusqu'à 12 ; toutes les autres conditions opératoires restent inchangées.



**Figure 4.16** : L'effet du pH sur l'adsorption du phénol  
 Conditions :  $C_0=50\text{mg/l}$ , pH naturel =7.57,  $T\pm 20^\circ\text{C}$ ,  $r=20\text{g/l}$



**Figure 4.17** : L'influence du pH sur la capacité maximal de rétention du phénol  
 Conditions :  $C_0=50\text{mg/l}$ ,  $t=240\text{ min}$ , pH naturel =7.57,  $T\pm 20^\circ\text{C}$ ,  $r=20\text{g/l}$



**Figure 4.18 :** La variation du rendement d'adsorption du phénol en fonction du pH

Conditions :  $C_0=50\text{mg/l}$ ,  $\text{pH naturel}=7.57$ ,  $T\pm 20^\circ\text{C}$ ,  $r=20\text{g/l}$

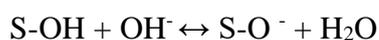
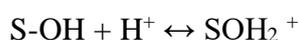
D'après les figures ci-dessus à pH fortement acide  $\text{pH}=2$ , le rendement de la rétention est relativement élevé, il est à son maximum avec une valeur de 90.165% et une capacité de rétention de 2.242 mg/g. En augmentant le pH, le taux de rétention diminue graduellement. Il atteint son minimum à pH basique  $\text{pH}=12$ .

Lorsque le pH est faible il y a une libération des ions  $\text{H}^+$ . La concentration des ions hydrogène  $\text{H}^+$  affecte le degré d'ionisation de l'adsorbat phénolique et les propriétés de surface de l'adsorbant. Ceci mène aux changements du comportement cinétique du processus d'adsorption.

A des valeurs faibles du pH la surface du charbon est protonée, et la seule paire d'électrons est celle de l'atome d'oxygène non dissocié du phénol. Le groupement OH dans le cycle benzénique coordonne avec la surface fortement positivement chargée.

Un bas pH a tout à fait probablement comme conséquence un abaissement de la charge négative sur la surface de l'adsorbant, de ce fait augmentant l'adsorption de l'adsorbant négativement chargé. Mais à des valeurs du pH plus élevées l'ion dissocié de phénolate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ) est repoussé par l'oxyde fortement négativement chargé sur la surface [63].

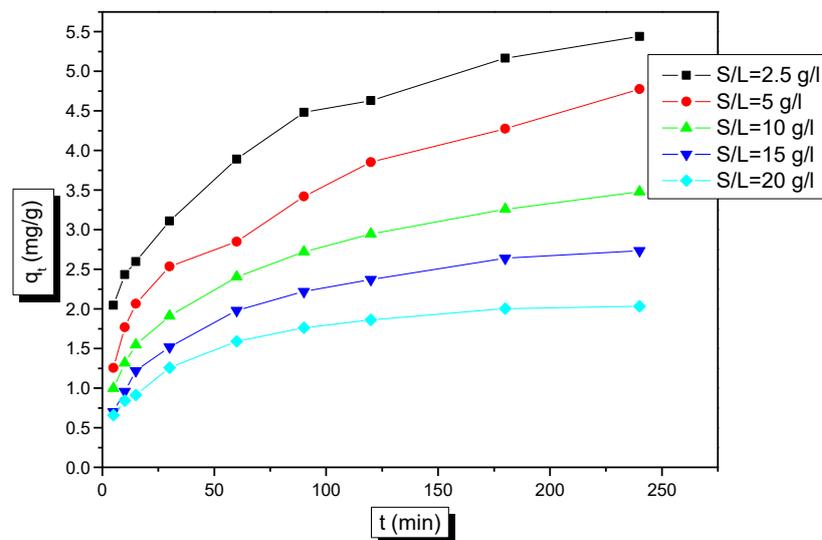
Les réactions de surface suivantes illustrent le comportement probable de notre support [22] :



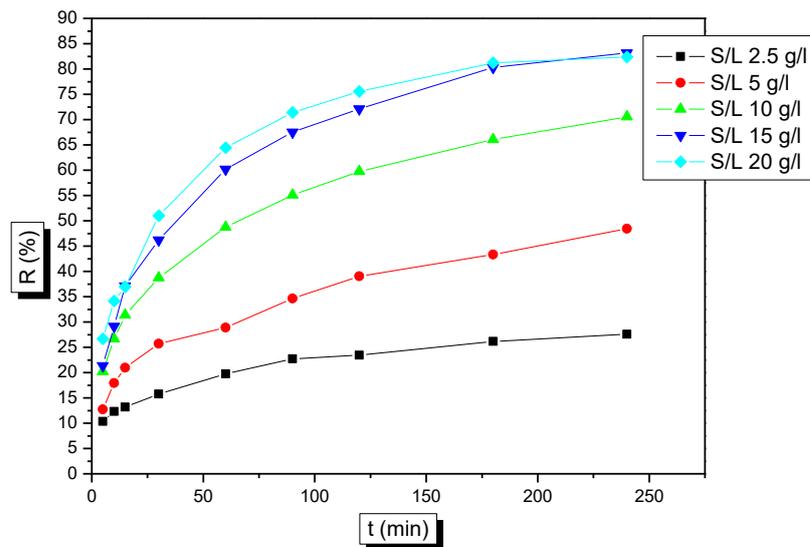
Ce résultat coïncide avec les travaux d'ARRIS et al (2008) et de CHENINE et al (2012) [22,64].

#### 4.3.4 L'effet du rapport solide/ liquide

Pour étudier l'influence du rapport solide/liquide sur la rétention du phénol sur notre charbon élaboré au laboratoire, on a varié la quantité initiale introduite tout en gardant le volume de la solution polluante constant. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.



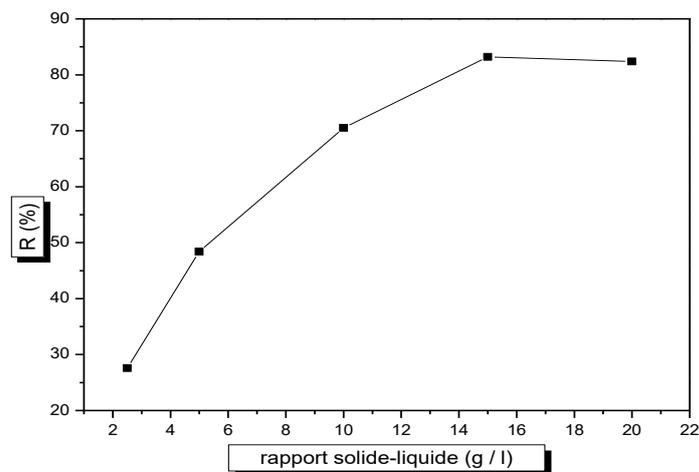
**Figure 4.19 :** Effet du rapport solide /liquide du charbon actif sur la capacité d'adsorption du phénol. Conditions :  $C_0=50$  mg/l,  $pH=7.57$ ,  $T\pm 20^\circ C$



**Figure 4.20 :** Effet du rapport solide /liquide sur le rendement d’adsorption du phénol  
 Conditions :  $C_0=50$  mg/l,  $pH=7.57$ ,  $T\pm 20^\circ C$

D’après les deux figures précédentes, l’augmentation de la masse de l’adsorbant entraine une augmentation dans le rendement de fixation et une diminution dans la capacité d’adsorption.

Quand la masse de l’adsorbant est élevée dans la solution polluante, le nombre de sites actifs le sera également et ceci engendre à son tour une augmentation de la probabilité de rencontre entre l’adsorbant et l’adsorbat et par conséquent le rendement de rétention.

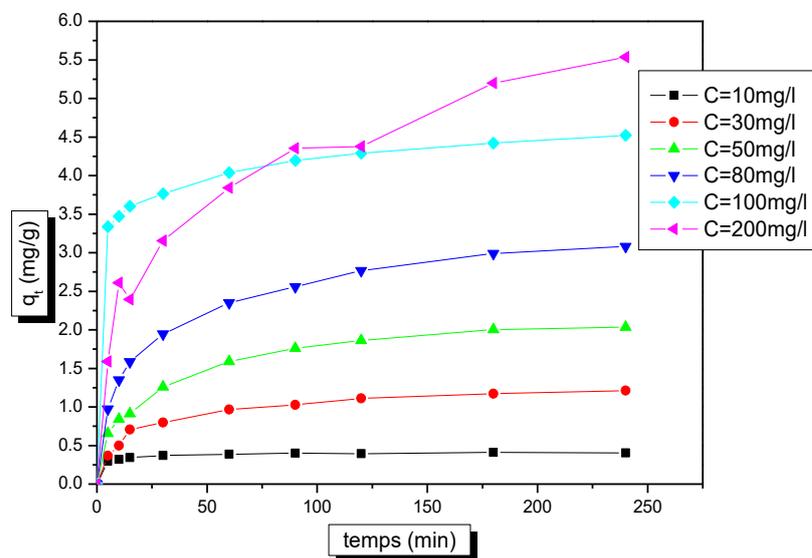


**Figure 4.21 :** L’influence du rapport solide / liquide sur le rendement maximale de rétention du phénol

D'après cette figure on remarque bien que le rendement devient presque constant après une valeur de 15 g/L pour 180 minutes de contact pour une concentration de 50 mg/L. Pour une même concentration la rétention augmente au fur et à mesure de disponibilité de la masse sorbante mais au delà d'une valeur limite qui est de 20g/L, le taux de rétention diminue. Ceci est confirmé par K.AL-MALAH dans [65].

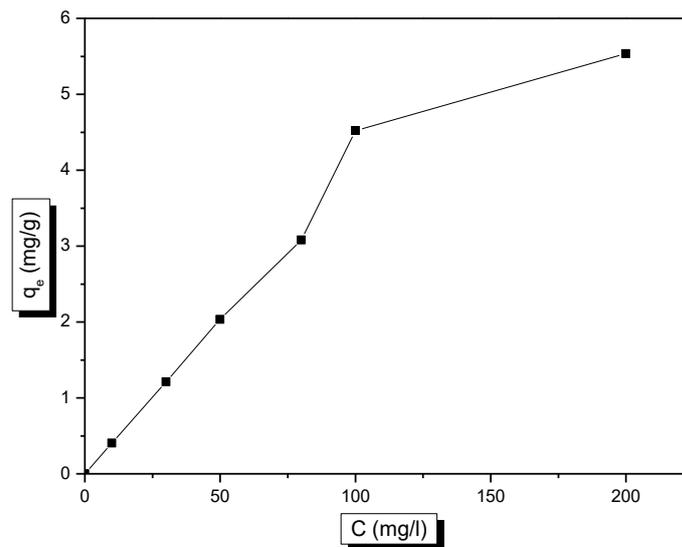
#### 4.3.5 L'effet de la concentration initiale du phénol

La concentration est considérée comme un facteur important dans l'adsorption, pour étudier son influence sur la capacité d'adsorbant, des essais ont été menés avec des concentrations de 10 à 200 mg/l. Les autres paramètres sont maintenus constants.



**Figure 4.22 :** L'effet de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption du phénol.

Conditions : pH=7,57, T±20°C, t=240min, r=20g/l



**Figure 4.23 :** L'effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité de rétention.

Conditions : pH=7,57, T±20°C, t=240min, r =20g/l

On constate d'après la figure que la capacité d'adsorption du phénol augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale, elle atteint la valeur de 5,535mg/g pour une concentration initiale de 200mg/g. L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant [66]. Les courbes des figures précédentes indiquent que la concentration initiale n'a aucun effet sur le temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption à l'interface adsorbant/adsorbant où le support est saturé par le soluté.

#### 4.3.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été rapportés dans la littérature pour montrer les relations d'équilibre entre adsorbant et adsorbant. Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les modèles les plus fréquemment utilisés. Dans ce travail nous avons étudié ces deux derniers modèles avec le modèle de Temkin et le BET.

##### 4.3.6.1 L'isotherme de langmuir

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. L'équation de Langmuir pour une surface homogène est présentée par la relation suivante [67]:

$$q_e = q_m \left[ K \frac{C_e}{1 + K C_e} \right] \quad (4.6)$$

Avec :

$q_e$ : La quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;

$q_m$ : La capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

$K$ : La constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg)

$C_e$ : La concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L) ;

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre.  $R_L$  défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [68].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4.7)$$

Où :

$C_0$ : La concentration initiale de l'adsorbat en (mg/L)

$K_L$ : La constante de Langmuir (L/mg)

Si :

$R_L = 0$  : l'isotherme est irréversible

$0 < R_L < 1$  : elle est favorable,

$R_L = 1$  : elle est linéaire

$R_L > 1$  : elle est défavorable.

### Les formes linéaires d'isotherme de Langmuir

Type1

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \quad (4.8)$$

Type2

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (4.9)$$

Type3

$$q_e = -\frac{q_e}{C_e} \frac{1}{b} + q_m \quad (4.10)$$

Type4

$$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m \quad (4.11)$$

Type5

$$\frac{1}{C_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b \tag{4.12}$$

Représentations graphiques des différents types de l'isotherme de Langmuir

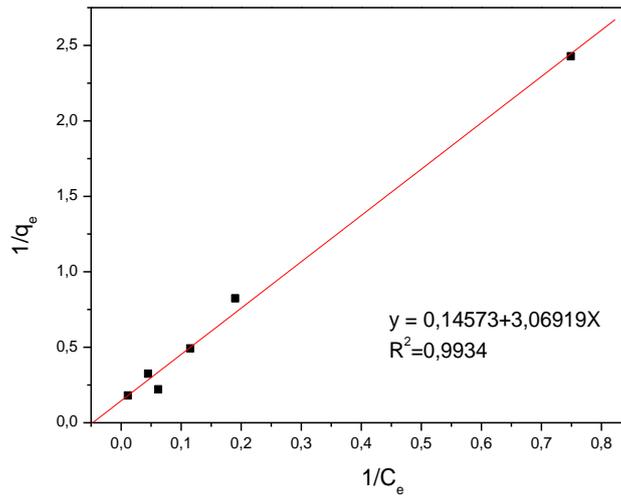


Figure 4.24 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir type 1 pour la rétention du phénol.

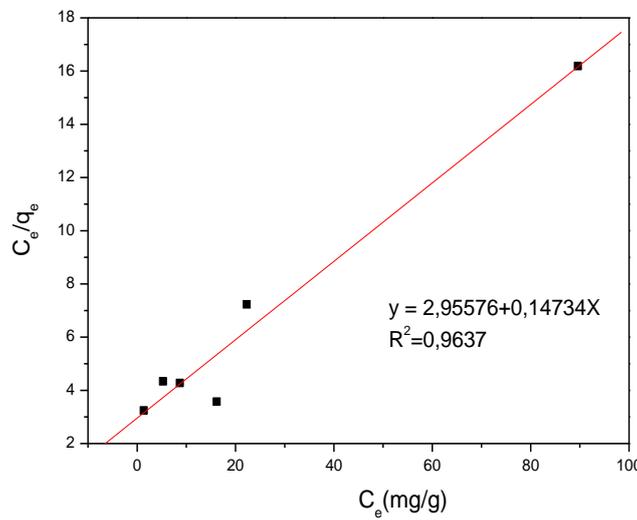


Figure 4.25 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir type 2 pour la rétention du phénol.

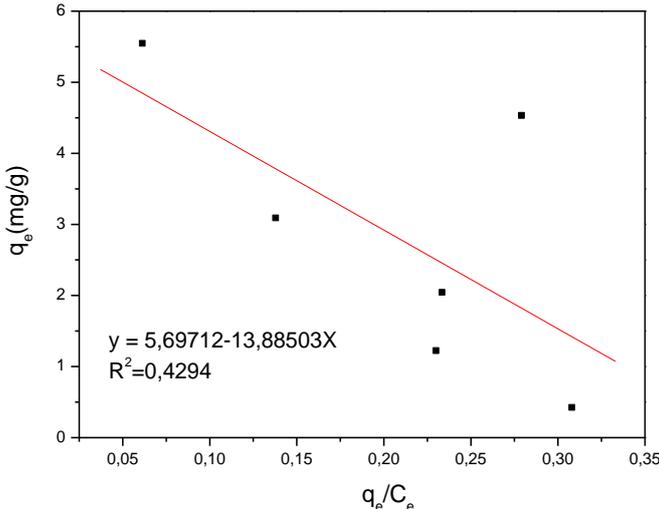


Figure 4.26 : Représentation linéaire de l’isotherme de Langmuir type 3 pour la rétention du phénol.

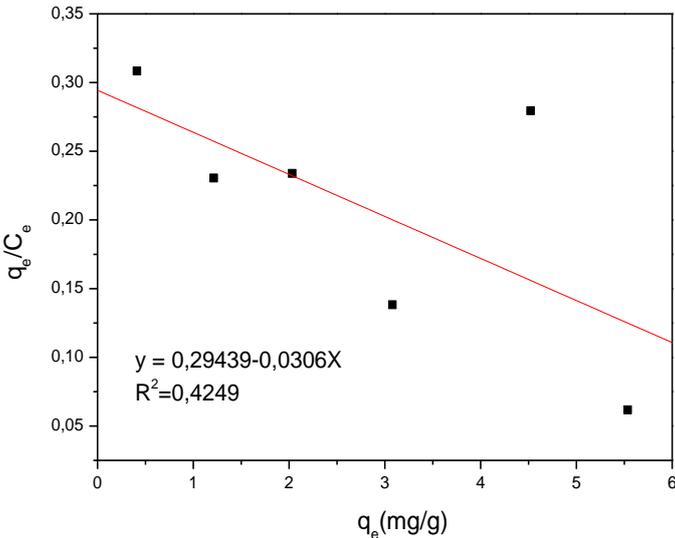
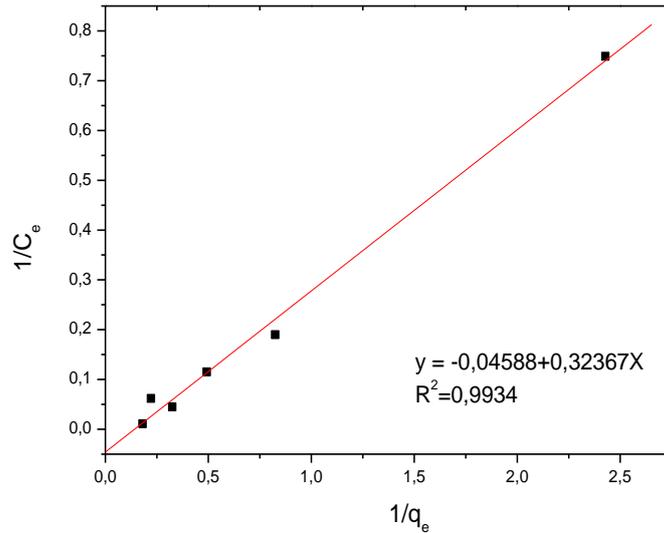


Figure 4.27 : Représentation linéaire de l’isotherme de Langmuir type 4 pour la rétention du phénol.



**Figure 4.28 :** Représentation linéaire de l’isotherme de Langmuir type 5 pour la rétention du phénol.

Les constantes des 5 types de l’isotherme de Langmuir sont représentés sur le tableau suivant :

**Tableau 4.6 :** Les constants de l’isotherme de Langmuir pour chaque type.

	$q_m$ (mg/g)	$b$	$R^2$	$R_L$	Nature de l’adsorption
Type 1	6,8620	0,0475	0,9934	0,2963	Favorable
Type 2	6,7870	0,0498	0,9637	0,2865	Favorable
Type 3	5,69712	0,0720	0,4294	0,2174	Favorable
Type 4	9,6205	0,0306	0,4249	0,3952	Favorable
Type 5	7,0547	0,0459	0,9934	0,3035	Favorable

D’après les résultats regroupés dans le tableau, nous observons que: le type 1 et le type 5 décrit mieux l’adsorption par rapport aux autres types, car le facteur de régression obtenu par ces deux type est très satisfaisant ( $R^2 = 0,9934$ ).

#### 4.3.6.2 L’isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich peut être appliqué à l’adsorption non idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu’à l’adsorption multicouche, il est exprimé par l’équation suivante:

$$q_e = K_f \times C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \tag{4.13}$$

$q_e$ : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g) ;

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;

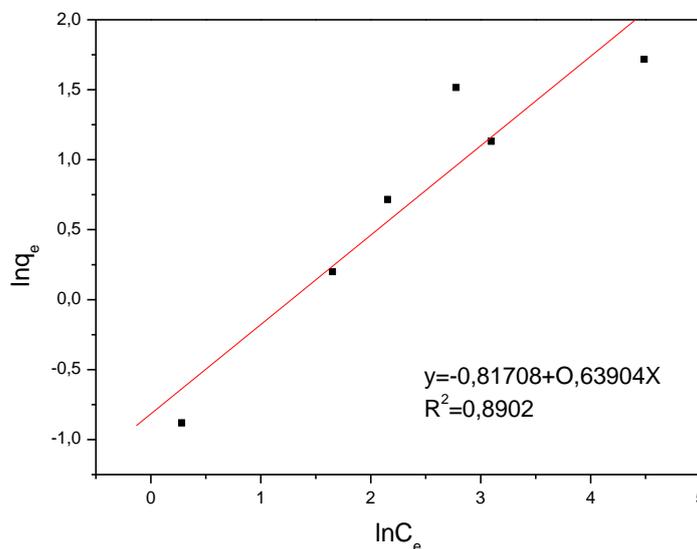
$K_f$ : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant ;

$\frac{1}{n}$  : L'affinité du soluté pour l'adsorbant, une valeur de  $1/n$  comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [69]

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln} K_f + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (4.14)$$

En traçant  $\text{Ln}q_e$  en fonction de  $\text{Ln} C_e$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Ln} K_f$ .



**Figure 4.29** : Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich.

#### 4.3.6.3 L'isotherme de Temkin

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides. La forme de l'isotherme de TEMKIN à l'équilibre s'écrit :

$$q_e = R.Tb. \ln (a. C_e) \quad (4.15)$$

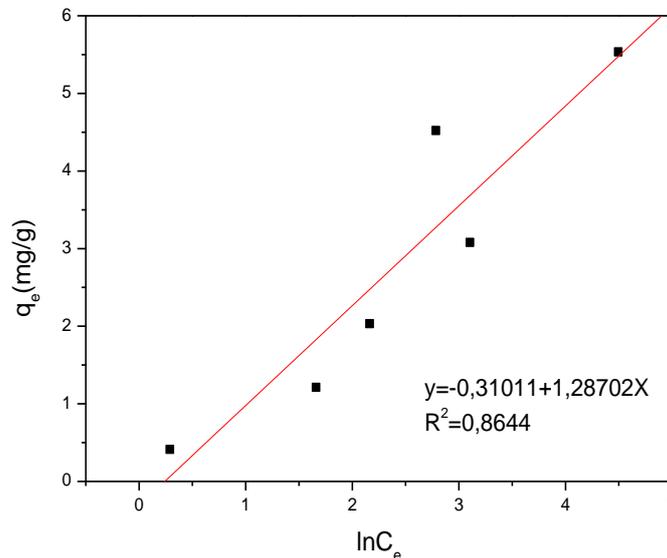
Sous sa forme linéaire :

$$q_e = B. \ln a + B. \ln C_e \quad (4.16)$$

Où : avec  $B = \frac{RT}{b}$

$a$  et  $b$  sont des constantes caractéristiques du système (adsorbat/adsorbant)

En posant  $t$  ( $q_e$ ) en fonction de ( $\ln C_e$ ) on obtient une droite de pente  $B$  et d'ordonnée à l'origine ( $B \cdot \ln a$ ), cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin,  $a$  et  $b$  [70].



**Figure 4.30** : Représentation linéaire de modèle de Temkin.

#### 4.3.6.4 L'isotherme de BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration ( $C_s$ ) de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [71]:

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{\left(K \left(\frac{C}{C_0}\right)\right)}{\left[1 - \left(\frac{C}{C_0}\right)\right] \left[1 + (K-1) \left(\frac{C}{C_0}\right)\right]} \quad (4.17)$$

Avec :

$C$  : Concentration au temps  $t$  (mg /l).

$C_0$ : Concentration initiale (mg/l).

$q_t$ : Capacité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g).

$q_m$ : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg /g).

$K$  : Constante de BET.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci dessous:

$$\frac{C}{q_t(C_0-C)} = \frac{1}{q_m \cdot K} + \frac{K-1}{q_m \cdot K} \left( \frac{C}{C_0} \right) \quad (4.18)$$

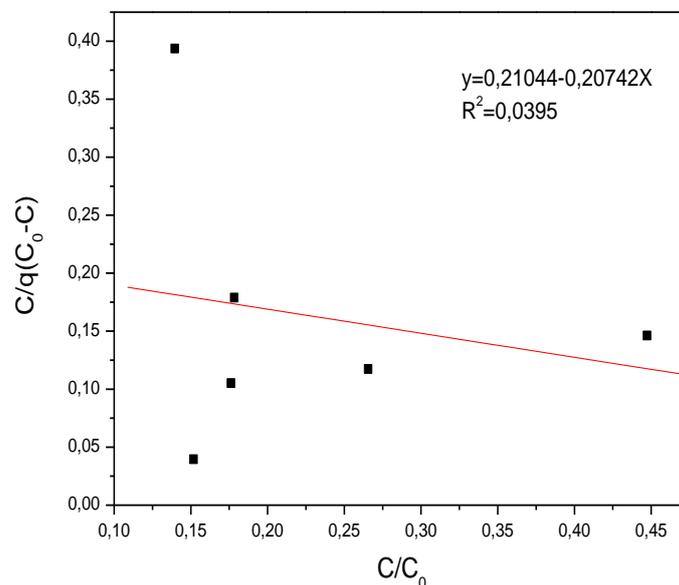


Figure 4.31 : Représentation linéaire de modèle de BET pour le phénol.

Tableau 4.7 : Constantes des modèles des isothermes d'adsorption du phénol.

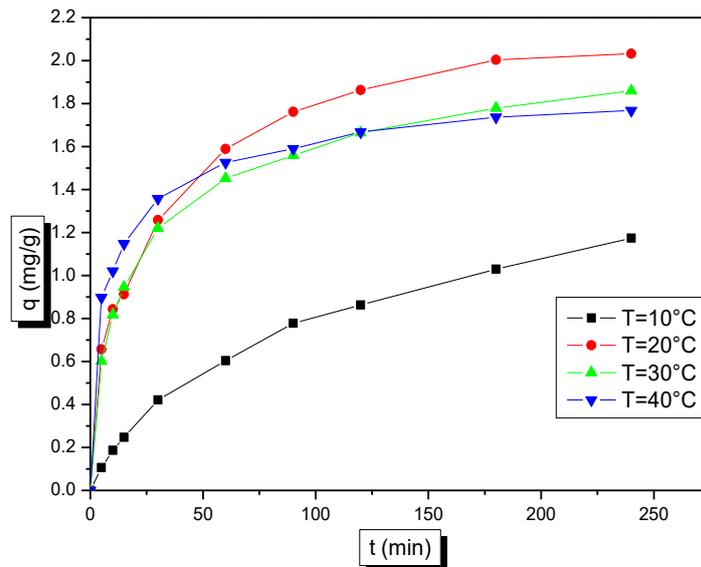
	Facteur de régression R <sup>2</sup>	Constantes cinétiques	
		q <sub>m</sub>	b
L'isotherme de langmuire		q <sub>m</sub>	b
Type1	0,9934	6,8620	0,0475
Type2	0,9637	6,7870	0,0498
Type3	0,4294	5,69712	0,0720
Type4	0,4249	9,6205	0,0306
Type5	0,9934	7,0547	0,0459
L'isotherme de Freundlich	0,8902	K <sub>f</sub>	n
		2,2638	1,5648
Modèle de Temkin	0,8644	a	b
		0,7859	1894,1119
Modèle de BET	0,0395	q <sub>m</sub>	K
		2,3932	1,9856

Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption du phénol sur les noyaux de datte avec une capacité d'adsorption

maximale d'environ 7,0547 mg/g qui coïncide avec la valeur expérimentale qui est de 5,5353mg/g, et un facteur de corrélation de 0,9934.

#### 4.3.7 Effet de la température

Influence des températures sur l'efficacité d'élimination de phénol à été étudiée à 10, 20, 30 et 40° C à pH naturel. Les résultats obtenus sont représenté sur les figures suivantes :



**Figure 4.32 :** Effet de la température sur la capacité de rétention du phénol.

L'élimination maximale a été observée à 20°C, L'augmentation de la température conduit à la diminution du pourcentage d'élimination. La diminution de pourcentage d'élimination du phénol lorsque la température augmente est due à l'affaiblissement des forces de sorption entre les sites actifs sur le support et la molécule de phénol, et aussi entre les molécules de phénol adjacentes sur la phase adsorbée [72].

##### 4.3.7.1 Etude thermodynamique

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption. L'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de la réaction d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation suivante [73]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4.19)$$

D'où

Kc: La constante d'équilibre thermodynamique ;

T : La température absolue ;

R: La constante universelle des gaz parfaits ( $8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ;

La relation entre  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peut être exprimé par les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.20)$$

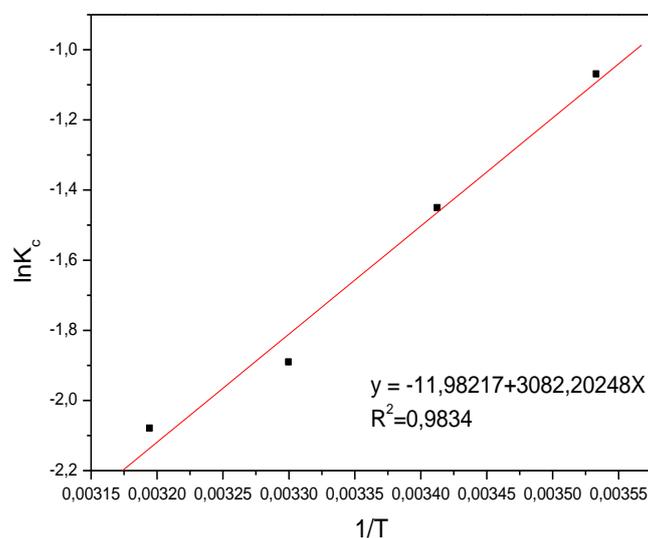
$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.21)$$

Avec :

$\Delta H^\circ$ : La variation d'enthalpie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ;

$\Delta S^\circ$  : La variation de l'entropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ;

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été calculés respectivement à partir de la pente et l'interception du graphe de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$



**Figure 4.33** : Courbe représentative d'étude thermodynamique pour le phénol.

**Tableau 4.8** : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol.

Température °K	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.k)
10	2566,9894	-25625,4314	-99,6198
20	3563,1874		
30	4559,3854		
40	5555,5834		

Le tableau donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la droite ( $\ln K_c$ ) en fonction de ( $1/T$ ). L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du phénol sur le charbon des noyaux de datte, se fait avec des réactions non spontanées et favorables ( $\Delta G > 0$ ). L'effet de la température a montré que le processus est exothermique ( $\Delta H < 0$ ).

Les valeurs négatives de l'entropie montrent que l'adsorption est moins. Ce résultat montre que les molécules des composés phénoliques adsorbées sur la surface des noyaux de datte sont plus organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse, c'est-à-dire que l'ordre de distribution des molécules du phénol sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution [74].

#### 4.4 Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience

L'étude préliminaire précédemment présentée montre que le taux d'élimination du phénol par noyaux de dattes dépend de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il est donc utile d'effectuer un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influant lors d'élimination du phénol.

##### 4.4.1 Plan factoriel complet

Afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption, un facteur de conception complet de la  $n^k$  type a été utilisé, où  $n$  = nombre de niveaux et  $k$  = nombre de facteurs en cours de vérification (ici  $n=2$  et  $k=5$ ). ainsi, le nombre total d'expériences nécessaires à cette étude est de  $2^5$ . Si  $Y$  est la variable de réponse, alors l'équation de régression à cinq paramètres et leur interaction est donnée par Akhnazarova et Katarov (1982) :

$$Y_{\text{est}} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{15}X_1X_5 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{25}X_2X_5 + b_{34}X_3X_4 + b_{35}X_3X_5 + b_{45}X_4X_5 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{125}X_1X_2X_5 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{135}X_1X_3X_5 + b_{145}X_1X_4X_5 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{235}X_2X_3X_5 + b_{245}X_2X_4X_5 + b_{345}X_3X_4X_5 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4 + b_{1235}X_1X_2X_3X_5 + b_{1245}X_1X_2X_4X_5 + b_{1345}X_1X_3X_4X_5 + b_{2345}X_2X_3X_4X_5 + b_{12345}X_1X_2X_3X_4X_5. \quad (4.22)$$

Avec  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4$  et  $b_5$  sont les coefficients linéaires,  $b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{15}, b_{23}, b_{24}, b_{25}, b_{34}, b_{35}$  et  $b_{45}$  sont les termes d'interaction de deuxième ordre.  $X_1, X_2, X_3, X_4$  et  $X_5$  sont, respectivement, les facteurs de dimension codée des paramètres suivants étudiés : la dose de charbon, pH, concentration initiale du phénol et la température. Dans le tableau (4.9), les niveaux faibles et élevés sont mentionnés pour les paramètres étudiés.

**Tableau 4.9** : Le plan factoriel  $2^5$ 

Niveau	X <sub>1</sub> [t (min)]	X <sub>2</sub> [pH]	X <sub>3</sub> [C <sub>0</sub> (mg/l)]	X <sub>4</sub> [m (g)]	X <sub>5</sub> [T (°C)]
-1	5	2	10	1	20
+1	60	7.57	50	2	40

Selon le plan factoriel pour l'élimination du phénol par adsorption sur charbon de noyaux de dattes, il en faut trente deux expériences ( $2^5$ ) la matrice conformément à du tableau (4.10). La dernière colonne correspond aux résultats obtenus.

**Tableau 4.10** : Matrice des expériences avec facteurs codés, non-codés et la réponse

Expériences	X <sub>1</sub> [t (min)]		X <sub>2</sub> [pH]		X <sub>3</sub> [C <sub>0</sub> (mg/l)]		X <sub>4</sub> [m (mg)]		X <sub>5</sub> [T (°C)]		Y <sub>réel</sub>	Y <sub>estim</sub>
1	-1	5	-1	2	-1	10	-1	1	-1	20	85.67	85.9039
2	1	60	-1	2	-1	10	-1	1	-1	20	91.476	91.2417
3	-1	5	1	7.57	-1	10	-1	1	-1	20	57.134	56.9002
4	1	60	1	7.57	-1	10	-1	1	-1	20	79.741	79.975
5	-1	5	-1	2	1	50	-1	1	-1	20	25.756	25.5228
6	1	60	-1	2	1	50	-1	1	-1	20	53.269	53.035
7	-1	5	1	7.57	1	50	-1	1	-1	20	20.182	19.948
8	1	60	1	7.57	1	50	-1	1	-1	20	48.72	48.954
9	-1	5	-1	2	-1	10	1	2	-1	20	77.641	77.875
10	1	60	-1	2	-1	10	1	2	-1	20	78.999	78.765
11	-1	5	1	7.57	-1	10	1	2	-1	20	61.592	61.352
12	1	60	1	7.57	-1	10	1	2	-1	20	80.573	80.807
13	-1	5	-1	2	1	50	1	2	-1	20	57.707	57.473
14	1	60	-1	2	1	50	1	2	-1	20	79.939	80.173
15	-1	5	1	7.57	1	50	1	2	-1	20	26.646	26.88
16	1	60	1	7.57	1	50	1	2	-1	20	64.429	64.195
17	-1	5	-1	2	-1	10	-1	1	1	40	86.411	86.645
18	1	60	-1	2	-1	10	-1	1	1	40	93.391	93.157
19	-1	5	1	7.57	-1	10	-1	1	1	40	62.261	62.027
20	1	60	1	7.57	-1	10	-1	1	1	40	77.888	78.122
21	-1	5	-1	2	1	50	-1	1	1	40	68.421	68.187
22	1	60	-1	2	1	50	-1	1	1	40	94.862	95.096

23	-1	5	1	7.57	1	50	-1	1	1	40	56.707	56.941
24	1	60	1	7.57	1	50	-1	1	1	40	82.123	81.889
25	-1	5	-1	2	-1	10	1	2	1	40	87.214	86.98
26	1	60	-1	2	-1	10	1	2	1	40	82.088	82.322
27	-1	5	1	7.57	-1	10	1	2	1	40	51.266	51.5
28	1	60	1	7.57	-1	10	1	2	1	40	52.255	52.021
29	-1	5	-1	2	1	50	1	2	1	40	87.848	88.082
30	1	60	-1	2	1	50	1	2	1	40	95.587	95.353
31	-1	5	1	7.57	1	50	1	2	1	40	36.254	36.02
32	1	60	1	7.57	1	50	1	2	1	40	61.627	61.861

Les résultats de la matrice précédente sont analysés en utilisant le programme Minitab V16, fonctionnant sous Windows7.

#### 4.4.2 Paramètres statistiques du modèle

Les effets individuels et d'interactions et les coefficients du modèle sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 4.11** Les effets individuels et d'interactions

Terme	EFFET	COEFF
Constant $b_0$		67.6774063
$X_1$ temps	16.7660625	8.38303125
$X_2$ pH	-20.4300625	-10.2150313
$X_3$ Conc	-15.3451875	-7.67259375
$X_4$ Masse	-0.1466875	-0.07334375
$X_5$ T	11.6705625	5.83528125
$X_1X_2$ Temps*pH	5.1481875	2.57409375
$X_1X_3$ Temps*Conc	8.3633125	4.18165625
$X_1X_4$ Temps*masse	-3.0999375	-1.54996875
$X_1X_5$ temps*T	-3.8361875	-1.91809375
$X_2X_3$ pH*Conc	-0.4075625	-0.20378125

$X_2X_4$ pH*masse	-6.1175625	-3.05878125
$X_2X_5$ pH*T	-6.5000625	-3.25003125
$X_3X_4$ Conc*masse	7.6463125	3.82315625
$X_3X_5$ Conc*T	14.1770625	7.08853125
$X_4X_5$ masse*T	-8.3439375	-4.17196875
$X_1X_2X_3$ temps*pH*Conc	-1.0000625	-0.50003125
$X_1X_2X_4$ tmps*pH*masse	1.9671875	0.98359375
$X_1X_2X_5$ temps*pH*T	-1.2268125	-0.61340625
$X_1X_3X_4$ temps*Conc*masse	1.2523125	0.62615625
$X_1X_3X_5$ temps*Conc*T	-0.0509375	-0.02546875
$X_1X_4X_5$ temps*masse*T	-2.5861875	-1.29309375
$X_2X_3X_4$ pH*Conc*masse	-6.0760625	-3.03803125
$X_2X_3X_5$ pH*Conc*T	-0.1640625	-0.08203125
$X_2X_4X_5$ pH*masse*T	-4.7860625	-2.39303125
$X_3X_4X_5$ Conc*masse*T	-4.3549375	-2.17746875
$X_1X_2X_3X_4$ temps*pH*Conc*masse	2.1809375	1.09046875
$X_1X_2X_3X_5$ temps*pH*Conc*T	1.2309375	0.61546875
$X_1X_2X_4X_5$ Temps*pH*masse*T	0.0486875	0.02434375
$X_1X_3X_4X_5$ temps*Conc*masse*T	-0.2524375	-0.12621875
$X_2X_3X_4X_5$ pH*Conc*masse*T	1.7044375	0.85221875
$X_1X_2X_3X_4X_5$ temps*pH*Conc*masse*T	0.4679375	0.23396875

La représentation graphique des effets et paramètres d'interactions sont représentés sur les deux séries de figures ci-dessous :

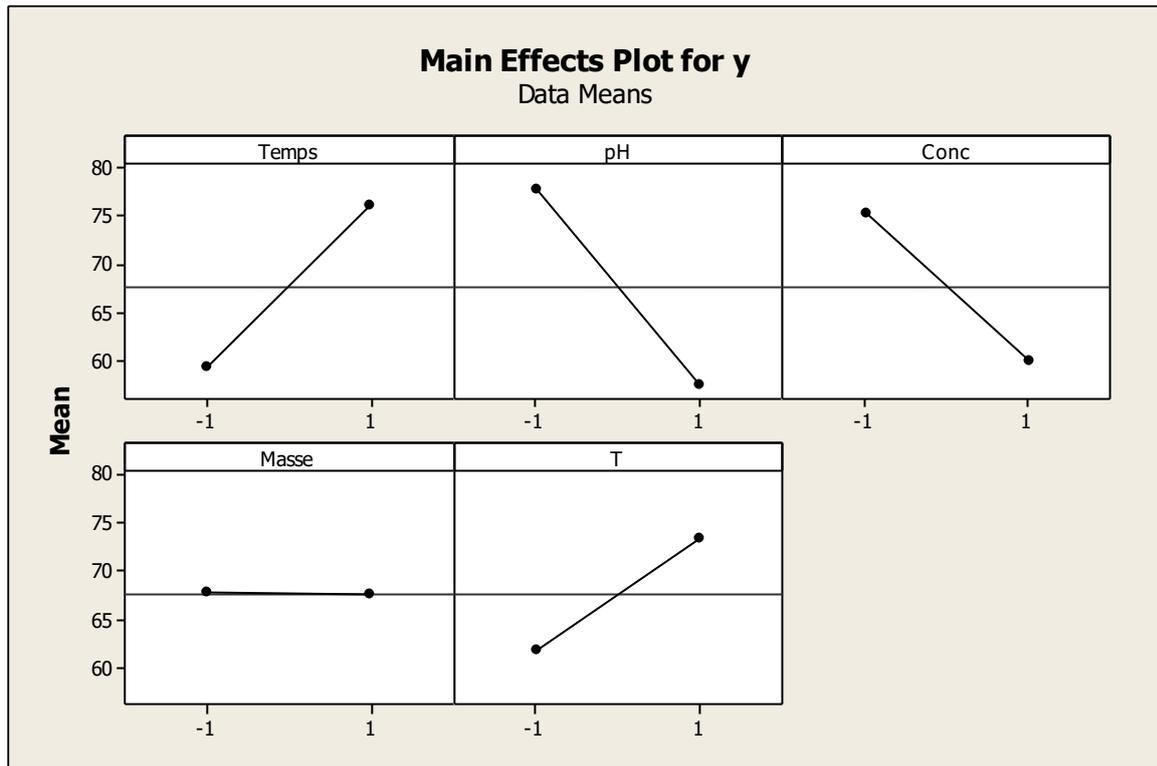
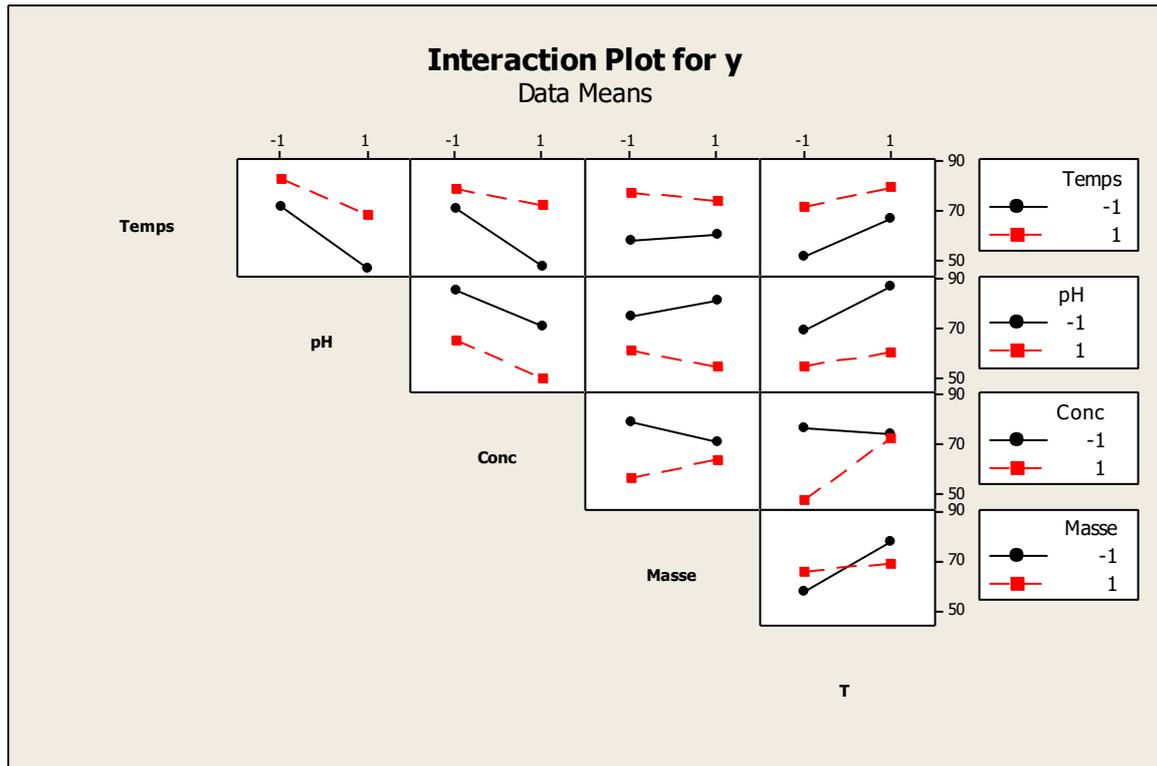


Figure 4.34 La représentation graphique des effets

D'après les courbes on peut éliminer l'effet de la masse parce que leur graphe est horizontal avec l'axe des X, les deux effets du pH et de la concentration ont un effet négatif tandis que le temps et la température ont un effet positif.



**Figure 4.35** La représentation graphique des paramètres d’interaction

Dans cette figure on remarque que les effets temps\*Conc, Conc\*masse pH\*T, pH\*masse et Conc\*T ont un effet important à cause de croisement entre les courbes. Par contre pour l’effet du pH\*Conc il n’y a pas d’interaction parce que les courbes sont parallèles.

#### 4.4.3 Test de signification des effets

D’abord on néglige la plus grande interaction du modèle, le modèle à utiliser dans les calculs qui suivent sera :

$$\begin{aligned}
 Y_{est} = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{15}X_1X_5 + \\
 & b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{25}X_2X_5 + b_{34}X_3X_4 + b_{35}X_3X_5 + b_{45}X_4X_5 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{124}X_1X_2X_4 + \\
 & b_{125}X_1X_2X_5 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{135}X_1X_3X_5 + b_{145}X_1X_4X_5 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{235}X_2X_3X_5 + \\
 & b_{245}X_2X_4X_5 + b_{345}X_3X_4X_5 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4 + b_{1235}X_1X_2X_3X_5 + b_{1245}X_1X_2X_4X_5 + \\
 & b_{1345}X_1X_3X_4X_5 + b_{2345}X_2X_3X_4X_5.
 \end{aligned}
 \tag{4.23}$$

Calcul des erreurs :  $e_i = Y_{exp} - Y^{est}$  (4.24)

**Tableau 4.12** Erreur entre résultats expérimentaux et résultats estimés à l'aide du modèle linéaire

$Y_{\text{réel}}$	$Y_{\text{estim}}$	$e_i$	$e_i^2$
85.67	85.9039	-0.234	0.054756
91.476	91.2417	0.234	0.054756
57.134	56.9002	0.234	0.054756
79.741	79.975	-0.234	0.054756
25.756	25.5228	0.234	0.054756
53.269	53.035	0.234	0.054756
20.182	19.948	0.234	0.054756
48.72	48.954	-0.234	0.054756
77.641	77.875	-0.234	0.054756
78.999	78.765	0.234	0.054756
61.592	61.352	0.234	0.054756
80.573	80.807	-0.234	0.054756
57.707	57.473	0.234	0.054756
79.939	80.173	-0.234	0.054756
26.646	26.88	-0.234	0.054756
64.429	64.195	0.234	0.054756
86.411	86.645	-0.234	0.054756
93.391	93.157	0.234	0.054756
62.261	62.027	0.234	0.054756
77.888	78.122	-0.234	0.054756
68.421	68.187	0.234	0.054756
94.862	95.096	-0.234	0.054756
56.707	56.941	-0.234	0.054756

82.123	81.889	0.234	0.054756
87.214	86.98	0.234	0.054756
82.088	82.322	-0.234	0.054756
51.266	51.5	-0.234	0.054756
52.255	52.021	0.234	0.054756
87.848	88.082	-0.234	0.054756
95.587	95.353	0.234	0.054756
36.254	36.02	0.234	0.054756
61.627	61.861	-0.234	0.054756

La variance commune des résidus est donc :

$$S^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^4 e_i^2 \tag{4.25}$$

$$S^2 = 1.7522 \text{ Donc } S = 1.3237$$

La variance commune de tous les effets est alors :  $S_i^2 = \frac{S^2}{n}$  (4.26)

Donc  $S_i^2 = 0.054756$

Le "t" de **Student** pour chaque effet se calcule avec

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_i} \tag{4.27}$$

La table de Student donne pour un risque de 5% et DDL = n-p = 32-31=1,  $t_{crit}(0.05 ; 1) = 12.71$

**Table 4.13** Test de signification

Terme	Effet	t	Résultat
Constant $b_0$	67.6774063	1235.98	Significatif
$X_1$ temps	8.38303125	153.09	Significatif
$X_2$ pH	-10.2150313	186.55	Significatif
$X_3$ Conc	-7.67259375	140.12	Significatif
$X_4$ Masse	-0.07334375	1.33	Non significatif
$X_5$ T	5.83528125	106.56	Significatif

$X_1X_2$ Temps*pH	2.57409375	47.01	Significatif
$X_1X_3$ Temps*Conc	4.18165625	76.36	Significatif
$X_1X_4$ Temps*masse	-1.54996875	28.3	Significatif
$X_1X_5$ temps*T	-1.91809375	35.02	Significatif
$X_2X_3$ pH*Conc	-0.20378125	3.72	Non significatif
$X_2X_4$ pH*masse	-3.05878125	55.86	Significatif
$X_2X_5$ pH*T	-3.25003125	59.35	Significatif
$X_3X_4$ Conc*masse	3.82315625	69.82	Significatif
$X_3X_5$ Conc*T	7.08853125	129.45	Significatif
$X_4X_5$ masse*T	-4.17196875	76.19	Significatif
$X_1X_2X_3$ temps*pH*Conc	-0.50003125	9.13	Non significatif
$X_1X_2X_4$ tmps*pH*masse	0.98359375	17.96	Significatif
$X_1X_2X_5$ temps*pH*T	-0.61340625	11.2	Non significatif
$X_1X_3X_4$ temps*Conc*masse	0.62615625	11.43	Non significatif
$X_1X_3X_5$ temps*Conc*T	-0.02546875	0.46	Non significatif
$X_1X_4X_5$ temps*masse*T	-1.29309375	23.61	Significatif
$X_2X_3X_4$ pH*Conc*masse	-3.03803125	55.48	Significatif
$X_2X_3X_5$ pH*Conc*T	-0.08203125	1.49	Non significatif
$X_2X_4X_5$ pH*masse*T	-2.39303125	43.7	Significatif
$X_3X_4X_5$ Conc*masse*T	-2.17746875	39.76	Significatif
$X_1X_2X_3X_4$ temps*pH*Conc*masse	1.09046875	19.91	Significatif
$X_1X_2X_3X_5$ temps*pH*Conc*T	0.61546875	11.24	Non significatif
$X_1X_2X_4X_5$ Temps*pH*masse*T	0.02434375	0.44	Non significatif
$X_1X_3X_4X_5$ temps*Conc*masse*T	-0.12621875	2.3	Non significatif
$X_2X_3X_4X_5$ pH*Conc*masse*T	0.85221875	15.56	Significatif

Le modèle simplifié s'écrit donc :

$$Y_{est}^* = 67.6774 + 8.3830 X_1 - 10.215 X_2 - 7.6726 X_3 + 5.8353 X_5 + 2.5741 X_1 X_2 + 4.1817 X_1 X_3 - 1.55 X_1 X_4 - 1.9181 X_1 X_5 - 3.0588 X_2 X_4 - 3.25 X_2 X_5 + 3.8232 X_3 X_4 + 7.0885 X_3 X_5 - 4.172 X_4 X_5 + 0.9836 X_1 X_2 X_4 - 1.2931 X_1 X_4 X_5 - 3.0380 X_2 X_3 X_4 - 2.3930 X_2 X_4 X_5 - 2.1775 X_3 X_4 X_5 + 1.0905 X_1 X_2 X_3 X_4 + 0.8522 X_2 X_3 X_4 X_5 \quad (4.28)$$

**4.4.4 Analyse de la variance. Validation du premier modèle**

-La variation due à la liaison linéaire (à la régression ou au modèle) :

$$SCEL = \sum(Y_i^{est} - Y_{moy})^2 \quad (4.29)$$

- La variation résiduelle :

$$SCER = \sum(Y_i^{exp} - Y_i^{est})^2 \quad (4.30)$$

- La variation totale :

$$STCE = SCEL + SCER \quad (4.31)$$

Où :

*SCEL* : Somme des carrés des écarts due à la liaison

*SCER* : Somme des carrés des écarts des résidus

*STCE* : Somme totale des carrés des écarts

$Y_i^{est}$  : La réponse estimée à l'aide du modèle linéaire

$Y_{moy}$  : La moyenne des réponses expérimentales

$Y_i^{exp}$  : La réponse observée lors de la réalisation des expériences

**Tableau 4.14** Analyse de la variance ANOVA

Variation due à	Sommes des carrés	DDL	Carré moyen	R <sup>2</sup>	F
Liaison	<i>SCEL</i> = 13682,54	30	$\frac{SCEL}{p - 1} = CML$ = 456,084	$R^2 = \frac{SCEL}{STCE} = 0.999$	$F_{obs} = \frac{CML}{CMR}$ = 260.32
Résidus	<i>SCER</i> = 1,752	1	$\frac{SCER}{n - p} = CMR$ = 1,752	$R_{adj}^2 = 1 - \frac{CMR}{CMT}$ = 0.996	

Totale	$STCE$ $= 13684,29$	31	$\frac{STCE}{n-1} = CMT$ $= 441.42$		
--------	------------------------	----	--	--	--

$F_{obs} > F_{critique}$  , alors on accepte l'hypothèse de linéarité du modèle avec la confiance  $1-\alpha$   
Malgré que ce modèle contienne plusieurs facteurs signifiants, il est validé par le coefficient de détermination  $R^2$

### Conclusion générale

Cette présente étude a pour objectif la valorisation d'un déchet organique dans un but de fabrication d'un charbon actif à partir des noyaux de dattes, qui sera utile pour l'adsorption d'un produit chimique toxique et écotoxique, dans cette étude on est arrivés à démontrer les paramètres optimaux favorisant l'adsorption qui sont :

- Un temps d'équilibre égal à 120 min donc c'est un procédé applicable facilement à l'échelle industrielle ;
- Une masse d'adsorbant égale à 15 g/l donc il a une capacité de rétention très importante ce qui est très économique ;
- Une masse d'adsorbant égale à 50 mg/l donc c'est un adsorbant très efficace
- Un pH optimal égal à 2 ce qui induit qu'il adsorbe dans un milieu fortement acide
- Une température égale à 20°C donc l'adsorbant est exothermique
- La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis, de montrer que le modèle de Langmuir décrit l'adsorption du phénol sur les noyaux de dattes avec une meilleure précision  $R^2$  égal à 0,9934
- Les paramètres d'équilibre  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1 indique que l'adsorption du phénol sur le charbon actif utilisé est favorable.
- La valeur de  $1/n$  dans le modèle de Freundlich étant inférieur à 1 le type L est confirmé selon la classification de Gill, les molécules du phénol s'adsorbent en monocouche.

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le rendement d'élimination du phénol par adsorption en fonction des paramètres opératoires (temps de contact, pH, concentration initial du phénol, la masse d'adsorbant et la température) selon un modèle linéaire complet pour une gamme de temps de contact de 5 – 60 min, concentration de phénol entre 10 - 50 mg/l, un pH de la solution variant de 2 à 6, une masse d'adsorbant de 1 -2 g et une température de 20 – 40°C. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur le rendement de l'adsorption du phénol sur les noyaux de dattes et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

## Conclusion générale

---

On est arrivé à avoir un rendement qui dépasse les 90% de l'élimination de l'adsorbat, ce qui est très important sur le plan écologique, par donner une autre vie à un produit organique abandonné, aussi c'est un point très important qui démontre la réussite de l'économie circulaire en favorisant le concept de la revalorisation ou la boucle fermée des déchets organiques comme dans notre cas des noyaux de dattes.

La revalorisation et l'économie circulaire sont des démarches très importantes sur le plan écologique autant sur le plan économique, les dattes représentent un produit national, de consommation large et de production énorme, leurs noyaux une fois transformés en charbon actif sont efficaces pour la dépollution des eaux contaminées par des produits chimiques, les industries sont invitées à adopter cette démarche de dépollution avec une matière première gratuite et un rendement très proche de 100%, sur le plan écologique cette démarche empêche la perte d'une biomasse, conserve une ressource, dépollue les eaux et favorise la production des dattes.

### Références bibliographiques

- [1] BELHACHEMI, M., ADDOUN, F., Universitaire, C., Bp, B., & Etude, L. (n.d.). Adsorption du phenol sur du charbon actif à base de noyaux de dattes prepaes par activation physique au dioxyde de carbone.
- [2] R.G. Bond, C.P. Straub, Handbook of Environmental Control. *CRC. Press. USA*. Vol. IV, (1974).
- [3] BELAIB, F., MENIAI, A. H., & B. Lehocine, M., Elimination of phenol by adsoption onto miniral/polyanile composite solid support, *Energy Procedia*. 18, (2012), 1254–1260. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.14>.
- [4] REJSEK, F. *Analyse des eaux: aspects réglementaires et techniques*. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, (2002).
- [5] REFFAS, Abdelbaki. *Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constatine, 2010.
- [6] RODIER, J. E. A. N., BERNARD, L., et NICOLE, M. L'Analyse de l'eau: Eaux Naturelles. *Eaux Résiduaires, Eau de Mer. 8th ed. By Dunod, DL, Paris, 2005*.
- [7] KARA, L. *Diagnostic de l'état de l'environnement*. Mémoire de fin d'étude en écologie et L'environnement, Institut de biologie, Université de Bejaia, 1994.
- [8] CHOCAT, Bernard, BERTRAND-KRAJEWSKI, Jean-Luc, et BARRAUD, Sylvie., Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau, 2(W6800), 2007*.
- [9] Jean R Vaillant. *Perfectionnements et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires: eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles*. Editions Eyrolles, 1974.
- [10] OLIVIER, Atteia. *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Tec & doc, 2005.
- [11] MARZOUK TRIFI, Ikhlass. *Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Paris, France, 2012.
- [12] ALLOWAY B.J. *Heavy metals in soils*. Second Edition. Blackis Academic and Professional, London, 368, (1995).
- [13] STELLMAN, J.M. *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*, (63), (2000), p2.

- [14] KHELFAOUI, Amel. *Etude expérimentale des polluants organiques et inorganiques pour des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane*, Thèse de Doctorat, 2012.
- [15] SCHUBERT, G.E., SINNER, E., OTTEN, G., *Virch. Arch. Abt. Path. Anat.*, 353 (1997) 207- 220.
- [16] DEGREMONT, Mémento. *Technique de l'eau - Technique et documentation*, Paris, 1978.
- [17] WILLIAM, JOHNSON, A. *Invitation à la chimie organique*. DEBOECH, 1ère édition, 2003.
- [18] BISSON, M., DIDERICH, R., LACROIX, G. «phénol», Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Institut National de l'environnement industriel, et des risques, (INERIS), version 02, France, 2005.
- [19] MARJORIE, C. *Chimie organique moderne*. Editions Inter, Paris, (1977).
- [20] MOAMER, Ehtash, *Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournant*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen France, 2011.
- [21] ARNAUD, P. *Cours de chimie organique*. 16<sup>ième</sup> Ed, Dunod, 1997.
- [22] ARRIS, Sihem. *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales*. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [23] GILBIN, R. *Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité*. Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). Thèse de Doctorat, Université de Genève, 2001.
- [24] Fiche toxicologique. (2011). Edition INRS — France, n°15.
- [25] O.M.S. (1990). Normes internationales pour l'eau de boisson, Genève.
- [26] Décret exécutif n°93-160 du 10 Juillet (1993). Réglementant les rejets effluents liquides industriels.
- [27] MEINCK, F., STOOFF, H., KOHLSCHÜTTER, H. *Les eaux résiduaires industrielles*, 2ème Ed. Masson, paris, 863p, 1977.
- [28] MEMENTO. *Technique de l'eau*. Degremont 9<sup>ème</sup> édition – 1989.
- [29] Techniques de l'ingénieur, traité environnement G1 270– 1.

- [30] BOUKAOUS, Nour El Houda., LEDRAA, Yousra. *Etude expérimentale de l'élimination du phénol par adsorption sur la sciure de bois activée chimiquement*. Ingénieur d'état en chimie industrielle, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [31] MANOLE CREANGĂ, Carmen. *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2007.
- [32] KURNIAWAN, Tonni Agustiono, et al. "Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals", *Science of the total environment* 366.2-3 (2006), 409-426.
- [33] DJIDEL, Tadjia. *Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels*. Thèse de Magister, Université Med-Boudiaf, d'Oran, 2011.
- [34] OUCHAOUA, Sofiane et MEZIANI abd El Hak. *Epuration des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants, (marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes)*. Mémoire de fin d'études.
- [35] COOKSON J.T., Adsorption mechanisms, the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, *Ann Arbor Science Publishers-USA*. 7, (1978), 241-279.
- [36] MATSON J. S, MARK H. B, MALKIN M.B, WEBER W. J., *Surface chemistry of active carbon*, Specific adsorption of phenols. *J. colloid Interface science*, N°31, (2000), p.116.
- [37] MATSON J.S, MARK H.B., Activated carbon, Surface chemistry and adsorption from solution, *Marcel Dekker, Inc. New york*. Vol 7, (1971), p.64 – 68.
- [38] GREGORYL Rorrer, TZU-YANG Hsein., Synthesis of porous magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. *J.Ind. Eng. Chem. Res.* 32, (1993), 2170-2178.
- [39] HINZ C. Description of sorption data with isotherm equations, *geoderma*, 99, (2001), 225- 243.
- [40] BELAID, Ouahiba. *Utilisation d'un charbon actif prepare a partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usees urbaines. Influence de la variete de dattes*. Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah, OUARGLA, 2017.

- [41] TRIFI, I. M. *Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée*. Thèse de Doctorat en cotutelle Présentée pour l'obtention de titre de Docteur en Chimie, (2013).
- [42] Des, T., Dangereux, G. A. Z., Les, S. U. R., & Travail, L. D. E. (n.d.). Adsorption 1. 1–6.
- [43] BOUAZIZ KARIME Ines. *Traitement des solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique*. Thèse en vue de l'obtention du doctorat, Université de Toulouse.
- [44] ZHAO, L. *Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. HAL Id: tel-01508515, (2017).
- [45] A-C Benchelah and M Maka. *Les dattes : intérêt en nutrition*. Phytothérapie, 6(2), (2008), 117–121.
- [46] ETIANNE Espiard. *Introduction à la transformation industrielle des fruits*. Éditions Tec & Doc, (2002).
- [47] EMILE, Biémont. *Spectroscopie moléculaire, Structure moléculaire et analyse spectrale*. 1<sup>er</sup> édition, Rue des Minimes 39, B-1000 Bruxelles, (2008).
- [48] M.DESTRIAU, G.DORTH, R.BEN-AIM. *Cinétique et dynamique chimiques*. Édition technip ,25 rue ginoux 75737 PARIS CEDEX 15, p 157, 158.
- [49] Algérienne, R. Et D. Supérieur, M. D. E. L. E., Recherche scientifique, E.T.D.E.L.A., Doctorat, D.U., Sciences, E.N., Procédés, D.E.S. *Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales*. (2008).
- [50] N.B. COLTHUP, L.H. Daly et S.E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3<sup>ème</sup> édition, New York, Academic Press, (1990).
- [51] BENAMRAOUI, Faouzia. *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif-1 Ufas, Algérie, 2014.
- [52] FARAHANI, Meysam, et al. "Adsorption-based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse". *Procedia Environmental Sciences*, 10, (2011), 203-208.
- [53] BANU, H. THAGIRA, P. KARTHIKEYAN, and SANKARAN Meenakshi. "Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive

- removal of phosphate ions from aqueous solution." *International journal of biological macromolecules*, 112, (2018), 284-293.
- [54] TAKKOUK, Amina, MEZITI, Leila. *Préparation et caractéristique des biosorbants tests et évaluation*. Mémoire de Master, Université de Constantine 3, 2014.
- [55] BENCHABANE, Salima, BENNACER, Sonia. *Etude Cinétique et Optimisation par la Méthode des Surfaces de Réponses de L'adsorption du Phénol sur le Charbon Actif*. Mémoire de Master, Université A. MIRA, Béjaïa, 2016.
- [56] EL GAIDOUMI, A., et al. "Adsorption du phénol en milieu aqueux par une pyrophyllite Marocaine brute et traitée (Adsorption of phenol in Aqueous medium by a raw and treated Moroccan pyrophyllite)", *J. Mater. Environ. Sci* 6, (2015), 2247-2259.
- [57] BOUMCHITA, Set al. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre ( Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste : Potato peel ). *J. Mater. Environ. Sci*, 7(1), (2016), 73-84.
- [58] ABDELKREEM, M. "Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill waste", *APCBEE procedia*, 5, (2013), 349-357.
- [59] GONAWALA, K.H., and MEHTA, M.J. "Removal of color from different dye wastewater by using ferric oxide as an adsorbent," *Int J Eng Res Appl*. 4, 5, (2014), 102-109.
- [60] LEI, Lecheng, Xiaojuan Li, and XINGWANG, Zhang. "Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite." *Separation and purification Technology*, 58.3, (2008), 359-366.
- [61] TEZCAN, Umran UN and AYSE Gul. Removal of phenol by adsorption, *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*. 5, (2017), 38-40
- [62] MOYO, Mambo, et al. "Removal of phenol from aqueous solution by adsorption on yeast, *Saccharomyces cerevisiae*." *Int J Res Rev Appl Sci* ,11.3, (2012), 486-94.
- [63] SINGH, Binay K., and NARENDRA S. Rawat. "Comparative sorption kinetic studies of phenolic compounds on fly ash and impregnated fly ash." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 61.1, (1994), 57-65.

- [64] CHENINE, M. *Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant)*, Memoire de Master en génie chimique, Université K. Merbah, Ourgla, (2012).
- [65] K. Almalah, M.O.J. Azzam, N. Abu-Lail. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, *Sep. Purif. Technol*,20, (2000), 225-234
- [66] GAIDOUL, A. El. Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite). *J. Mater. Environ. Sci.* 6(8), (2015), 2247-2259.
- [67] FAYOUD, N., YOUNSSI, S. A., TAHIRI, S., & ALBIZANE, A. 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. Environ. Sci*, 6(11), (2015), 3295–3306.
- [68] DEMIRAL, H. Liquid Phase Adsorption of Phenol by Activated Carbon Derived From Hazelnut Bagasse. *J. Int. Environmental Application & Science*, 3(5), (2008), 373-380.
- [69] HAMDAOUI, O. Aqueous solutions : Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies Desalination and Water Treatment Evaluation of potato peel as a novel adsorbent for the removal of Cu (II), *Desalination and Water Treatment*. (March 2015).
- [70] GONAWALA, K. H., & MEHTA, M. J. Removal of Color from Different Dye Wastewater by Using Ferric Oxide as an Adsorbent. *Journal of Engineering Research and Applications*, 4(5), (2014), 102–109.
- [71] NAIMA, C. (n.d.). L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt.
- [72] ABDELWAHAB, O. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers : Kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *The Egyptian Journal of Aquatic Research*. 39(4), (2014), 215–223.
- [73] KHELIFI, O., MEHREZ, I., AFFOUNE, A. M. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) a partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé a partir des noyaux de datte algérienne, *Larhyss Journal*. n°28, (2016), 135–148.
- [74] BELAID, K. D., & KACHA, S. Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust, *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science*. 24(2), (2011), 131–144.

## Annexe A

## A.1 Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

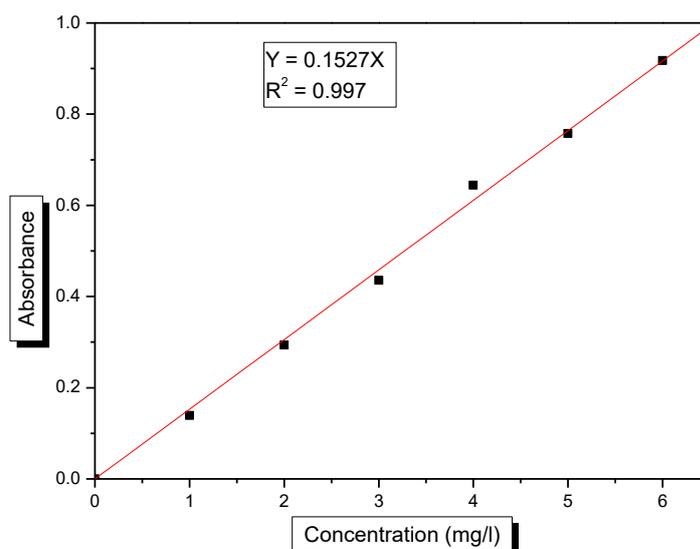
Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

1mg/L ; 2mg/L ; 3mg/L ; 4mg/L ; 5mg/l et 6mg/l

L'analyse par l'absorption UV- visible avec une  $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ , a donné les résultats suivants :

Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0.1393
2	0.2936
3	0.4353
4	0.6442
5	0.7578
6	0.9174

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :



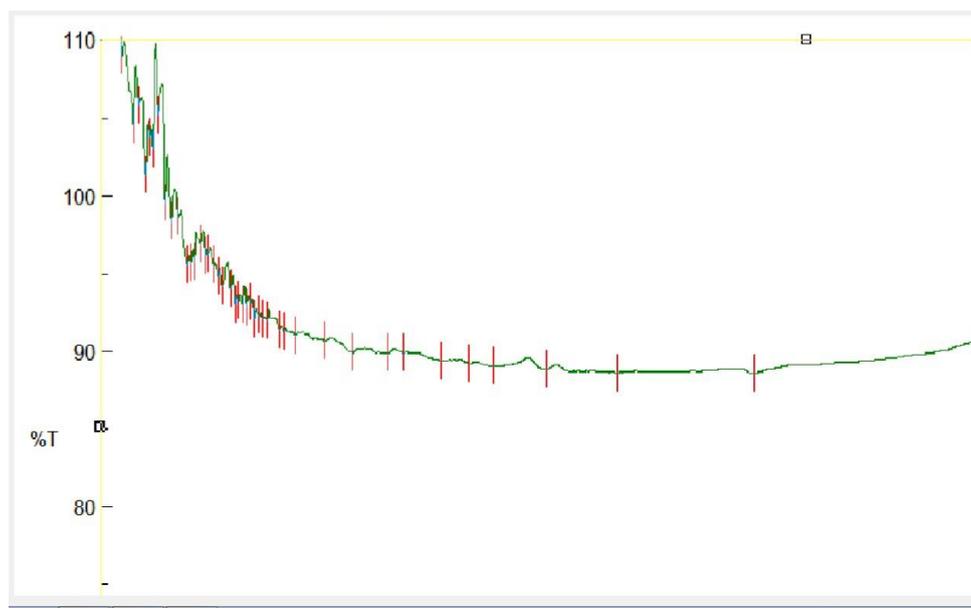
**Figure.1** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La forme linéaire de cette courbe donne l'équation suivante :

$$Y = B X \quad \text{où : } B = 0.15278$$
$$R = 0.99867 ; N = 7 ; Er = 0.00191$$

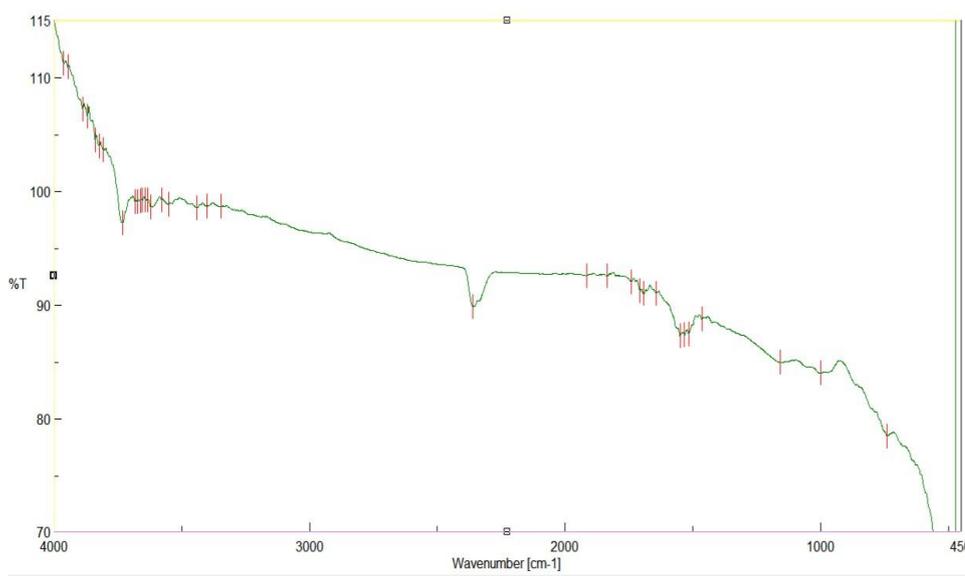
$$Y = 0.15278 X$$

## A.2 Analyse Infrarouge du de noyaux de datte avant adsorption



## A.3

## Analyse



infrarouge du noyau de datte après adsorption du phénol

## Annexe B

### B.1 Généralités sur la méthode des plans d'expériences

Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XXe siècle. Cette nouvelle méthodologie développée au cours de ces dernières années constitue un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable permettant de trouver les conditions d'optimum lors du traitement des données.

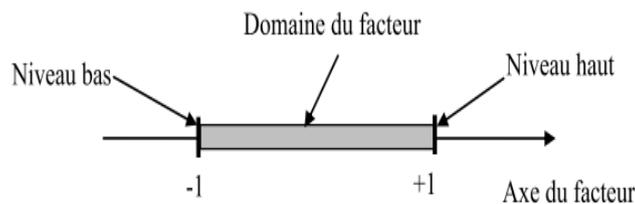
Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes. Les expérimentateurs ont constaté que la méthode des plans d'expériences est plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision.

### B.2 Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée  $Y$ , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

- **Facteur**

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par  $-1$ ) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par  $+1$ ). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation. Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.

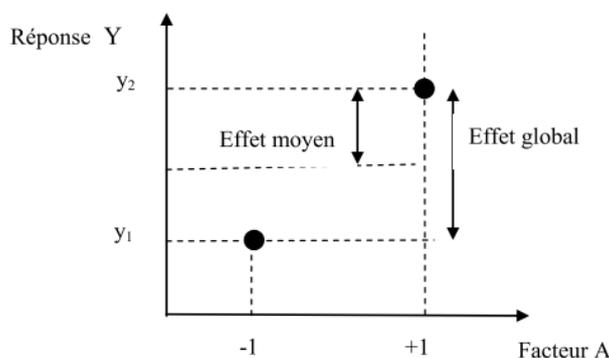


Domaine de variation du facteur

- **Effet d'un facteur**

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand

A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs.



Effet d'un facteur

Nous distinguons :

- l'effet global  $y_2 - y_1$  ;
- l'effet moyen  $(y_2 - y_1)/2$ .

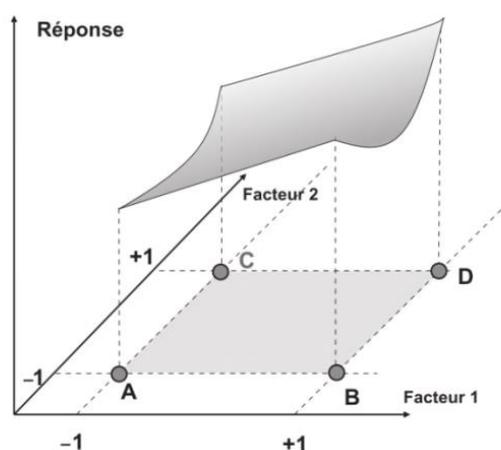
- **La réponse**

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses.

### B.3 Surfaces de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse.

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole, à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse.



L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

#### B.4 Modélisation

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction  $f$  telle que :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Où :  $y$  est la réponse et  $x_1, \dots, x_n$  sont les facteurs. Ce modèle est déterministe (la réponse dépend uniquement des facteurs sans aucune incertitude possible, ce qui revient à ignorer les bruits tels que les erreurs de mesure) et invariant (le comportement n'évolue pas au cours du temps).

##### B.4.1 Analyse de régression sous forme matricielle

L'analyse de régression sous forme matricielle est d'un emploi commode pour la résolution des problèmes sur ordinateur. Il s'agit de trouver par la méthode des moindres carrés les coefficients de l'équation de régression suivante:

$$y = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_kx_k + \varepsilon$$

##### B.4.2 Coordonnées centrées réduites

Afin de pouvoir retirer une information fiable du modèle de réponse postulé lors de la modélisation d'un phénomène d'étude, l'utilisation de la notion des variables centrées réduites dans le calcul matricielle est indispensable. L'intérêt de ce type de variables est de

pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs et leurs unités : centré pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Dans le système de coordonnées sans dimensions, le niveau supérieur est égal à (+1) et le niveau inférieur à (-1). Les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées.

Le passage des variables d'origine ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ ) aux variables centrées réduites ( $X_1, X_2, \dots, X_k$ ), et inversement, est donné par la formule de codage suivante:

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad , j = 1, 2, \dots, k$$

Avec :

$$Z_j = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2}$$

Le point de coordonnées  $Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$  est dénommé centre du plan ou parfois niveau fondamental.

## B.5 Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont:

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse.
- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse: modèles du 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> degré.
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants.
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...).

### B.5.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à deux niveaux représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limité à deux (niveau supérieur +1 et niveau inférieur -1). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes. Le nombre N de combinaisons possible ( nombre d'essais) sur les deux niveaux est :  $N=2^k$

### B.5.2 Détermination de l'équation du modèle

Pour déterminer les coefficients de l'équation du modèle, il suffit de modifier la matrice des expériences en introduisant différentes interactions possibles des facteurs. La nouvelle matrice ainsi obtenue est appelée matrice des effets. Elle a la particularité d'être orthogonale et répond au critère d'Hadamard.

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés.

### B.6 Test de signification des coefficients

Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs de calculer les intervalles de confiance ou de valider la linéarité du modèle, font intervenir d'une part les résidus  $e_i$  c'est-à-dire la différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite par le modèle et, d'autre part, la variance commune des résidus :

$$S^2 = \frac{1}{n-p} \sum_i e_i^2$$

Où n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre de coefficients du modèle. Dans ces conditions on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par :

$$S_i^2 = S^2/n$$

Le test utilisé est le test « t » de **Student**. Un effet sera dit significatif (c'est-à-dire ce que la variable ou l'interaction qui lui est associée a une influence sur la réponse), s'il est, pour un risque donné, significativement différent de 0.

Pour cela, on calcule :  $t_i = |a_i|/S_i$

On utilise alors une table de **Student** à (n-p) degré de liberté (n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre des effets y compris la constante). Le plus souvent, on choisit un risque de 5% ou 1% et on lit dans cette table de **Student** la valeur de  $t_{crit}$ . La règle du test est alors la suivante :

- Si  $t_i > t_{crit}$ , l'effet est significatif.

- Si  $t_i < t_{crit}$ , l'effet n'est pas significatif

### B.7 Analyse de la variance

Cette méthode doit son nom au fait qu'elle utilise des mesures de variance afin de juger de la significativité des différences de moyenne mesurées entre échantillons.

D'une façon générale, en matière de regression, le principe de l'analyse de la variance est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de regression ou au modèle utilisé, et une composante résiduelle. On notera par la suite  $Y_i^{exp}$  les réponses observées lors de la réalisation des expériences et  $Y_i^{est}$  la réponse estimée à l'aide du modèle linéaire. On notera, de même  $Y_{moy}$  la moyenne des réponses expérimentales. On définit alors trois types de variations :

- La variation due à la liaison linéaire (à la régression ou au modèle) :

$$SCEL = \sum (Y_i^{est} - Y_{moy})^2$$

- La variation résiduelle :

$$SCER = \sum (Y_i^{exp} - Y_i^{est})^2$$

- La variation totale :

$$STCE = SCEL + SCER$$

On définit de plus un carré moyen CM, qui est le quotient d'une somme de carrés par son degré de liberté.

Le test F permet de comparer pour un risque fixé à l'avance le  $F_{obs}$  dans le tableau ANOVA

Avec un  $F_{critique}$  lu dans la table de Fisher-Snedcor avec  $(p-1)$  degré de liberté.

La règle du test alors pour un risque  $\alpha$  choisi :

- Si  $F_{obs} < F_{critique}$ , on rejette l'hypothèse de linéarité du modèle.
- Si  $F_{obs} > F_{critique}$ , on accepte l'hypothèse de linéarité du modèle avec la confiance  $1 - \alpha$

## Test de Student

ddl	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$	ddl	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$
1	12.710	63.660	26	2.056	2.779
2	4.303	9.925	27	2.052	2.771
3	3.182	5.841	28	2.048	2.763
4	2.776	4.604	29	2.045	2.756
5	2.571	4.032	30	2.042	2.750
6	2.447	3.707	32	2.037	2.738
7	2.365	3.499	34	2.032	2.728
8	2.306	3.355	36	2.028	2.719
9	2.262	3.250	38	2.024	2.712
10	2.228	3.169	40	2.021	2.704
11	2.201	3.106	50	2.009	2.678
12	2.179	3.055	60	2.000	2.660
13	2.160	3.012	70	1.994	2.648
14	2.145	2.977	80	1.990	2.639
15	2.131	2.947	90	1.987	2.632
16	2.120	2.921	100	1.984	2.626
17	2.110	2.898	200	1.972	2.601
18	2.101	2.878	300	1.968	2.592
19	2.093	2.861	400	1.966	2.588
20	2.086	2.845	500	1.965	2.586
21	2.080	2.831	600	1.964	2.584
22	2.074	2.819	700	1.963	2.583
23	2.069	2.807	800	1.963	2.582
24	2.064	2.797	900	1.963	2.581
25	2.060	2.787	1000	1.962	2.581
			$\infty$	1.960	2.576

**Table de Fisher-Snedcor**

Table F : valeurs critiques de la distribution F

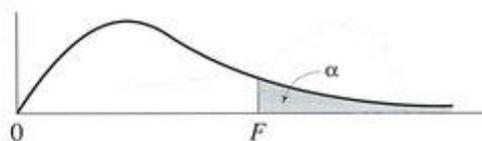


TABLE 1 α = .05

		Degrés de liberté pour le numérateur																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30	40	50	
Degrés de liberté pour le dénominateur	1	161.4	199.5	215.8	224.8	230.0	233.8	236.5	238.6	240.1	242.1	245.2	248.4	248.9	250.5	250.8	252.6	
	2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.43	19.44	19.46	19.47	19.48	19.48	
	3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.63	8.62	8.59	8.58	
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.70
	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.52	4.50	4.46	4.44	
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.83	3.81	3.77	3.73	
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.40	3.38	3.34	3.32	
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.11	3.08	3.04	3.02	
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.89	2.86	2.83	2.80	
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.73	2.70	2.66	2.64	
	11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.72	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	
	12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.62	2.54	2.50	2.47	2.43	2.40	
	13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.53	2.46	2.41	2.38	2.34	2.31	
	14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.46	2.39	2.34	2.31	2.27	2.24	
	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.28	2.25	2.20	2.18	
	16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.35	2.28	2.23	2.19	2.15	2.12	
	17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.31	2.23	2.18	2.15	2.10	2.08	
	18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.27	2.19	2.14	2.11	2.06	2.04	
	19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	2.00	
	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.07	2.04	1.99	1.97	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.15	2.07	2.02	1.98	1.94	1.91		
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.11	2.03	1.97	1.94	1.89	1.86		
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.07	1.99	1.94	1.90	1.85	1.82		
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.79		
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.88	1.84	1.79	1.76		
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	1.92	1.84	1.78	1.74	1.69	1.66		
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.87	1.78	1.73	1.69	1.63	1.60		
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.84	1.75	1.69	1.65	1.59	1.56		
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.75	1.66	1.60	1.55	1.50	1.46		
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.72	1.62	1.56	1.52	1.46	1.41		
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.69	1.59	1.53	1.48	1.42	1.38		
1000	3.85	3.01	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.68	1.58	1.52	1.47	1.41	1.36		

**Annexe de l'arrêté n° 933 du 28 juillet 2016  
Fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat**

**République Algérienne Démocratique Populaire**

**Établissement de l'enseignement supérieur : .....**

**Formulaire de déclaration sur l'honneur**

**Relatif à l'engagement pour respecter les règles d'authenticité scientifique  
dans l'élaborations d'un travail de recherche**

Je soussigné,

(étudiant,enseignantchercheur,chercheurpermanent)

.....  
Détenteur d'une carte d'étudiant N° .....délivrée le.....

Inscrit à la Faculté.....Département.....

Et chargé de préparer un mémoire de fin d'étude, master, magistère, thèse de doctorat.

Soustré : .....

.....  
Déclare sur l'honneur, m'engager à respecter les règles scientifiques, méthodologiques,  
et les normes de déontologie professionnelle et de l'authenticité académique requise  
dans l'élaboration du projet de recherche suscité.



(Lieu), le.....

Signature

**Annexe de l'arrêté n° 933 du 28 juillet 2016  
Fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat**

**République Algérienne Démocratique Populaire**

**Établissement de l'enseignement supérieur : .....**

**Formulaire de déclaration sur l'honneur**

**Relatif à l'engagement pour respecter les règles d'authenticité scientifique  
dans l'élaborations d'un travail de recherche**

Je soussigné,

(étudiant,enseignantchercheur,chercheurpermanent)

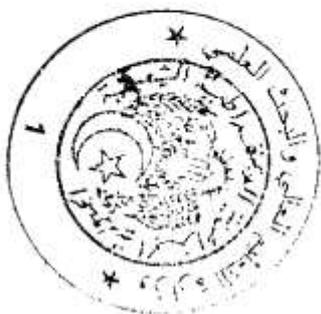
.....  
Détenteur d'une carte d'étudiant N° .....délivrée le.....

Inscrit à la Faculté.....Département.....

Et chargé de préparer un mémoire de fin d'étude, master, magistère, thèse de doctorat.

Soustré : .....

.....  
Déclare sur l'honneur, m'engager à respecter les règles scientifiques, méthodologiques,  
et les normes de déontologie professionnelle et de l'authenticité académique requise  
dans l'élaboration du projet de recherche suscité.



(Lieu), le.....

Signature

## Abstract

In this work, the adsorption of phenol on activated carbon derived from date stones was studied.

The adsorbent was characterized by infrared spectroscopy (IR) analysis, the value of pH zero charge point was experimentally set to 7.48. Analysis of surface functions by the Boehm method showed that the surface of the adsorbent has neutral functions. The methylene blue, iodine and phenolic indexes of the adsorbent were also evaluated.

The adsorption performance of date stones was evaluated by varying experimental conditions such as pH, contact time, initial adsorbent dosage, phenol initial concentration and temperature. The maximum adsorption yield was 90.165% with the initial concentrations ranging from 10 to 50 mg/L.

The results showed that the increase in adsorbent dosage from 2.5 to 20 g/L significantly increased the phenolic compounds adsorption rates from 27.573 to 82.387 %.

Removal of pollutant was observed to be most effective at lower pH. Kinetics study showed that the adsorption agreed well with pseudo-second-order model. Demonstrating the formation of mono-molecular layer on the surface of the adsorbent during adsorption process Freundlich, Langmuir and Temkin isotherm models were applied to the equilibrium data. The results showed that Langmuir equation fits better than the Freundlich and Temkin equations.

The activated carbons response "yield" was analyzed as a function of the experimental parameters (contact time, pH, adsorbent dosage, pollutant initial concentration and temperature), using the complete factorial design of 32 experiments. The response has been described by a first order model that was adequate to predict responses in all experimental regions. The experimental values obtained were in good agreement with the values predicted from the model, with relatively small errors between the predicted and the actual values.

Through this study, we have confirmed that the activated carbon derived from date stones has a large capacity for adsorption, making it an effective and inexpensive adsorbent in the removal of phenolic compounds in aqueous solutions

**Keywords:** Phenol adsorption, Dates stones, Adsorption isotherm, Kinetics, Experimental design.

## المخلص

في هذا العمل ، تمت دراسة إدمصاص الفينول على الكربون المنشط المشتق من نواة التمر.

تمت دراسة خصائص المدمص بواسطة التحليل بالأشعة تحت الحمراء قيمة نقطة ال pH صفر شحنة تم تعيينها تجريبيا 7.48. أظهر تحليل الوظائف السطحية بطريقة بوهم أن سطح المادة الماصة له وظائف متعادلة. كما تم تقييم مؤشرات الميثيلين الأزرق واليود والفينول في المدمص.

تم تقييم فاعلية الإمتزاز بواسطة نوى التمر عن طريق تغيير الشروط التجريبية مثل درجة الحموضة ، وقت الاتصال ، التركيز الابتدائي للممتز ، تركيز الفينول الابتدائي ودرجة الحرارة. كان الحد الأقصى لمردود الإمتزاز 90.165 % مع تراكيزات أولية تتراوح بين 10 إلى 50 مغ / ل.

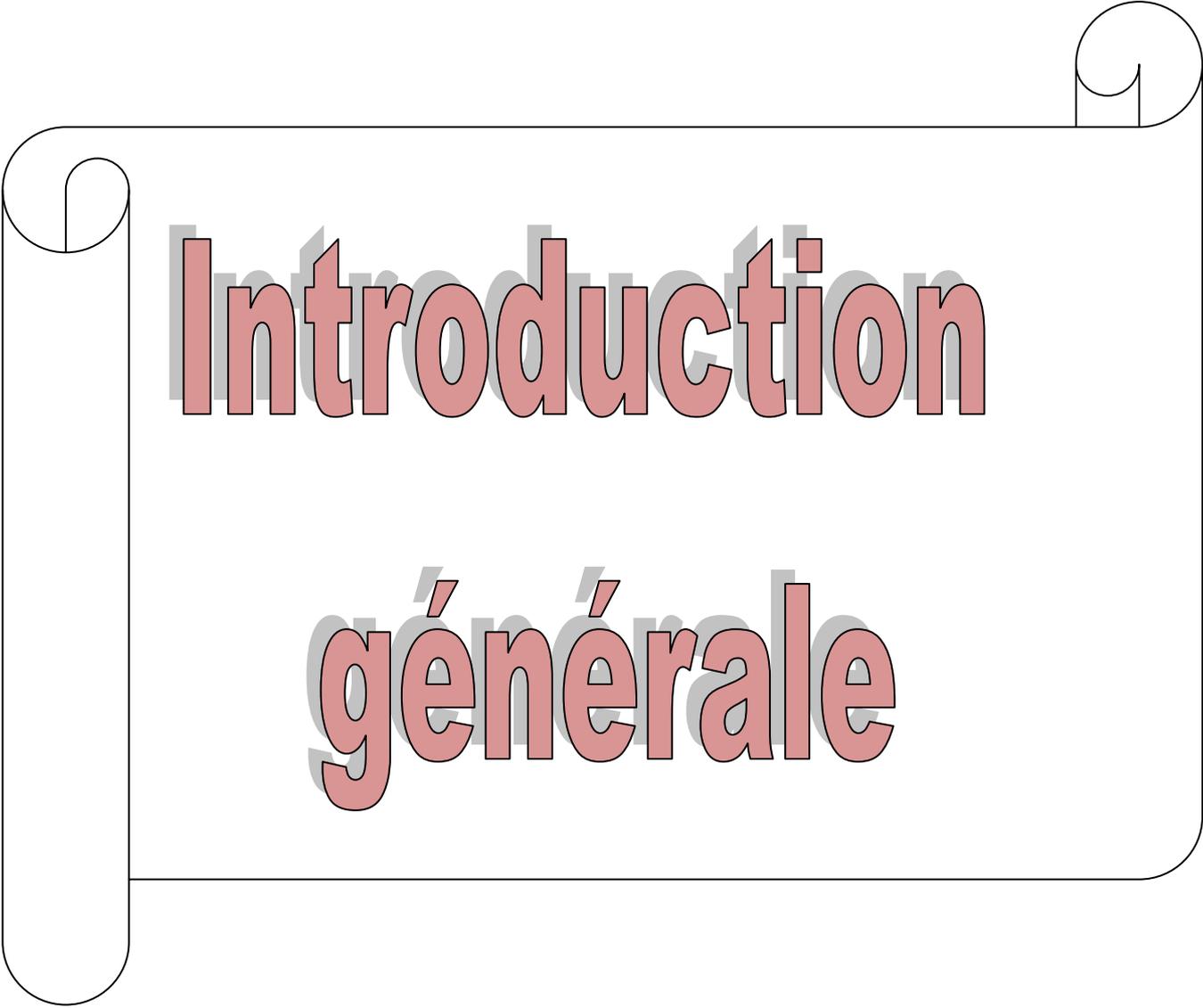
أظهرت النتائج أن الزيادة في جرعة الممتزات من 2.5 إلى 20 غ/ل زادت بشكل كبير من معدلات إدمصاص المركبات الفينولية من 27.573 إلى 82.387 %.

لوحظ أن إزالة الملوث تكون أكثر فاعلية في درجة الحموضة المنخفضة. أظهرت الدراسة الحركية أن الإمتزاز يتفق بشكل جيد مع نموذج الحركية من الدرجة الثانية. للتأكد على تشكل طبقة أحادية الجزيئ على سطح المدمص خلال عملية الإمتزاز تم تطبيق نماذج متساوية الحرارة فرنديش، لانجمير و تامكن لتحقيق معطيات التوازن. أظهرت النتائج أن نموذج لانجمير يتلائم بشكل أفضل من نماذج فرنديش و تامكن.

تم تحليل إستجابة الكربون المنشط "المردود" كدالة من المعلمات التجريبية (وقت الاتصال ، درجة الحموضة ، جرعة الممتز ، تركيز الملوث الابتدائي ودرجة الحرارة) ، باستعمال المخطط العملي الكامل من 32 تجربة. تم تمثيل الإستجابة بواسطة نموذج من الدرجة الأولى كان كافيا للتنبؤ بالرودود في جميع مجالات التجارب. كانت القيم التجريبية التي تم الحصول عليها متوافقة تمامًا مع القيم المتوقعة من النماذج، مع وجود أخطاء صغيرة نسبيًا بين القيم الفعلية والقيم التجريبية.

من خلال هذه الدراسة ، أكدنا أن الكربون المنشط المستخرج من نوى التمر لديه قدرة كبيرة على الإدمصاص ، مما يجعله مادة ماصة فعالة وغير مكلفة في إزالة المركبات الفينولية من المحاليل المائية.

**الكلمات المفتاحية :** إمتزاز الفينول، نوى التمر، إزوثارم الإدمصاص، حركية، مخطط التجارب.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both featuring rounded ends and a slight shadow effect.

**Introduction**

**générale**

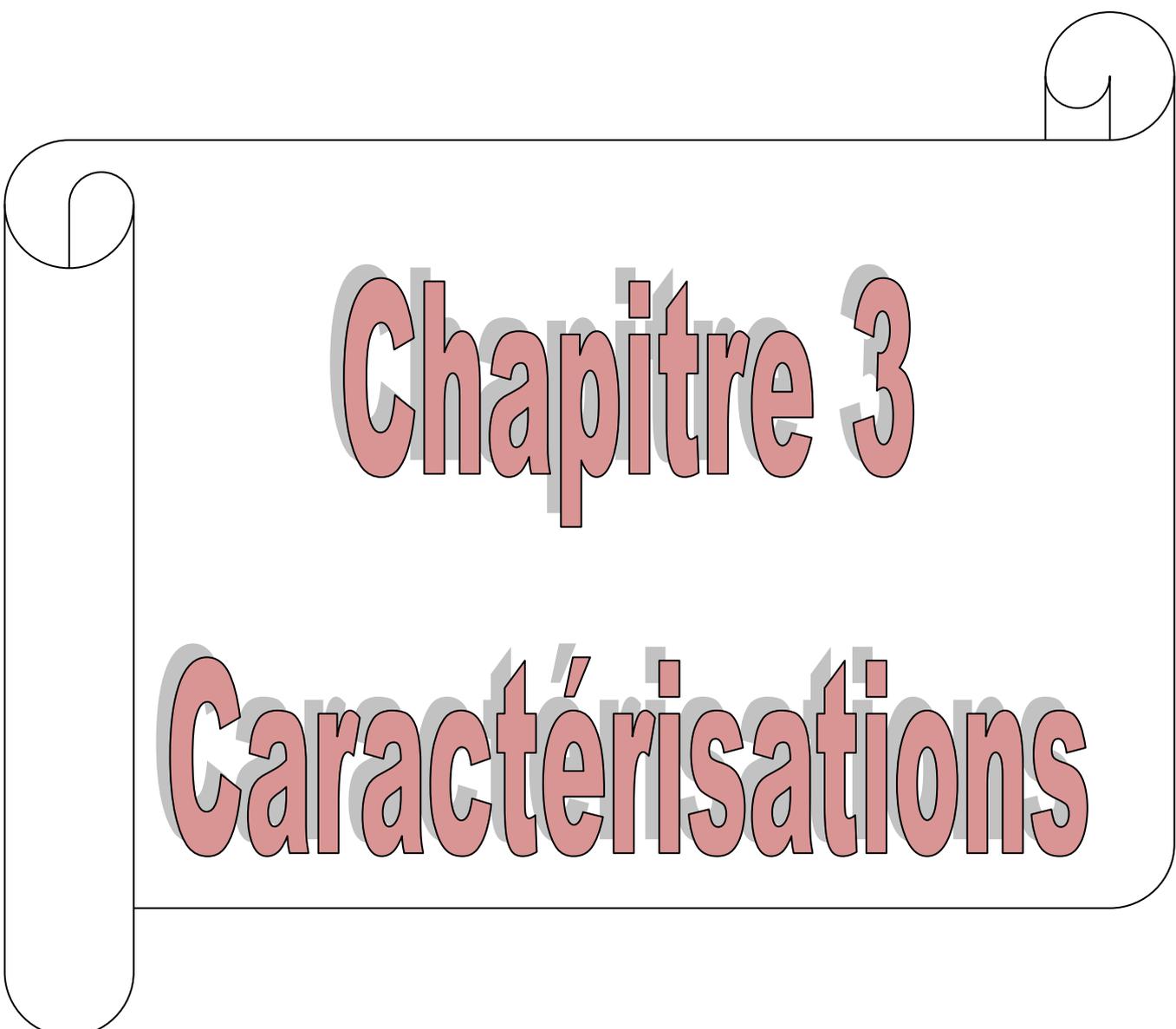
# Chapitre 1

## Revue bibliographique

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in rounded, curled ends.

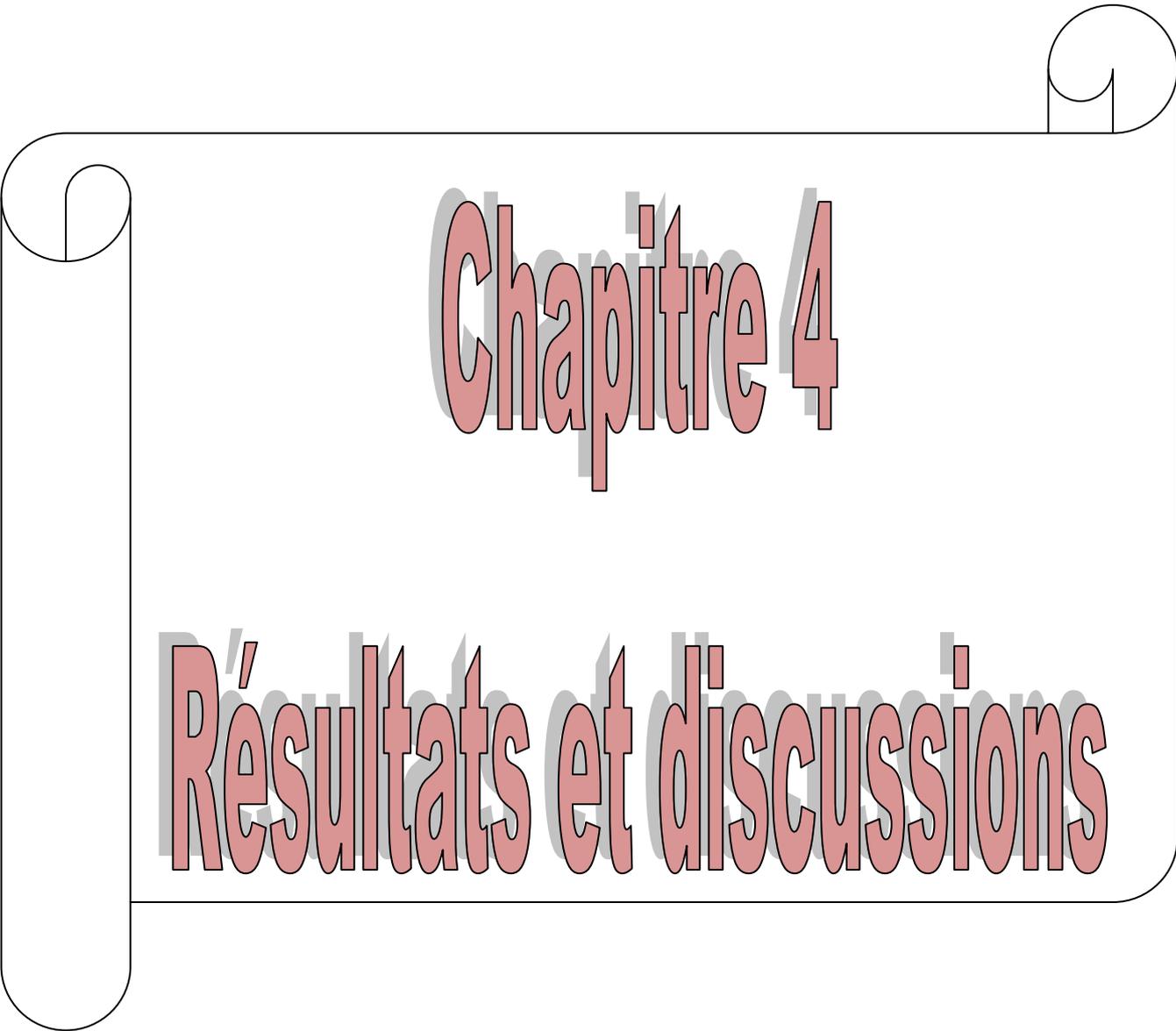
# Chapitre 2

## Méthodes et matériels



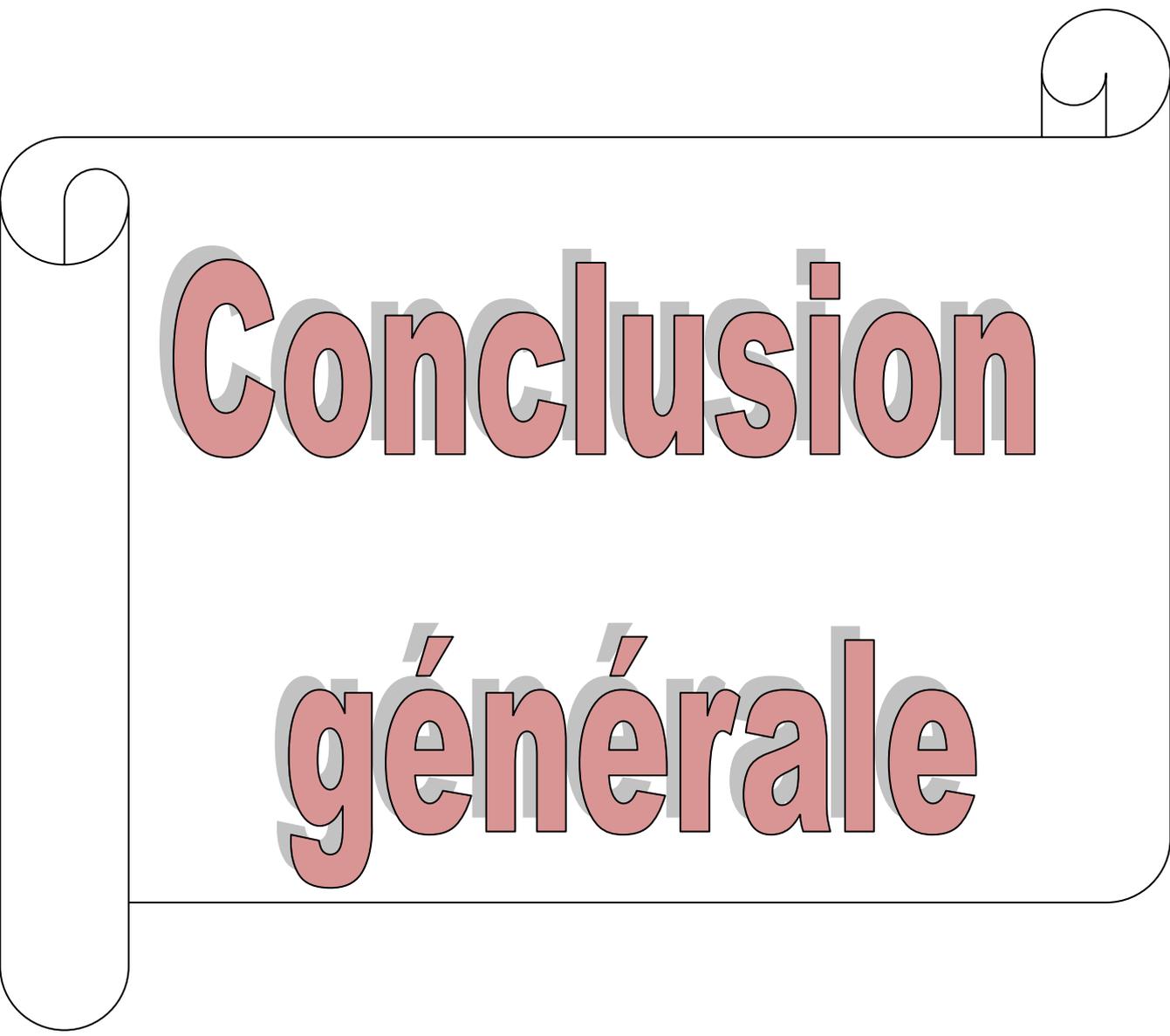
# Chapitre 3

## Caractérisations

A decorative border resembling a scroll, with rounded corners and a central horizontal band. The scroll is outlined in black and has a white fill. The top and bottom edges are slightly curved, and the left and right edges are straight. The central band is where the text is located.

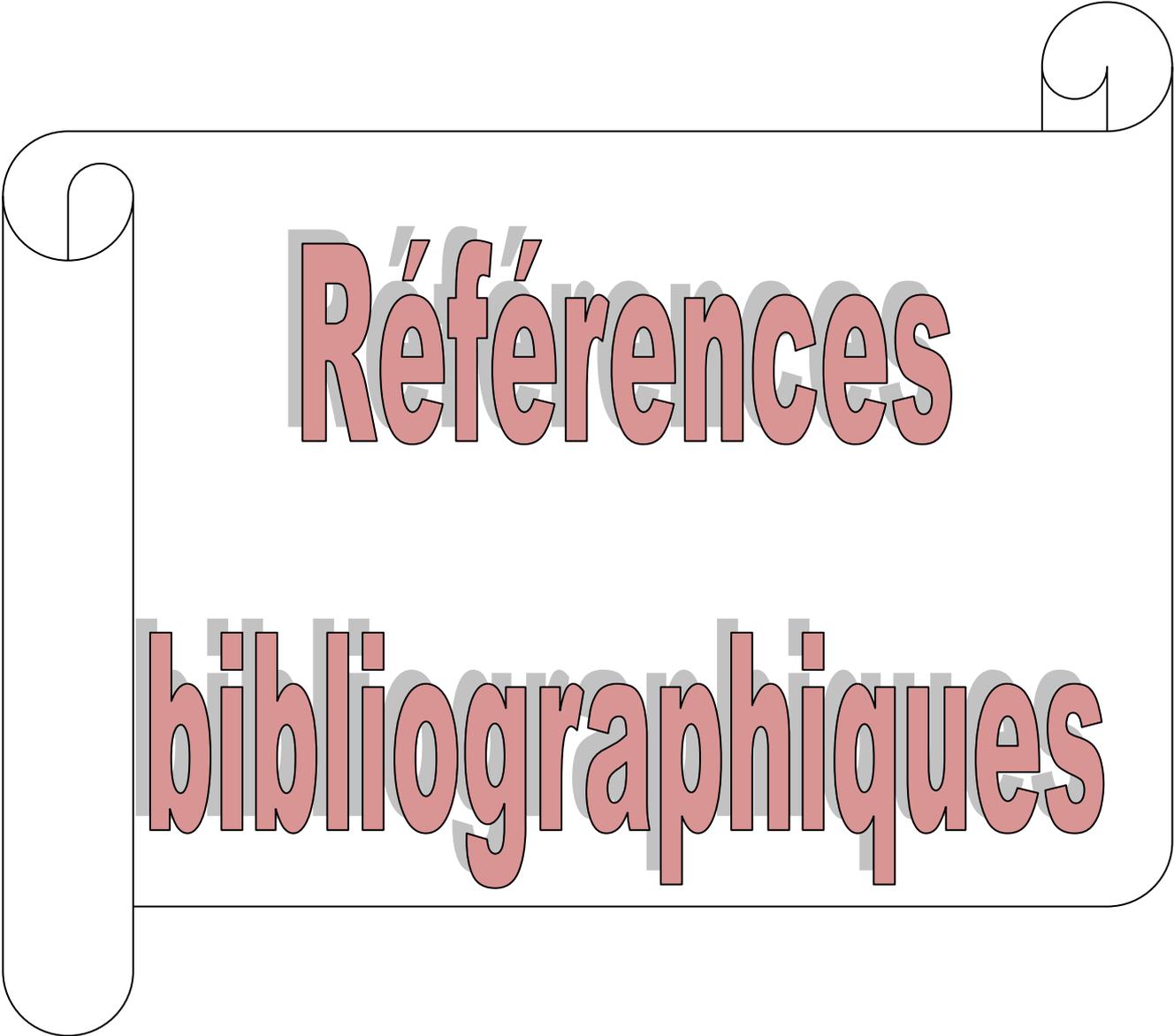
# Chapitre 4

## Résultats et discussions



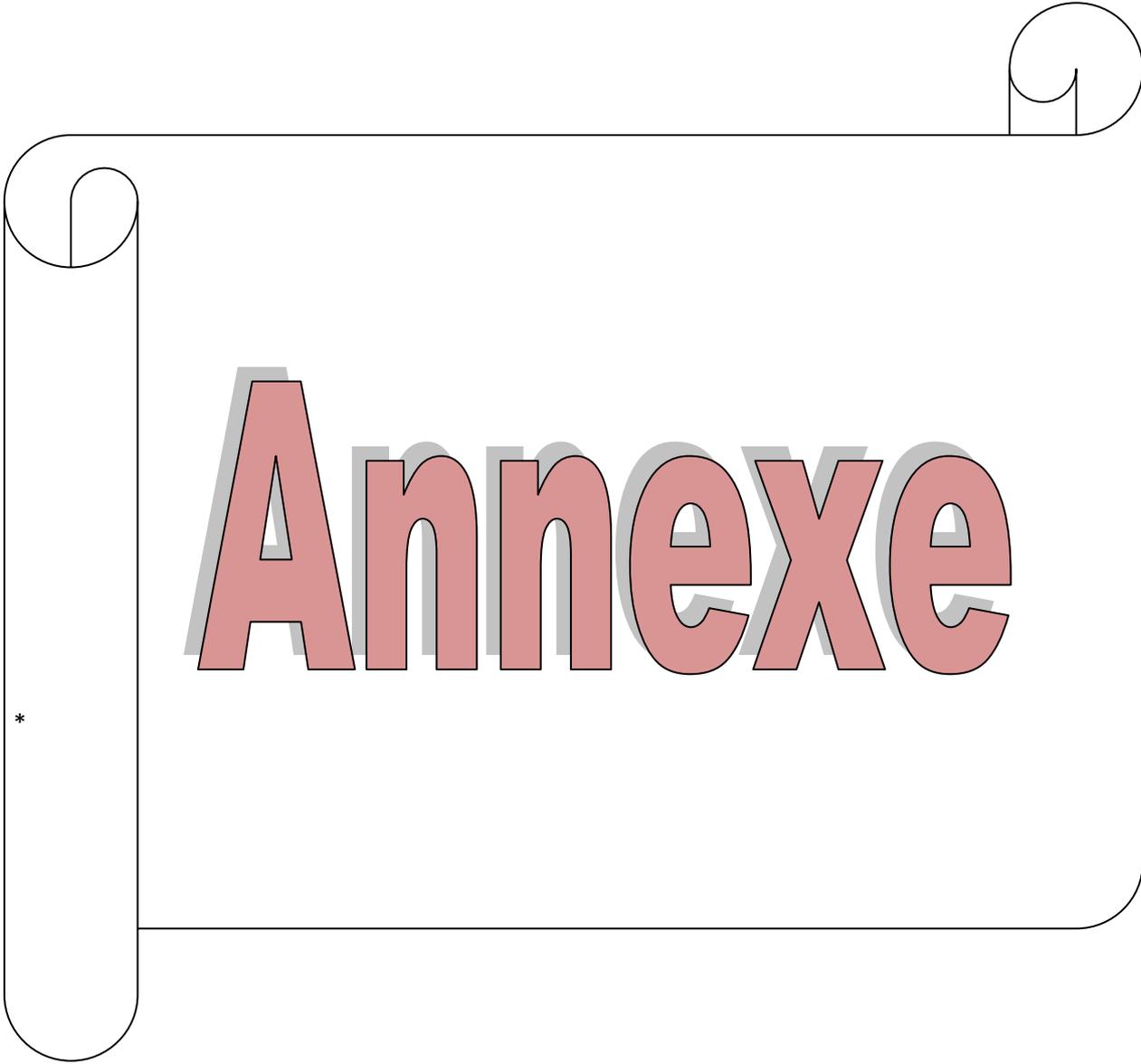
**Conclusion**

**générale**



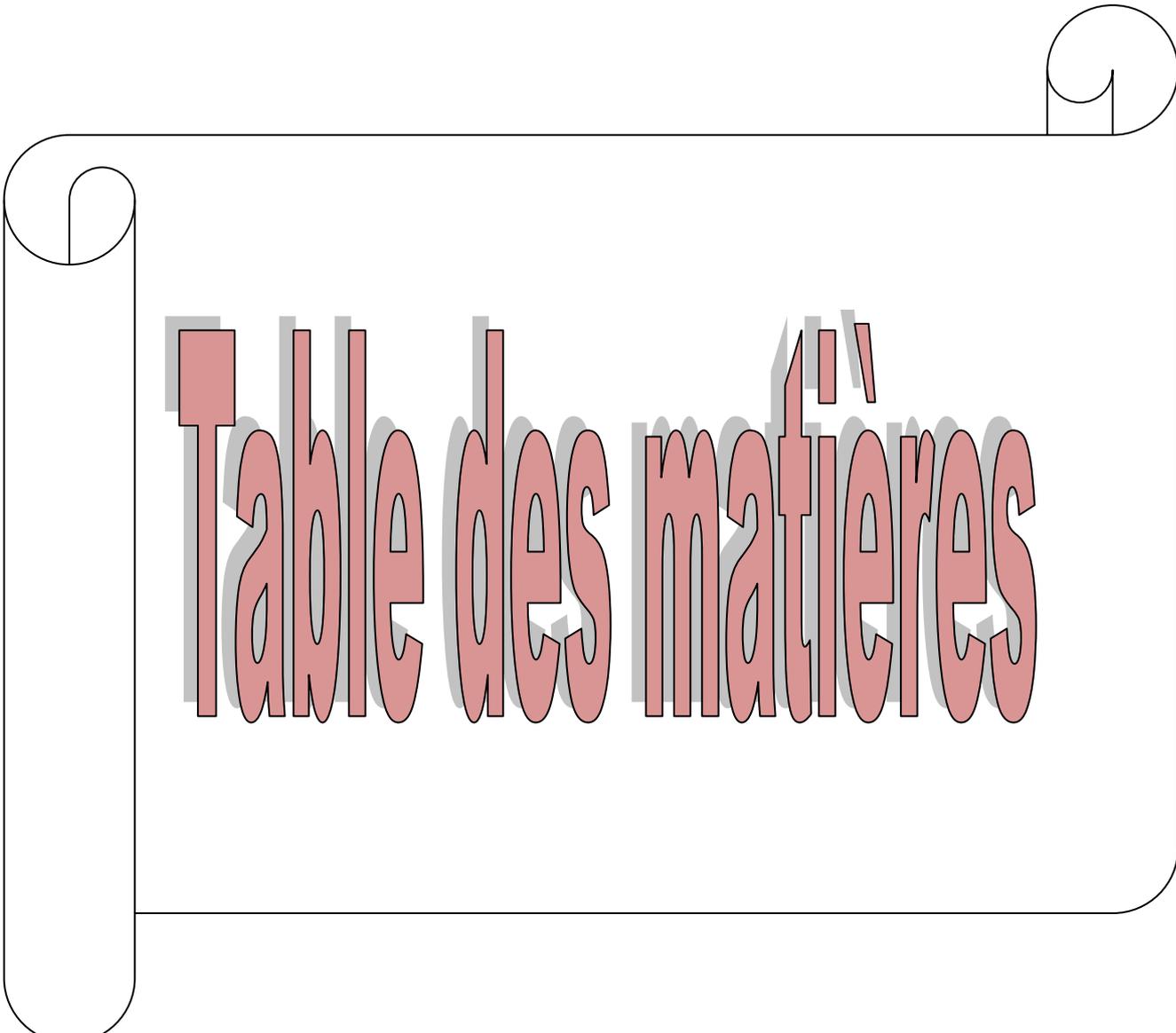
Références

bibliographiques

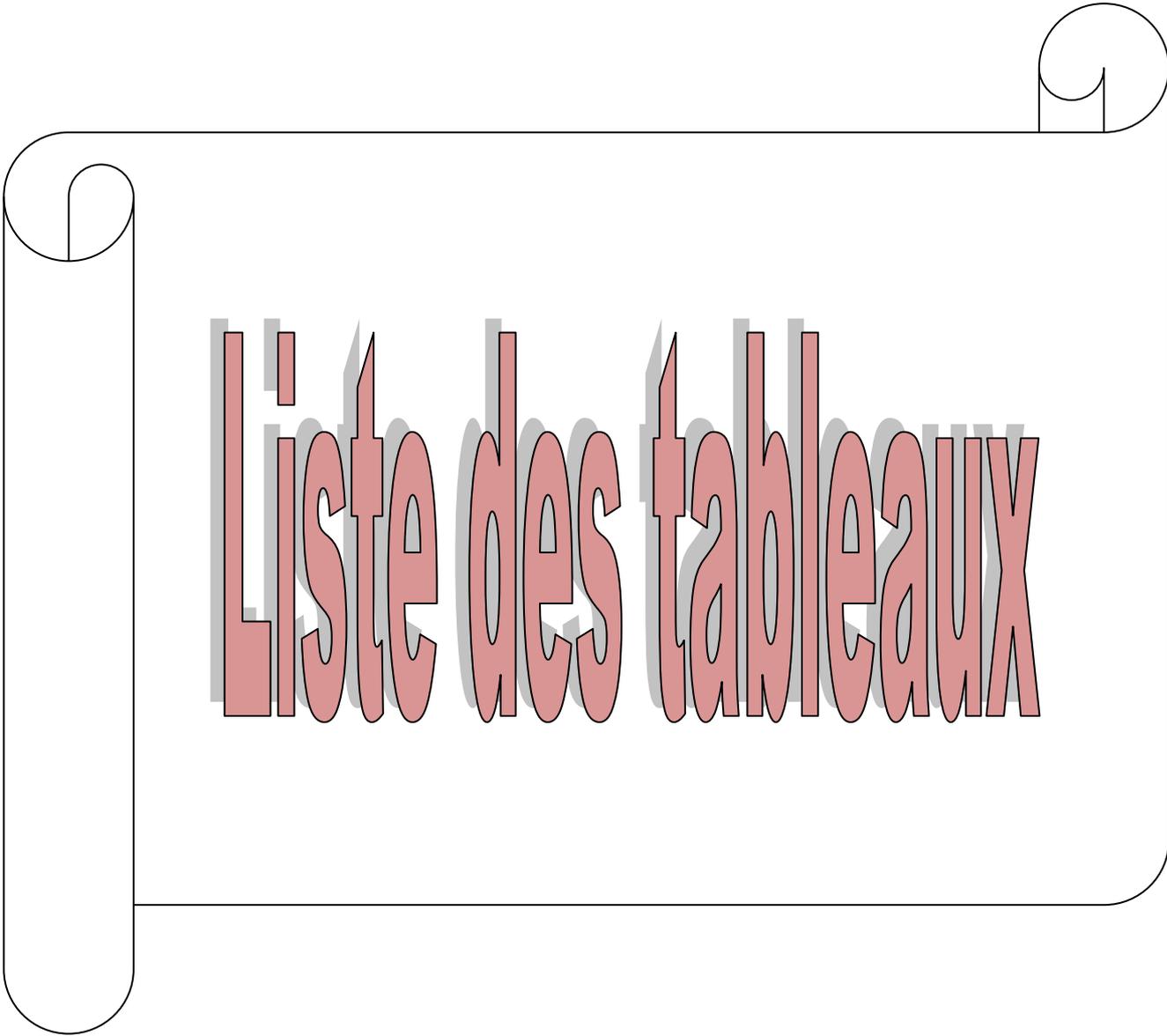


Annexe

\*

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both featuring rounded ends and a slight shadow effect.

# Table des matières



Liste des tableaux



# Liste des figures



# Liste des sigles et abréviations