



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة
UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA

- FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES ●
- DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES ●

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN **DIPLÔME DE DOCTORAT (LMD)**

Spécialité : Procédés, Environnement et Matériaux

Présenté par :

KHELFAOUI Abderrahim

Intitulé

**Utilisation des déchets solides du
palmier dattier pour le traitement des
eaux usées phénoliques**

Soutenu publiquement Le : 27/ 04/ 2025

Devant le jury composé de :

BENABDESALLAM Soulef	Pr	Président	UKM Ouargla.
CHAOUCH Noura	Pr	Rapporteur	UKM Ouargla.
OUAHRANI Mohamed ridha	Pr	Examineur	UHL Eloued.
LAOUNI Salah Eddine	Pr	Examineur	UHL Eloued.
SIBOUKEUR Hicham	MCA	Examineur	UKM Ouargla.
BOUZIANE Khadidja	MCA	Examineur	UKM Ouargla.

Année universitaire : 2024 – 2025

Dédicace

Dédié à

Mes parents,

Ma chérie et Mes Enfants (Hind, Mohammed Ouais),

Mes Frères et Sœur,

Ma famille,

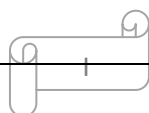
Mes Ami(e)s,

Mes enseignant(e)s,

Tous ceux qui sont chers,

Qui ont toujours été patients et solidaires avec moi. Ils se souviennent toujours de moi dans leurs prières. J'espère que je vous ai rendu fier

Abderrahim KHELFAOU.



REMERCIEMENTS

Avant tout, je voudrais louer Allah le Tout-Puissant et le Très Miséricordieux pour la bénédiction qu'il m'a accordée au cours de mes études et de la réalisation de cette thèse. Que la bénédiction d'Allah aille à son dernier Prophète Muhammad (que la paix soit sur lui), à sa famille et à ses compagnons.

En premier lieu, Je voudrais exprimer ma profonde et sincère gratitude à mon directeur de thèse, le professeur **Noura CHAOUCH**, pour sa supervision inestimable et ses conseils estimés. En tant que superviseur, sa perspicacité, ses observations et ses suggestions m'ont aidé à établir l'orientation générale de la recherche et à atteindre les objectifs du travail. Ses encouragements et son soutien continu ont toujours été une source d'inspiration et d'énergie pour moi, Merci encore Mademoiselle **Noura CHAOUCH**.

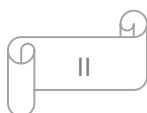
Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury qui ont fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie le comité de formation doctorale (CFD) et membres du personnel du département de génie des procédés pour leur soutien au cours de mes travaux de recherche.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude aux ingénieurs et chefs des laboratoires de recherche de l'université Kasdi Merbah Ouargla., et de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques (CRAPC) pour leurs aides afin de réalisation des analyses.

Je ne saurais oublier toutes les autres personnes ayant participé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, trouve ici l'expression de mes très vifs remerciements.

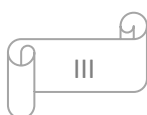
Enfin, je ne saurai remercier assez les membres de ma famille ainsi que mes ami(e)s de leur soutien.



Abstract

Date palm waste is a burden on farm owners, the state as well as the environment, if it is not treated appropriately. Thus, to minimize this burden and its impact on the society, we have valorised these wastes by their transformation in the form of adsorbents. This study presents a comparative study of phenol removal from water solution by natural Phoenix dactylifera adsorbents (Fiber powder (NF), Leaf powder (NL) and seed powder (NS)) and Phoenix dactylifera waste chemically activated with H_3PO_4 (Activated carbon fiber (ACF), Activated carbon leaf (ACL) and Activated carbon seed (ACS)). The sorbents were characterized by Brunauer–Emmett–Teller (BET) isotherms, Barrett–Joyner–Halenda, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy. The effect of pH solution, contact time, sorbent dose, initial concentration of phenol and temperature was investigated using a batch sorption technique. The equilibrium isotherms data was analyzed by Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich models. The adsorption of phenol on NF, ACF and NS is well described by the Freundlich model while the equilibrium data of NL and ACL were found to best fit with Temkin model. For ACS, the results conformed to Langmuir model. The kinetic study showed that the adsorption data follow a pseudo-second-order kinetic model. The thermodynamic parameters namely Gibbs free energy (ΔG°), standard enthalpy (ΔH°) and standard entropy (ΔS°) were also calculated. The results show that adsorption of phenol onto NF and ACF was non spontaneous and exothermic. The research determined that NF, NL, NS, ACF, ACL et ACS could be promising and potential adsorbents for the removal of phenol from contaminated water.

Keywords: Phoenix dactylifera, Phenol, Adsorption, Activated carbon, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics.



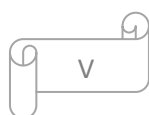
Résumé

Les déchets de palmiers dattiers constituent un fardeau pour les propriétaires agricoles, l'État ainsi que l'environnement s'ils ne sont pas traités de manière appropriée. Ainsi, pour réduire cette charge et son impact sur la société, nous avons valorisé ces déchets par leur transformation sous forme d'adsorbants. Cette étude présente une étude comparative de l'élimination du phénol d'une solution aqueuse par des adsorbants naturels de *Phoenix dactylifera* (Poudre de fibres (NF), poudre de feuilles (NL) et poudre de noyaux (NS)) et les déchets de *Phoenix dactylifera* activés chimiquement avec H_3PO_4 (Charbon actif de fibres (ACF), Charbon actif de feuilles (ACL) et Charbon actif de noyaux (ACS)). Les adsorbants ont été caractérisés par les isothermes de Brunauer – Emmett – Teller (BET), Barrett – Joyner – Halenda, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplées à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie. Le pH de la solution, le temps de contact, la dose de sorbant, la concentration initiale du phénol et la température ont été étudiés à l'aide d'une technique de sorption par lots. Les données des isothermes d'équilibre ont été analysées par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich. L'adsorption du phénol sur NF, ACF et NS est bien décrite par le modèle de Freundlich, tandis que les données d'équilibre de NL et d'ACL se sont avérées les mieux adaptées au modèle de Temkin. Pour l'ACS, les résultats sont conformes au modèle de Langmuir. L'étude cinétique a montré que les données d'adsorption suivent un modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres thermodynamiques à savoir l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont également été calculés. Les résultats montrent que l'adsorption du phénol sur NF et ACF était non spontanée et exothermique. La recherche a déterminé que NF, NL, NS, ACF, ACL et ACS pourraient être des adsorbants prometteurs et potentiels pour l'élimination du phénol de l'eau contaminée.

Mots clés : *Phoenix dactylifera*, Phénol, Adsorption, Charbon actif, Isotherme d'adsorption, Cinétique d'adsorption.

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Paramètres de qualité de l'eau	9
Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques du phénol	17
Tableau III.1. Modèles des isothermes utilisés dans la présente étude	37
Tableau III.2. Modèles cinétiques utilisés dans la présente étude	39
Tableau III.3. Expressions thermodynamiques pour un système d'adsorption	39
Tableau III.4. Avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique.....	42
Tableau III.5. Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)	43
Tableau IV.1. Game d'étalonnage pour le phénol.	62
Tableau IV.2. Paramètres vérifiés dans les essais d'adsorptions.....	63
Tableau V.1. Caractéristiques textuelles des adsorbants	69
Tableau V.2. Paramètres des isothermes pour l'adsorption du phénol sur les adsorbats.....	87
Tableau V.3. Comparaison des capacités maximales d'adsorption du phénol par différents adsorbants	88
Tableau V.4. Paramètres cinétiques d'élimination du phénol par différents adsorbants.	91
Tableau V.5. Paramètres de diffusion de l'adsorption du phénol sur les adsorbants.....	95
Tableau V.6. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol sur les adsorbants préparés.....	98



Liste des figures

Figure II.1. Phénol liquide (a) Cristaux de phénol (b) Structure chimique de phénol (c).	16
Figure II.2. Structure des phénols simples.....	18
Figure III.1. Termes de base pour l'adsorption	31
Figure III.2. Classification des isothermes selon Brunauer 1938.	34
Figure III.3. Types de boucle hystérèse selon la classification de l'IUPAC	35
Figure III.4. Types d'isothermes	36
Figure III.5. Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain	38
Figure III.6. Représentation graphique de la structure des pores dans le charbon actif.	43
Figure III.7. Structure du charbon actif : (a) Charbon graphité et (b) Charbon non graphité carbone.	44
Figure IV.1. a) Phoenix dactylifera.L et b) Dattes de la variété Ghars.	50
Figure IV.2. Précurseurs et biosorbants.	51
Figure IV.3. Pourcentage d'adsorption du phénol par les adsorbants préparés à partir des fibres du palm dattier	52
Figure IV.4. Pourcentage d'adsorption du phénol par les adsorbants préparés à partir des feuilles du palm dattier	53
Figure IV.5. Pourcentage d'adsorption du phénol par les adsorbants préparés à partir des noix de dattes de palmier dattier	53
Figure IV.6. Étapes de préparation les charbons actifs.	54
Figure IV.7. Principe de la mesure de l'air spécifique d'un adsorbant	56
Figure IV.8. Évaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme	57
Figure IV.9. Principe de la diffraction de rayons X	58
Figure IV.10. Principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	59
Figure IV.11. Radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon	60
Figure IV.12. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible	61
Figure IV.13. Courbe d'étalonnage de phénol.	62
Figure V.1. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ et b) Distribution de taille des pores de NF.....	66
Figure V.2. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ et b) Distribution de taille des pores de ACF.	66

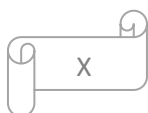
Figure V.3. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ et b) Distribution de taille des pores de NL.	67
Figure V.4. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ et b) Distribution de taille des pores de ACL.....	67
Figure V.5. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ et b) Distribution de taille des pores de NS.	68
Figure V.6. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ et b) Distribution de taille des pores de ACS.....	68
Figure V.7. Diagramme de diffraction de rayon X de NF et ACF.	70
Figure V.8. Diagramme de diffraction de rayon X de NL et ACL.....	70
Figure V.9. Diagramme de diffraction de rayon X de NS et ACS.	71
Figure V.10. Spectre FTIR de NF et ACF.	72
Figure V.11. Spectre FTIR de NL et ACL.....	73
Figure V.12. Spectre FTIR de NS et ACS.....	73
Figure V.13. Analyse SEM-EDS de NF.	74
Figure V.14. Analyse SEM-EDS de NL.....	74
Figure V.15. Analyse SEM-EDS de NS.....	75
Figure V.16. Analyse SEM-EDS de ACF.....	75
Figure V.17. Analyse SEM-EDS de ACL.	75
Figure V.18. Analyse SEM-EDS de ACS.	76
Figure V.19. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants. (m : 0,1g, Co : 50 mg/L, t : 2h et T : 25°C).....	77
Figure V.20. Effet de la masse sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants. (pH : 6, Co : 50 mg/L, t : 2h et T : 25°C).	78
Figure V.21. Effet de la concentration initial sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants. (pH : 6, m : 0.1g, t : 2h et T : 25°C).	79
Figure V.22. Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants (pH : 6, m : 0.1g, t : 2h et T : 25°C).....	80
Figure V.23. Effet de la température sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants (pH : 6, m : 0.1g, C0 : 50mg/L et t : 2h).....	81
Figure V.24. Isothermes d'adsorption du phénol NF et ACF	85
Figure V.25. Isothermes d'adsorption du phénol sur NL et ACL.....	86
Figure V.26. Isothermes d'adsorption du phénol sur NS et ACS	87
Figure V.27. Modèles cinétiques pour l'adsorption du phénol sur NF et ACF.....	89

Figure V.28. Modèles cinétiques pour l'adsorption du phénol sur NL et ACL	90
Figure V.29. Modèles cinétiques pour l'adsorption du phénol sur NS et ACS.	90
Figure V.30. Modèles de diffusion d'adsorption du phénol sur NF et ACF.	93
Figure V.31. Modèles de diffusion d'adsorption du phénol sur NL et ACL.....	93
Figure V.32. Modèles de diffusion d'adsorption du phénol sur NS et ACS.	94
Figure V.33. Variation de $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du phénol sur NF et ACF	96
Figure V.34. Variation de $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du phénol sur NL et ACL.....	96
Figure V.35. Variation de $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du phénol sur NS et ACS.	97

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité de Mesure
A	Absorbance	-
A	Facteur de fréquence	-
β	Constante d'isotherme de Dubinin–Radushkevich	(mol ² /kJ ²)
b_T	Constante de Temkin	(J/mol)
B	Constante liée à la chaleur d'adsorption.	-
C	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite	-
C	Constante de BET	-
C₀	Concentration initiale de l'adsorbant dans la solution	(mg/L)
C_a	Concentration d'équilibre du soluté sur l'adsorbant	(mg/L)
C_e	Concentration d'équilibre de l'adsorbant en phase liquide	(mg/L)
D_{BJH}	Taille moyenne des pores par méthode BJH	(nm)
E	Énergie libre moyenne d'adsorption	(kJ.mol ⁻¹)
E_a	Énergie d'activation	(kJ/mol)
E_{ad}	Énergie de formation de la première couche	(kJ/mol)
E_{liq}	Énergie de liquéfaction de l'adsorbant	(kJ/mol)
ΔG°	Variation de l'enthalpie libre standard	(kJ.mole ⁻¹)
ΔH°	Variation de l'enthalpie standard	(kJ.mole ⁻¹)
I	Intensité de la lumière transmise	(cd)
I₀	Intensité de la lumière incidente	(cd)
k₁	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre	(min ⁻¹)
k₂	Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre	(g/mg min)
K_c	Constante d'équilibre	(L/g)
K_F	Constante de Freundlich	(mg ¹⁻ⁿ ln g ⁻¹)
k_{fd}	Constante de vitesse de la diffusion dans le film liquide	(min ⁻¹)
k_{id}	Constante de vitesse de la diffusion intra particule	(mg/g min ^{0,5})
K_L	Coefficient d'adsorption de Langmuir	(L/mg)
K_T	Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison	(L/g)
l	Épaisseur de la cellule de référence (ou parcours optique)	(cm)
m	Masse de l'adsorbant	(g)

N	Nombre d'Avogadro	(mol ⁻¹)
n	Constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption	-
P	Pression d'équilibre d'adsorption	(Pa)
P_o	Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure	(Pa)
q_e	Quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant	(mg/g)
q_m	Capacité maximale d'adsorption	(mg/g)
q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t	(mg/g)
R	Constante des gaz parfait	(J/K mol)
R%	Pourcentage d'élimination	%
R²	Coefficient de corrélation	
R_L	Paramètre d'équilibre	(sans dimension)
ΔS°	Variation de l'entropie standard	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
S_{BET}	Surface BET	(m ² /g)
S_{ext}	Surface extérieure	(m ² /g)
S_{mic}	Surface des micropores	(m ² /g)
t	Temps de contact	(min)
T	Température	(K)
t	Épaisseur d'une couche d'adsorbat.	(Å)
T (%)	Transmittance	%
V	Volume de la solution	(L)
V_{ads}	Volume adsorbé aux conditions standards	(cm ³ /g)
V_M	Volume molaire de N ₂ à TPN	(cm ³ /mol)
V_m	Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat aux conditions standards	(cm ³ /g)
V_{mic}	Volume des micropores	(cm ³ /g)
V_p	Volume poreux total	(cm ³ /g)
σ_m	Aire occupée par une molécule d'adsorbat	(Å)
ε	Potentiel de Polanyi	(J/mol)
λ	Longueur d'onde	(nm)
ε	Coefficient d'extinction molaire	(L/mg cm).



Abréviations

ACF	(Activated carbon fiber) Charbon actif préparé à partir les fibres de palm dattier
ACL	(Activated carbon leaf) Charbon actif préparé à partir les feuilles de palm dattier
ACS	(Activated carbon seed) Charbon actif préparé à partir les noyaux des dattes
AOPs	Procédés d'oxydation avancée
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barret, Joyner et Halenda
CA	Charbon actif
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
CE	Conductivité électrique
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
D-R	Isotherme de Dubinin-Radushkevich
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EMBR	Bioréacteur à membrane extractive
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IPD	Intraparticle diffusion
LFD	Liquid film diffusion
LLE	Liquid-liquid extraction
MD	Membrane distillation
MEB	Microscopie électronique à balayage
NF	Nanofiltration
NF	(Natural fiber) Poudre de fibres
NL	(Natural leaf) Poudre de feuilles
NS	(Natural seed) Poudre de noyaux de dattes
OD	Oxygène dissous

OI	Osmose inverse
OMS	Organisation mondiale de la santé
PMR	Photocatalytic Membrane Reactor
PV	Pervaporation
SCWG	Supercritical Water Gasification
STP	Standard conditions for temperature and pressure
TPN	Normal conditions for temperature and pressure
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UV	Ultraviolet

Sommaire

DEDICACE	I
REMERCIEMENTS	II
RÉSUMÉS	III
LISTE DES TABLEAUX.....	V
LISTE DES FIGURES	VI
NOMENCLATURE.....	IX
ABREVIATIONS	XI
SOMMAIRE.....	XIII
Introduction générale.....	1

Partie 1 :Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau

I.1 Pollution de l'eau	5
I.2 Sources de pollution.....	5
I.2.1 Pollution ponctuelle.....	5
I.2.1.1 Eaux usées domestiques	5
I.2.1.2 Eaux usées industrielles.....	6
I.2.1.3 Eaux de ruissellement -pluviales	6
I.2.1.4 Eaux usées urbaines.....	6
I.2.2 Pollution diffuse	6
I.2.2.1 Pollution atmosphérique	6
I.2.2.2 Pollution agricole.....	7
I.3 Liste des polluants de l'eau	7
I.3.1 Agents pathogènes.....	7
I.3.2 Polluants macroscopiques	7
I.3.3 Polluants inorganiques	7
I.3.4 Polluants organiques	8
I.4 Paramètres de pollution des eaux.....	8
I.4.1 Paramètres physiques	9
I.4.2 Paramètres chimiques.....	10
I.4.3 Paramètres biologiques	13

Chapitre II : Problème de l'eau lié aux polluants phénoliques

II.1 Généralité sur le phénol et ses dérivés.....	16
II.1.1 Identité du phénol	16
II.1.2 Propriétés physiques et chimiques du phénol	16
II.1.3 Classification des composés phénoliques	17

II.2 Sources d'émissions	18
II.2.1 Sources naturelles	18
II.2.2 Sources anthropiques	18
II.2.2.1 Déchets industriels	18
II.2.2.2 Déchets agricoles.....	19
II.2.2.3 Déchets domestiques	19
II.2.2.4 Déchets municipaux	19
II.3 Impact des composants phénoliques sur l'homme et l'environnement	19
II.4 Techniques de traitement.....	21
II.4.1 Procédés d'oxydation avancée (AOPs)	21
II.4.1.1 Oxydation chimique homogène	21
II.4.1.2 Procédés photocatalytiques en phase homogène.....	22
II.4.1.3 Procédés photocatalytiques en phases hétérogène	23
II.4.1.4 Procédés d'oxydation sonochimique.....	23
II.4.1.5 Procédés d'oxydation électrochimique	24
II.4.2 Séparation par membranes	24
II.4.2.1 Séparation par membrane liquide.....	25
II.4.2.2 Membrane des hautes pressions (procédés baromembranaires)	25
II.4.2.3 Distillation membranaire.....	26
II.4.2.4 Systèmes hybrides	26
II.4.3 Procédés de gazéification en eau supercritique	27
II.4.4 Biodégradation du phénol	27
II.4.4.1 La dégradation enzymatique	27
II.4.4.2 La dégradation microbienne.....	27
II.4.5 Méthodes conventionnelles.....	28
II.4.5.1 Séparation par distillation à la vapeur	28
II.4.5.2 Extraction liquide - liquide.....	28
II.4.5.3 Extraction en phase solide.....	29
II.4.5.4 Adsorption	29

Chapitre III : Généralités sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif

III.1 Définition de l'adsorption	31
III.2 Types d'adsorption.....	31
III.2.1 Adsorption physique (physisorption)	31
III.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)	32
III.3 Paramètres influençant le processus d'adsorption	32
III.3.1 Paramètres liés à l'adsorbant	32
III.3.2 Paramètres liés à l'adsorbat	33

III.3.3 Paramètres liés à la physico-chimie de la solution	33
III.4 Isothermes d'adsorption	34
III.4.1 Définitions isothermes d'adsorption.....	34
III.4.2 Types d'isothermes d'adsorption gaz-liquide.....	34
III.4.3 Phénomène d'hystérésis (désorption).....	35
III.4.4 Types d'isothermes d'adsorption liquide-solide.....	36
III.5 Modélisation des isothermes d'adsorption	37
III.6 Cinétique d'adsorption	37
III.6.1 Approche cinétique.....	37
III.6.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	38
III.7 Thermodynamique d'adsorption	39
III.8 Principaux types d'adsorbants.....	39
III.9 Généralités sur le charbon actif.....	41
III.9.1 Matières premières de préparation des charbons actifs	41
III.9.2 Préparation de charbon actif	41
III.9.3 Structure du charbon actif.....	43
III.9.3.1 Structure poreuse	43
III.9.3.2 Structure cristalline	44
III.9.3.3 Structure chimique	44
III.9.4 Classification du charbon actif	45
III.9.5 Applications.....	46
III.9.6 Régénération du charbon actif.....	47

Partie 2: Expérimentation

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1 Préparation des adsorbants.....	50
IV.1.1 Origine des matières premières	50
IV.1.2 Prétraitement des précurseurs.....	51
IV.1.3 Préparation des charbons actifs	51
IV.2 Caractérisation des adsorbants	55
IV.2.1 Mesures texturales (BET).....	55
IV.2.2 Spectroscopie de diffraction des rayons X	57
IV.2.3 Détermination de la chimie de surface par analyse FTIR	58
IV.2.4 Microscopie électronique à balayage et les analyses élémentaires	59
IV.3 Méthode de dosage.....	60
IV.3.1 Préparation des solutions.....	60
IV.3.2 Spectrophotométrie d'absorption UV/visible.....	61

IV.3.3 Choix de la longueur d'onde	62
IV.3.4 Courbe d'étalonnage.....	62
IV.4 Etude de l'adsorption de phénol sur les adsorbants	63

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Caractérisations des charbons actifs préparés	65
V.1.1 Caractérisation texturale	65
V.1.2 Spectroscopie de diffraction des rayons X	69
V.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	71
V.1.4 Microscopie électronique à balayage et les analyses élémentaires	74
V.2. Paramètres influençant le processus d'adsorption.....	76
V.2.1. Effet pH de la solution	76
V.2.2. Effet masse de l'adsorbant.....	77
V.2.3. Effet de la concentration initiale de l'adsorbat	79
V.2.4. Effet du temps de contact	80
V.2.5. Effet de la température.....	81
V.3. Modélisation les isothermes d'adsorption.....	82
V.4. Etude cinétique	88
V.5. Etude de diffusion	91
V.6. Analyse thermodynamique.....	95
V.7. Mécanisme d'adsorption du phénol	98
Conclusion générale.....	100
Références bibliographiques.....	104
Annexes	126

Introduction générale

Représentant plus de 70 % de la surface de la Terre, l'eau est assurément la ressource naturelle la plus précieuse qui existe sur notre planète. C'est un composé essentiel à la vie de tout organisme. Bien que la quantité totale d'eau douce dans le monde soit supérieure à la quantité totale d'eau consommée, la ressource naturelle et la disponibilité des ressources en eau douce sont inégalement réparties dans le monde. De plus, la mauvaise gestion de la consommation de l'eau a produit une crise et des conflits dans différentes parties du monde. Ainsi, plus de 2 milliards de personnes n'ont pas accès à l'eau potable selon l'OMS [1]. De ce fait la protection et la préservation des ressources hydriques sont devenues une préoccupation majeure de notre monde.

De nombreuses industries sont de grands consommateurs d'eau et utilisent le phénol et ses dérivés notamment la synthèse de polymères, les usines de papier, les peintures, les textiles, le plastique, le caoutchouc, les insecticides et les pesticides...etc [2]. En raison de la toxicité des composés phénoliques, les effluents industriels pollués doivent subir un traitement préalable avant leurs rejets afin d'éviter l'impact de ces polluants sur l'homme et son environnement.

La faible solubilité et biodégradabilité ainsi que la haute toxicité du phénol et de ses dérivés ont conduit l'EPA à les classer comme polluants de préoccupation prioritaire et leurs concentrations dans l'eau ne doivent pas dépasser des valeurs limites. La concentration admissible du phénol dans l'eau potable devrait être inférieure à 0,5 µg/L et à 1 mg/L pour les eaux usées [3].

Diverses technologies classées comme chimiques, physiques et biologiques ont été développées pour éliminer le phénol d'une solution aqueuse. Les méthodes physiques comprennent la coagulation et floculation, la filtration, l'adsorption, la séparation par membrane, le traitement chimique comprend l'électrocoagulation, le procédé électro-fenton, l'oxydation, la photodégradation et le traitement biologique comprend la dégradation microbienne, la dégradation enzymatique [4]. Toutefois, l'adsorption a été largement utilisée pour l'élimination des composés organiques dans des solutions aqueuses en raison de sa facilité d'utilisation et de contrôle, de sa compatibilité étendue, de ses faibles coûts d'exploitation, de son rendement élevé et, en outre, de la possibilité de régénération qui permet à la réutilisation des adsorbants et des récupérations de phénol pour d'autres fins [5,6].

Dernièrement, une attention particulière a été portée aux adsorbants à la fois peu coûteux et plus efficaces. Ainsi, les charbons actifs préparés à partir des déchets agricoles et

industriels sont largement utilisés vu leurs disponibilités et nécessitent peu de transformation [7].

Dans ce contexte, l'objectif primordial de notre étude est de préparer des adsorbants (naturels et sous forme de charbons activés) à partir des sous-produits de palm dattier, particulièrement les fibres, les feuilles et les noyaux de dattes ainsi que l'étude de leurs capacités à éliminer le phénol des solutions aqueuses. La thèse a été scindée en deux parties. La première partie est une synthèse bibliographique organisée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur la pollution de l'eau ; la notion et les sources de pollution, la liste des différents polluants ainsi que les facteurs de qualité de l'eau.

Le deuxième chapitre est consacré à la description le problème de l'eau lié aux polluants phénoliques y compris les techniques de traitement des eaux contaminées par les composés phénoliques.

Le troisième chapitre d'une part décrit en détails le phénomène d'adsorption avec ses types, et aussi donne une idée sur les paramètres influençant le processus d'adsorption. D'autre part, cette section comprend des généralités sur le charbon actif en particulier les précurseurs et les méthodes de préparation des charbons actifs, leurs classifications ainsi que leurs applications.

La deuxième partie qui est la section expérimentale se compose de deux chapitres :

Le chapitre quatre se consacre à la préparation et aux caractéristiques des matériaux d'adsorption naturels et activés. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser ces adsorbants, comme : Mesure de la surface spécifique BET, études par Spectroscopie infrarouge (FTIR), Microscopie Electronique à Balayage avec Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS) et Diffraction des rayons X (DRX).

Le cinquième chapitre porte sur trois aspects : l'un concernant la discussion des différents résultats obtenus lors de la caractérisation des adsorbants utilisés pour réaliser cette étude, le deuxième portant sur l'étude de l'effet de différents paramètres affectant le processus d'adsorption. La dernière partie expose les résultats des isothermes d'adsorption, les études cinétiques et thermodynamique.

Cette recherche est clôturée par une conclusion générale résumant les résultats expérimentaux les plus significatifs.

Partie 1
Synthèse
bibliographique

Chapitre I

Généralités sur la pollution de l'eau

Les eaux usées (ou eaux résiduaires, aussi appelées « effluents liquides ») sont des eaux générées après l'utilisation des eaux dans une variété d'applications ou de processus délibérés. En tant que terme générique, les eaux usées peuvent également être utilisées pour décrire l'eau contenant différents polluants. Ces substances indésirables présentes dans les eaux usées constituent un véritable péril pour les écosystèmes récepteurs ou leurs usagers.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter des généralités sur la pollution de l'eau et ses origines, les types des polluants existants dans les eaux contaminées ainsi que les paramètres de pollution des eaux.

I.1. Pollution de l'eau

L'OMS affirme que l'eau polluée est une eau dont la composition a été modifiée au point qu'elle est inutilisable. En d'autres termes, il s'agit d'eau polluée si certaines substances ou conditions sont présentes à un degré tel que l'eau ne peut pas être utilisée à des fins spécifiques [8].

I.2. Sources de pollution

La contamination de l'eau peut provenir de deux sources principales; sources ponctuelles et sources diffuses.

I.2.1. Pollution ponctuelle

Cette source de pollution est caractérisée comme des émanations qui pénètrent dans l'eau à partir d'un échantillon de source unique, par exemple, un tuyau d'une ligne de production ou l'exutoire d'une station d'épuration. Étant donné que les sources ponctuelles se trouvent à des endroits spécifiques, elles sont assez faciles à identifier, à surveiller et à réguler [9.10.18].

I.2.1.1. Eaux usées domestiques

Généralement, ces eaux proviennent des activités domestiques et se distinguent par une couleur grise, une odeur de moisi. Elles contiennent environ 0,1% de solides et 99,9 % d'eau.

Chimiquement, les eaux usées domestiques sont constituées de composés organiques (70 %) et inorganiques (30 %) ainsi que de divers gaz. Les composés organiques sont principalement constitués de glucides (25 %), de protéines (65 %) et de graisses (10 %), ce qui reflète l'alimentation de la population. Les composants inorganiques peuvent être constitués de

métaux lourds, d'azote, de phosphore, de soufre, de chlorures, de composés toxiques. Parmi cette composition diversifiée, on peut trouver des micro-organismes pathogènes [11,12].

1.2.1.2. Eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles sont générées par les activités humaines associées au traitement et à la fabrication des matières premières. Ces flux d'eaux usées proviennent du lavage, du refroidissement, du chauffage, de l'extraction, des sous-produits de réaction, de la séparation, du transport et du contrôle qualité entraînant le rejet du produit. En général, ils se caractérisent par une teneur élevée en matières organiques par rapport aux eaux usées domestiques [13].

1.2.1.3. Eaux de ruissellement -pluviales

Les eaux de ruissellement sont des précipitations qui s'écoulent à la surface du sol lorsque la pluie tombe sur les surfaces qui ne permettent pas à l'eau de s'infiltrer dans le sol. Elles peuvent ramasser et déposer des polluants nocifs tels que des déchets, des produits chimiques et de la saleté/des sédiments dans les lacs et les eaux souterraines [14].

1.2.1.4. Eaux usées urbaines

Les eaux usées urbaines sont généralement une combinaison d'effluents domestiques qui comprennent les eaux noires (eaux usées des toilettes) et les eaux grises (eaux usées de salle de bain et de cuisine), les eaux provenant de lieux commerciaux et d'institutions et les eaux usées industrielles [15].

1.2.2. Pollution diffuse

Les sources non ponctuelles sont caractérisées par des points de rejet multiples. La pollution ne peut être attribuée à un seul point de rejet, difficile à surveiller et à contrôler [16]. La pollution diffuse provient du ruissellement des zones agricoles, des établissements informels et des terres contaminées [17,18].

1.2.2.1. Pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique provient de petites particules qui sont transportées dans l'air. Ces polluants issus de rejets qui peuvent provenir d'origines naturelles (des activités volcaniques) ou produits des activités humaines comme brûler des fossiles et des combustibles. Les pluies acides sont un bon exemple de l'effet de la pollution atmosphérique sur les eaux de

pluie. Cette pluie possède des niveaux plus élevés d'ions hydrogène (H^+) en raison de la contamination des acides sulfurique et nitrique. Il diminue le pH (hydrogène potentiel) des écosystèmes aquatiques [19,20].

1.2.2.2. Pollution agricole

Le ruissellement agricole est une source diffuse de contamination de l'eau. Ces eaux sont caractérisées par la présence de fortes concentrations des déchets agrochimiques qui comprennent les engrais, les pesticides qui peuvent être des herbicides et des insecticides largement utilisés dans les champs cultivés [21,22].

I.3. Liste des polluants de l'eau

Les polluants de l'eau se divisent en quatre catégories principales : les agents pathogènes, les polluants macroscopiques les polluants inorganiques et les polluants organiques.

I.3.1. Agents pathogènes

Les micro-organismes pathogènes pénètrent dans les plans d'eau soit par les eaux usées domestiques comme source principale, soit par les eaux usées provenant des industries alimentaires [23]. Les agents pathogènes peuvent être des bactéries, des protozoaires ou des virus. Les bactéries se trouvent couramment dans l'eau [23,24].

I.3.2. Polluants macroscopiques

Ces types de polluants sont très faciles à repérer dans l'eau en raison de leur grande taille et de leur visibilité. Les solides en suspension et les sédiments sont les plus courants rencontrés [23].

I.3.3 Polluants inorganiques

Parmi les polluants inorganiques, on peut citer les acides minéraux, les sels inorganiques, les oligo-éléments, les métaux, les composés métalliques, les cyanures, les sulfates et les matières radioactives. Ils ne se dégradent pas facilement et persistent plus longtemps dans les systèmes aqueux et provoquent une détérioration supplémentaire. Ces éléments peuvent être inoffensifs à de faibles concentrations. Cependant, en grandes concentrations, ils peuvent être très nocifs [23,25].

I.3.4. Polluants organiques

Les polluants organiques peuvent être subdivisés en trois catégories, à savoir :

Déchets biodégradables

Les eaux usées, telles que les eaux usées domestiques et municipales, ont une concentration considérable de composés organiques biodégradables sous forme dissoute, en suspension ou colloïdale. Cette matière organique présente dans ces eaux usées subit une dégradation et une décomposition par l'activité bactérienne. Les étendues d'eau contiennent de l'oxygène dissous qui servira à l'oxydation aérobie de la matière organique des eaux usées. Par conséquent, son épuisement sera un problème sérieux affectant négativement la vie aquatique [23].

Composés organiques synthétiques

Dans cette catégorie ce classe les composés phytosanitaires, les composés phénoliques et les composés azotés dont la plupart sont toxiques et bioréfractaires, c'est-à-dire qu'ils sont résistants à la dégradation microbienne [23,26]. Une fois introduits dans l'environnement, Ces substances présentent une grande persistance et une grande stabilité face aux réactifs chimiques. En plus de leur toxicité potentielle, la présence de certains de ces composés à l'état de traces peut rendre l'eau impropre à différents usages [23].

Le pétrole

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures. Bien que le taux soit différent pour différentes huiles. Certains hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans le pétrole ont été identifiés comme cancérigènes [23].

I.4. Paramètres de pollution des eaux

Il existe trois types de paramètres de qualité de l'eau physiques, chimiques et biologiques. Ils sont résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Paramètres de qualité de l'eau [27].

N°	Types de paramètres de qualité de l'eau		
	Paramètres physiques	Paramètres chimiques	Paramètres biologiques
1	Turbidité	pH	Bactéries
2	Température	Chlorures	Algues
3	Couleur	Chlore résiduel	Virus
4	Goût et odeur	Sulfates	Protozoaires
5	Solides	Azote	
6	Conductivité électrique (CE)	Fluorures	
7		Fer et manganèse	
8		Cuivre et zinc	
9		Dureté	
10		Oxygène dissous	
11		Demande biochimique en oxygène (DBO)	
12		Demande chimique en oxygène (DCO)	
13		Substances inorganiques toxiques	
14		Substances organiques toxique	
15		Substances radioactives	

I.4.1. Paramètres physiques

Turbidité

Cette mesure donne une estimation des solides en suspension dans l'eau. La turbidité est mesurée en unités de turbidité néphélométrique (NTU) [28].

Température

La solubilité, la viscosité, les odeurs et les réactions chimiques sont influencées par la température. Les processus de sédimentation et de chloration et la demande biologique en oxygène (DBO) dépendent de la température [27].

Couleur

La couleur est graduée sur une échelle de 0 (transparent) à 70 unités de couleur. L'eau pure est incolore, ce qui équivaut à 0 unités de couleur. Par conséquent, tout type d'apparence de couleur dans l'eau indique une pollution de l'eau [27].

Goût et odeur

L'eau pure est toujours insipide et inodore. Par conséquent, si des types de goût et d'odeur sont présents, cela indique une pollution de l'eau à partir de corps étrangers [27].

Matières en suspension

Incluent toutes les substances minérales ou organiques qui ne se dissocient pas dans l'eau et qui peuvent être observées par l'œil nu [29].

Conductivité électrique (CE)/ Salinité

La conductivité est la capacité de l'eau à conduire un courant électrique, et les ions dissous sont les conducteurs. La salinité est une évaluation de la teneur en sels dans l'eau. [30].

I.4.2 Paramètres chimiques***pH***

Le pH est une mesure du degré d'alcalinité ou d'acidité de l'eau. L'eau pure a un pH neutre [31]. L'acidité de l'eau est généralement due au dioxyde de carbone, aux acides minéraux et aux sels hydrolysés tandis-que la présence d'ions bicarbonates, carbonates et hydroxydes augmente l'alcalinité de l'eau [27]. Les changements de pH peuvent modifier les concentrations d'autres substances dans l'eau en une forme plus toxique [30].

Chlorures

Si l'effluent traité est destiné à l'irrigation, il est crucial de considérer la teneur en ions chlorures. Une concentration élevée de chlorures perturbe l'équilibre osmotique entre les plantes et le sol, ce qui affecte la croissance des plantes [32].

Chlore résiduel

Bien qu'un résidu de chlore soit souhaitable dans le traitement de l'eau potable, il n'est pas souhaitable dans le traitement des eaux usées où le chlore rejeté réagit avec les matières

organiques dans l'eau en formant des composés toxiques appelés trihalométhanes ou THM, qui sont cancérigènes comme le chloroforme CHCl_3 [27].

Sulfates

Si des concentrations élevées sont consommées dans l'eau potable, il peut y avoir des goûts désagréables ou des effets laxatifs indésirables [27].

Azote

L'azote organique, l'azote ammoniacal, l'azote nitrite et l'azote nitrique sont des formes d'azote dans les eaux usées. L'azote peut entraîner une consommation d'oxygène dissous dans le milieu aquatique en raison des processus de conversion de l'ammoniac en nitrite et de ce dernier en nitrate [33].

Fluorures

À faible concentration, le fluorure est nécessaire à la santé humaine. L'exposition à de fortes concentrations de fluorure peut provoquer une fluorose qui affecte les dents et les os [34].

Fer et manganèse

Bien que le fer (Fe) et le manganèse (Mn) ne causent pas de problèmes de santé, ils confèrent un goût amer notable à l'eau potable même à très faible concentration. Ces métaux se trouvent généralement dans les eaux souterraines en solution sous forme d'ions ferreux (Fe^{2+}) et manganeux (Mn^{2+}). Lorsque ces ions sont exposés à l'air, ils forment les formes insolubles ferrique (Fe^{3+}) et manganique (Mn^{3+}) rendant l'eau trouble et inacceptable pour la plupart des gens [27].

Cuivre et zinc

Dans l'eau potable, le cuivre donne à l'eau un goût désagréable à 3 mg/L et, chez les personnes sensibles, des incidents de maladie peuvent survenir à partir d'une concentration de 2 mg/L. Comparativement, le zinc peut donner un goût métallique à l'eau à des concentrations supérieures à 3,0 mg/L [35].

Dureté

La dureté est l'indicateur courant de la réactivité de l'eau avec le savon. Elle résulte de la présence d'ions métalliques multivalents issus des minéraux dissous dans l'eau, notamment des

cations calcium et magnésium. Généralement, l'eau contenant du carbonate de calcium à des teneurs inférieures à 60 mg/L est perçue comme douce ; entre 60 et 120 mg/L, modérément dur ; entre 120 et 180 mg/L, dur ; et au-delà de 180 mg/L, extrêmement dur. Malgré le fait que la dureté provient des cations, on peut aussi parler de dureté carbonatée (temporaire) et non carbonatée (permanente). [36].

Oxygène dissous

On considère que l'oxygène dissous (OD) est un facteur clé pour la qualité de l'eau les ruisseaux, les rivières et les lacs. C'est un examen crucial de la contamination de l'eau. La qualité de l'eau est améliorée lorsque la concentration d'oxygène dissous augmente [28,27]. La santé publique n'est pas directement affectée par l'oxygène, cependant, une mauvaise qualité d'eau potable pourrait nuire à certaines personnes. [27].

Demande biochimique en oxygène (DBO)

La DBO est définie comme la quantité d'oxygène moléculaire requise pour l'oxydation biologique de la matière organique dans l'eau généralement dégradables en aérobiose [37].

Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est une évaluation de la quantité de matière organique présente dans un échantillon d'eau qui pourrait être oxydée par un agent chimique fort. La DCO est largement utilisée comme mesure de la susceptibilité à l'oxydation des matières organiques et inorganiques présentes dans les masses d'eau et dans les déchets municipaux et industriels [38].

Substances inorganiques toxiques

Il s'agit de sels inorganiques, acides minéraux, métaux, oligo-éléments, composés métalliques, sulfates, cyanures [39,43]. Les polluants inorganiques comprennent principalement des métaux lourds, qui sont toxiques ou vénéneux même à faible concentration [40,41].

Substances organiques toxiques

Ces sont généralement des polluants artificiels. Ces composés comprennent des insecticides, des pesticides, des solvants, des détergents et des désinfectants [42,43]. Des traces de résidus de contaminants organiques présents dans le sol, l'eau, l'air et parfois les aliments peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine et environnementale [44].

Substances radioactives

Les noyaux des éléments présentant une radioactivité sont instables ; les atomes à noyaux instables sont appelés radionucléides. Il existe des radionucléides naturels et artificiels. Lorsque les substances radioactives se désintègrent, elles libèrent des rayonnements bêta, alpha et gamma. L'exposition des êtres humains et d'autres êtres vivants aux rayonnements peut causer des dommages génétiques et somatiques aux tissus vivants [45]. Le gaz radon, qui se trouve naturellement dans les eaux souterraines et est extrêmement volatil, pose un problème majeur de santé. Il peut être inhalé lors du processus de douche. [27].

I.4.3. Paramètres biologiques

Les caractéristiques biologiques de l'eau sont utilisées pour décrire la présence d'organismes microbiologiques et d'agents pathogènes d'origine hydrique [27, 46]. De nombreux organismes peuvent causer des maladies lorsqu'ils sont directement consommés par les humains et les animaux. Certaines de ces paramètres importants affectant la qualité de l'eau potable comprennent les bactéries, les protozoaires, les virus et les algues.

Bactéries

La présence de bactéries dans l'eau potable est très dangereuse. Ces bactéries sont :

- Bactéries ferreuses : *Crenothrix* et *Gallionella* sont des bactéries ferreuses, qui ont le pouvoir d'extraire le fer de l'eau dans laquelle elles vivent [47].

- Bactéries du sol : les bactéries du sol dans l'eau convertissent la matière organique en carbone, hydrogène et azote. Les nitrosomes convertissent l'ammoniac en nitrite, tandis que les *Nitrobacter* convertissent le nitrite en nitrate [47].

- Bactéries coliformes : les coliformes sont l'indicateur biologique le plus important de l'eau et de la pollution. Leur existence dans le milieu aqueux précise que l'eau a été polluée par la matière fécale d'animaux à sang chaud [46, 48]. Ces bactéries peuvent causer de nombreuses maladies comme la diarrhée sanglante, le choléra, la typhoïde et la paratyphoïde. etc [48].

Protozoaires

Les protozoaires sont le groupe d'agents pathogènes et ils sont définis comme des organismes eucaryotes unicellulaires [27,49]. Les maladies gastro-intestinales sont des maladies courantes causées par les protozoaires [49].

Algues

Les algues sont des organismes photosynthétiques autotrophes, contenant de la chlorophylle. Elles peuvent proliférer en excès, détériorant la qualité de l'eau [43]. Par exemple, Les algues bleu-vert peuvent tuer des animaux s'ils boivent de l'eau contenant ces espèces [27].

Virus

Organismes parasites, pathogènes et souvent difficiles à éliminer dans le traitement des effluents liquides. Ils sont formés par l'association d'un matériel génétique (ADN ou ARN) et d'une structure protéique [33].

Dans ce chapitre, nous avons observé que les polluants de l'eau se classent en quatre groupes majeurs et l'élément le plus répandu et le plus présent est le polluant organique, et cela est dû au grand nombre de ses sources, qu'elles soient naturelles ou dues à diverses activités humaines. L'Organisation mondiale de la Santé reconnaît certains de ces polluants organiques comme des substances nocives pour l'homme et l'environnement. Les composés phénoliques font partie de ces polluants, qui feront l'objet de notre discussion dans le chapitre suivant.

Chapitre II
Problème de l'eau lié
aux polluants
phénoliques

L'augmentation des activités industrielles a conduit à la création de diverses pollutions, comme la pollution au phénol en raison d'utilisation des quantités importantes de phénol et ses dérivés dans un grand nombre d'industries. La pollution du milieu aquatique par les composés phénoliques, présente à l'heure actuelle un problème sérieux dans plusieurs pays. En raison de leur toxicité, l'EPA et l'Union européenne a désigné les phénols comme polluants prioritaires. Le souci croissant de la santé publique et de la qualité de l'environnement a conduit à l'établissement de limites rigides sur les niveaux environnementaux acceptables de polluants spécifiques. Ainsi, l'élimination ou la destruction des phénols existants dans des effluents devient un problème environnemental majeur.

Ce chapitre introduit des notions générales sur le phénol et ses dérivés et sources d'émissions ainsi que les différents procédés utilisés pour traiter des effluents liquides contaminés par ces composés.

II.1. Généralité sur le phénol et ses dérivés

II.1.1 Identité du phénol

Le phénol (également désigné sous les noms d'hydroxybenzène, d'acide phénique, de benzophénol et d'acides carboliques) est une substance organique qui dérive des hydrocarbures aromatiques comportant un noyau de benzène, et porteur d'un groupe hydroxyle (OH^-) (Figure II.1 c).

II.1.2. Propriétés physiques et chimiques du phénol

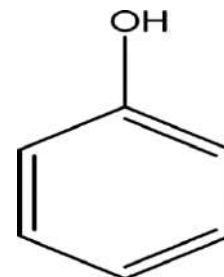
Le phénol est un solide à température ambiante et à pression atmosphérique normale constitué de cristaux blancs (Figure II.1 b) qui deviennent roses ou rouges lorsqu'ils sont exposés à l'air et à la lumière. Il a un goût brûlant et une odeur distinctive. Le Tableau II.1 rassemble les caractéristiques physico-chimiques du phénol.



a) Phénol liquide



b) Cristaux de phénol



c) Structure chimique de phénol

Figure II.1. Phénol liquide (a) cristaux de phénol (b) et structure chimique de phénol (c).

Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques du phénol [51].

Formule moléculaire	C ₆ H ₆ O
Masse molaire	94,11 g mol ⁻¹
Apparence	Solide cristallin transparent
Densité	1,07 g/cm ³
Point de fusion	40,5 °C, 314 K, 105 °F
Point d'ébullition	181,7 °C, 455 K, 359 °F
Solubilité dans l'eau	8,3 g/100 mL (20 °C)
Pression de vapeur	0,357 mm Hg à 20°C 2,48 mm Hg à 50°C 41,3 mm Hg à 100°C
Acidité	pKa : 9,95 (dans l'eau) pKa : 29,1 (dans l'acétonitrile)
Moment dipolaire	1,7 D

Chimiquement, le phénol est un acide faible qui se dissout dans la majorité des solvants organiques à un pH d'environ 6,0. Il réagit facilement avec les agents oxydants [50]. Les molécules de phénol ont une faible tendance à perdre l'ion H⁺ du groupe hydroxyle, ce qui produit l'anion phénolate C₆H₅O⁻ (également appelé phénoxyde) hautement soluble dans l'eau. Comparativement aux alcools aliphatiques, le phénol est environ 1 million de fois plus acide, bien qu'il soit encore considéré comme un acide faible. Le phénol est très réactif vis-à-vis de la substitution aromatique électrophile. De nombreux groupes peuvent être attachés au cycle, via l'halogénéation, l'acylation, la sulfonation et d'autres processus [51].

II.1.3. Classification des composés phénoliques

On peut classer les composés phénoliques en simples, bi et polyphénols selon le nombre de groupes phénol dans une molécule spécifique. Les phénols simples se caractérisent par un unique cycle phénolique substitué. Parmi les exemples de phénols simples figurent l'acide phénolique, l'hydroquinone, le résorcinol, le thymol, etc. La structure phénolique des biphénols est composée de deux unités, tandis que celle des polyphénols est formée par plusieurs unités. En fonction du nombre de cycles phénoliques présents et du type d'éléments liant les cycles, on peut subdiviser les polyphénols en diverses catégories comme les flavonoïdes, les acides phénoliques, les tanins, les stilbènes et les lignanes [3].

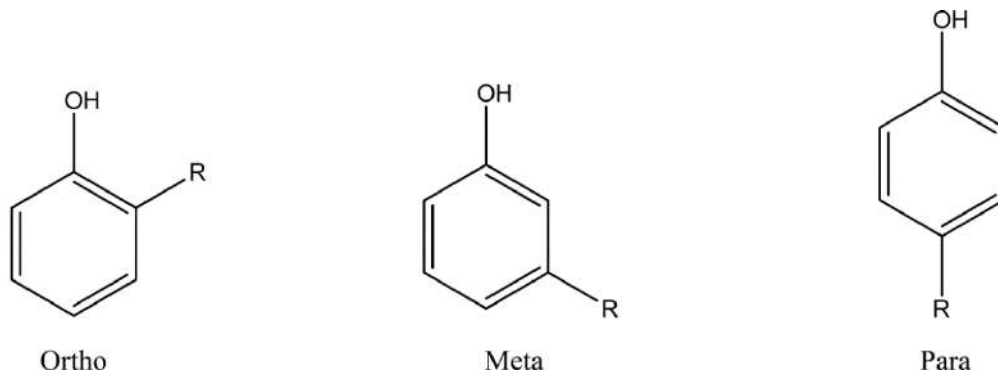


Figure II.2. Structure des phénols simples.

II.2. Sources d'émissions

L'existence de ces composés dans l'eau peut être attribuée à des activités naturelles et anthropiques.

II.2.1. Sources naturelles

L'apparition de ces composés dans l'eau est parfois due à la décomposition de plantes et animaux morts. Les composés phénoliques sont des composants de nombreuses espèces végétales, aquatiques ou terrestres. Certains de ces composés sont formés à partir d'acides aminés, présents dans les hémicelluloses de certaines plantes, sous irradiation de lumière ultraviolette [52.53].

Le phénol est produit dans l'intestin des mammifères à la suite de la transformation de la tyrosine dans leur tube digestif. En plus, il est présent naturellement dans le goudron de houille et la créosote [54]. Il a été également détecté parmi les composants volatils du lisier produits lors d'incendies naturels et lors de la dégradation du benzène dans l'atmosphère sous l'influence du rayonnement ultraviolet [51.52].

II.2.2. Sources anthropiques

II.2.2.1. Déchets industriels

Les composés phénoliques ont des applications variées dans la vie quotidienne [52]. Le phénol est couramment employé dans différentes industries comme les raffineries de pétrole, les industries du gaz [55] et des fours à coke, les produits pharmaceutiques, la fabrication d'explosifs, la fabrication de résine phénol formaldéhyde, les industries du plastique, des vernis et les productions des colorants et des textiles. Il pénètre dans l'eau pendant les étapes de fabrication et de transformation dans ces industries [56].

Des exemples d'agro-industries avec les rejets phénoliques les plus élevés dans leurs eaux usées sont les moulins à huile d'olive, les vignobles, les producteurs d'huile d'avocat, les usines de transformation du soja, la production de café et de thé et les usines de transformation de fruits ou de jus de fruits [57].

II.2.2.2. Déchets agricoles

L'application de pesticides, d'insecticides et d'herbicides constitue la principale source de pollution de l'eau par les composés phénoliques à travers le secteur agricole [52,58]. La disponibilité ou la détection du phénol et de certains chlorophénols tels que le 2-chlorophénol, le 2,4-dichlorophénol et certains catéchols dans l'environnement aquatique ont été attribuées à la biodégradation de certains de ces pesticides [51,52].

II.2.2.3. Déchets domestiques

Le phénol est un composant de nombreux produits chimiques ménagers. Il est présent dans les désinfectants, les antiseptiques et les slimicides. Les produits médicaux ou pharmaceutiques, y compris les lotions pour le corps, les pommades, les bains de bouche et certains sprays oraux destinés à des fins anesthésiques ou pour le traitement des maux de gorge contiennent tous du phénol [52]. Le phénol est également présent dans d'autres produits ménagers tels que les savons, les parfums et les décapants et dissolvants de vernis. Donc, les eaux usées ménagères contiennent invariablement des composés phénoliques.

II.2.2.4 Déchets municipaux

Les effluents émanant des usines de traitement des déchets municipaux, et les lixiviats des sites d'enfouissement des déchets solides municipaux, sont une autre source de composés phénoliques dans l'eau [55,59,60] qui ont été identifiés dans les lixiviats d'un site d'enfouissement des déchets municipaux et sont censés provenir de résidus d'incinération. Ainsi, le rejet de lixiviats non traités des décharges, le rejet de résidus d'incinération tels que les cendres volantes solides et le rejet de matières combustibles dans les eaux voisines entraînent la pollution des milieux aquatiques par des composés phénoliques [52].

II.3. Impact des composants phénoliques sur l'homme et l'environnement

Qu'arrive-t-il au phénol lorsqu'il pénètre dans l'environnement ?

- Après des petits rejets uniques, le phénol est rapidement éliminé de l'air (généralement, la moitié est éliminée en moins d'une journée).

- Le phénol ne reste généralement dans le sol environ de 2 à 5 jours.
- Des rejets plus importants ou répétés de phénol peuvent rester dans l'air, l'eau et le sol pendant des périodes beaucoup plus longues.
- Le phénol ne s'accumule pas dans les poissons, les autres animaux ou les plantes [61].

Effet du phénol sur les plantes, les animaux et les écosystèmes aquatiques

Il dépend de sa concentration, nombreuses études indiquent que les composés phénoliques ont un effet sur les nutriments organiques et inorganiques du sol. Le phénol affecte directement sur la composition et l'efficacité des organismes qui décomposent la matière organique dans le sol, affectant ainsi la vitesse de désintégration et le cycle des nutriments [62].

Le phénol qui se présente en très faible concentration dans l'eau peut être toxique pour certaines espèces aquatiques puisque la tolérance de l'organisme envers le phénol peut être différente. Cela entraînera la perturbation des chaînes alimentaires dans l'écosystème marin [63].

Chez les animaux, l'administration chronique de phénol montre des changements dans leurs traits pathologiques tels que la peau, l'œsophage, les poumons, le foie, les reins et le tractus urogénital, ainsi que dans les traits biologiques en raison d'effets indésirables [63,64].

Comment le phénol peut-il nuire à la santé de l'homme ?

Effets sur la santé suite à une exposition aiguë

- Peut provoquer une toxicité au site de contact et de manière systémique, par toutes les voies d'exposition,
- Suite à une ingestion aiguë, irritation et douleur du tractus gastro-intestinal, peau pâle et moite, pupilles rétrécies ou dilatées, cyanose, excitation, perte de conscience, effets cardiovasculaires et respiratoires, insuffisance respiratoire et décès peuvent survenir,
- L'inhalation aiguë de phénol entraîne une respiration sifflante, une irritation des voies respiratoires, une anorexie, une perte de poids, des maux de tête, des vertiges, une salivation et une urine foncée,
- Une exposition cutanée aiguë entraîne une inflammation, un blanchiment, une décoloration de la peau, un érythème, une corrosion, une nécrose et des brûlures qui peuvent être indolores [61.65.66].

Effets sur la santé suite à une exposition chronique

- L'inhalation chronique peut entraîner une perte de poids, une faiblesse musculaire et des effets sur le foie
- L'ingestion chronique peut provoquer des ulcères buccaux, une irritation du tractus gastro-intestinal, des troubles cardiovasculaires, effets sur les voies respiratoires et diminution du poids corporel
- Une exposition cutanée chronique peut entraîner une ochromose, une irritation cutanée, une éruption cutanée, une inflammation et nécrose [61.65.66].

II.4. Techniques de traitement**II.4.1. Procédés d'oxydation avancée (AOPs)**

Le mécanisme du système AOPs consiste à oxyder les contaminants organiques en CO_2 , H_2O et en ions inorganiques en raison de la génération de radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de superoxyde ($\text{O}_2\cdot$) dans le système. Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est un oxydant puissant non sélectif (potentiel d'oxydation de 2,8 V), qui peut dégrader une gamme large des composés organiques [67].

Les AOPs peuvent être divisés en quatre groupes : Oxydation chimique homogène, photocatalytique homogène/hétérogène, oxydation par sonification (oxydation par ultrasons) et procédés d'oxydation électrochimique.

II.4.1.1. Oxydation chimique homogène

Les techniques d'oxydation chimique reposent sur l'utilisation de divers oxydants puissants tels que l'ozone, le chlore, le dioxyde de chlore, les chloramines, le ferrate [Fe(VI)], et le permanganate [Mn(VII)] en présence ou non d'un catalyseur pour dégrader/minéraliser les matières organiques [68,69].

a) Oxydation avec O_3 (ozonation) ou H_2O_2

L'utilisation d' O_3 présente certains inconvénients qui limitent son application dans le traitement des eaux usées. Certains d'entre eux présentent des coûts élevés de génération d' O_3 , sa faible solubilité dans l'eau et son faible taux d'oxydation en composés organiques stables tels que les phénols [70]. Pour H_2O_2 , qui a une teneur en oxygène efficace à faible coût, son utilisation seule est limitée en raison de sa réactivité faible et incomplète [70].

En vue de l'augmentation l'efficacité d'élimination par ces réactifs, les deux procédés suivants ont été inventés.

b) Réactif de Fenton : couplage H_2O_2/Fe^{2+}

Cette méthode consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) grâce aux sels métalliques (notamment des métaux de transition) afin de produire des espèces radicalaires ($OH\cdot$, $HO_2\cdot$, etc.) extrêmement réactives face aux contaminants organiques. L'effluent à traiter peut contenir ces ions métalliques, qu'ils soient en présence libre ou généralement complexés [71].

c) Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3

Elle fonctionne sur la base de la combinaison d'ozone et de peroxyde d'hydrogène pour générer des radicaux libres. Ce procédé est plus performant que l'ozonation en elle-même, car le peroxyde d'hydrogène vise à favoriser la dégradation de l'ozone dans l'eau, générant par conséquent davantage de radicaux hydroxyles [71].

II.4.1.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène

L'association des rayons UV à de puissants oxydants comme l'ozone et le peroxyde d'hydrogène facilite la dégradation des polluants sous trois formes distinctes : I) La photodégradation (photodissociation), qui exploite les rayons UV pour exciter et décomposer les molécules polluantes, II) L'oxydation se produit directement grâce aux oxydants O_3 et H_2O_2 , et III) L'oxydation est provoquée par la photolyse de cet oxydant, ce qui provoque la création de radicaux libres hydroxyles [71,72].

a) Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, sur une plage de 200 à 300 nm de longueurs d'onde, déclenche une rupture homolytique de la liaison $O - O$ de la molécule H_2O_2 . Ceci entraîne la création de radicaux hydroxyles qui contribuent aussi, par des réactions secondaires, à la dégradation du peroxyde d'hydrogène [71,72].

b) Couplage ozone/ultraviolet (O_3/UV)

L'ozone en solution aqueuse capte les rayons UV avec une capacité d'adsorption maximum à 253,7 nm. Cette réaction produit des radicaux libres, qui se distinguent par leur grande réactivité et efficacité en matière d'oxydation pour minéraliser divers types de polluants en CO_2 , H_2O ou produits inoffensifs [69,71,72].

c) Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui exploite un type d'irradiation, habituellement le rayonnement UV, pour augmenter la quantité de radicaux libres en favorisant la transformation du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Dans ce processus, l'irradiation présente une double fonction. Elle facilite la décomposition du peroxyde d'hydrogène par photolyse pour créer deux radicaux hydroxyles, tout en améliorant également l'activité catalytique du fer (une régénération plus facile de Fe^{2+}) [71,72].

II.4.1.3. Procédés photocatalytiques en phases hétérogène

Pour la mise en œuvre, il est essentiel de disposer d'un photocatalyseur ou un semi-conducteur (ex : dioxyde de titane (TiO_2)), une source lumineuse (UV) et un système de réacteurs. L'exposition UV du dioxyde de titane, TiO_2 , à l'incidence d'un photon avec une énergie correspondant ou supérieure à celle du semi-conducteur de photocatalyse provoque la création d'électrons (e^-) dans la bande conductive et des trous positifs (H^+) dans la bande valence, ainsi que la création de radicaux ($HO\cdot$). Les radicaux libres se produisent lorsque les trous contenant des radicaux hydroxyles ou toute autre source d'électrons sont adsorbés sur la surface du catalyseur. On définit la photodégradation comme la diminution de l'oxygène par les électrons piégés sur la surface des semi-conducteurs, ce qui conduit à la production d'espèces réduites en oxygène comme les ions superoxydes O_2^- , qui agissent comme un oxydant efficace. Les composés organiques tels que le phénol et ses dérivés sont oxydés par ces radicaux hautement réactifs et libres [73].

II.4.1.4. Procédés d'oxydation sonochimique

La sonolyse en milieu aqueux implique la production d'ondes par le son à une fréquence spécifique, avec des cycles de compression et d'expansion, conduisant à la formation de bulles de cavitation. Ces bulles grossissent par diffusion de vapeur ou de gaz à partir du milieu liquide, atteignant une taille instable qui provoque leur violente implosion, qui à son tour génère des températures et des pressions très élevées, environ 4200 K et 975 bar, des points chauds qui permettent la décomposition de la molécule d'eau pour générer $HO\cdot$ et $(HO_2\cdot)$, qui sont capables d'oxyder les polluants récalcitrants avec leur potentiel d'oxydation élevé, conduisant à la dégradation des composés toxiques et produisant des produits inoffensifs, tels que H_2O , dioxyde de carbone (CO_2) et inorganique ions [74].

II.4.1.5. Procédés d'oxydation électrochimique

Ces procédés sont principalement basés sur un transfert d'électrons. Elle peut avoir lieu directement ou indirectement

a) Oxydation anodique indirecte

Dans certaines situations, l'électrolyse pourrait se révéler inefficace ou lente. Il faut donc produire électrochimiquement un oxydant qui se réagira ensuite en solution avec les polluants. L'oxydation indirecte peut se produire par l'oxydation d'halogénures (Cl^- , Br^- ou I^-) ou par la diminution de l'oxygène dissous. Ces réactions produisent des oxydants bactéricides comme le HClO , le HBrO , l' IOH , le I^{3-} ou le H_2O_2 . De nombreuses molécules organiques (comme le phénol, les acides humiques, etc.) et inorganiques (comme le H_2S , le CN^- , le Cr(VI) , etc.), présentes dans les eaux usées, peuvent aussi être oxydées par ces oxydants, en particulier HClO [71,72].

b) Oxydation anodique directe

Ainsi, lors de l'électrolyse, on peut traiter directement les effluents industriels et les eaux usées municipales grâce au courant électrique. L'effet direct sur une espèce en solution se produit lorsque l'échange d'électrons se fait uniquement sur l'électrode. On utilise fréquemment des électrodes insolubles appelées à forte surtension d'oxygène (Pt , Ti/IrO_2 , Ti/RuO_2 , Ti/SnO_2 , PbO_2 , Gr , etc.). La formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables est le produit de l'oxydation anodique des contaminants organiques ou inorganiques. Par exemple, au sein de l'anode, on transforme les phénols en acide maléique, les cyanures en cyanates et les sulfures en sulfates [71,72].

II.4.2 Séparation par membranes

La filtration membranaire peut être largement définie comme un processus de séparation qui utilise une membrane semi-perméable pour diviser le flux d'alimentation en deux parties : un perméat qui contient le matériau passant à travers les membranes et un rétentat constitué des espèces laissées derrière [75].

En général, plusieurs facteurs affectent les performances de la membrane : (1) propriétés de la membrane : taille des pores, hydrophilie/hydrophobicité, temps de séjour, perméabilité, charge de surface ; (2) propriétés des composés cibles : taille moléculaire, charge, solubilité, diffusivité, pH, polarité ; et (3) conditions de fonctionnement (température de l'alimentation, qualité de l'alimentation, flux, rejet/récupération).

Les processus membranaires sont divisés en fonction des forces motrices, telles que la concentration (membranes liquides), la pression (nanofiltration, osmose inverse, pervaporation) et la chaleur (distillation membranaire) [69].

II.4.2.1. Séparation par membrane liquide

La technique de séparation par membrane liquide se base sur l'utilisation d'une phase liquide, la membrane, placée entre une solution d'où l'on veut extraire un composé et une autre solution où l'on désire récupérer ce composé concentré et purifié. Le transfert du composé à travers la membrane s'effectue via la diffusion (pure ou facilitée) sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de celle-ci [76]. Deux variantes de ce procédé sont alors possibles, qui se distinguent par leur mise en œuvre [70,76]:

a) Membranes liquides émulsionnées

Cette méthode implique le contact entre la phase aqueuse à traiter avec une émulsion Eau /Huile, composée de la phase organique (membrane) et de la solution aqueuse de désextraction ou phase interne [77].

b) Membranes liquides supportées

Dans le procédé des membranes liquides supportées, on imprègne par simple immersion un support microporeux d'une solution organique et on fait circuler la phase aqueuse à traiter et la phase aqueuse réceptrice de part et d'autre de la membrane [76].

II.4.2.2. Membrane des hautes pressions (procédés baromembranaires)

a) Osmose inverse (OI) et nanofiltration (NF)

L'osmose inverse (OI) est une technique baro-membranaire avec une membrane de tailles des pores de 0,0001 à 0,0001 μm . Il est capable d'éliminer des solides dissous dans l'eau [52,70]. La nanofiltration NF est une méthode de filtration sur membrane qui utilise des pores de taille nanométrique (1 à 10 nm) et une technique de séparation largement utilisée pour éliminer les polluants organiques, les sels inorganiques, la couleur et la dureté des solutions aqueuses [69].NF peut être utilisé devant une unité d'osmose inverse afin de réduire les pressions d'osmose inverse associées à la matière organique [78].

b) pervaporation

La pervaporation (PV) est un procédé de séparation de mélanges liquides au moyen d'une membrane non poreuse. La membrane agit comme une barrière entre une phase liquide (alimentation) et une phase vapeur (perméat). La séparation des espèces perméables est obtenue par une différence de pression de vapeur et de solution et les coefficients de diffusion des espèces perméables dans la membrane [79].

II.4.2.3. Distillation membranaire

Dans le procédé MD, une membrane hydrophobe microporeuse est en contact avec une solution aqueuse chauffée d'un côté (alimentation ou rétentat). Le caractère hydrophobe de la membrane empêche un transfert de masse en phase liquide et crée une interface vapeur-liquide à l'entrée des pores. Ici, les composés volatils s'évaporent, diffusent et/ou se convectent à travers les pores de la membrane et sont condensés et/ou éliminés du côté opposé (perméat ou distillat) du système [80].

II.4.2.4. Systèmes hybrides

Le terme procédé membranaire hybride ou intégré fait référence à l'intégration d'un ou plusieurs procédés membranaires avec ou sans opérations unitaires conventionnelles pour augmenter les performances et la pureté [81].

a) Bioréacteurs à membrane

Les bioréacteurs à membrane sont créés en intégrant des processus biologiques conventionnels avec une membrane de micro ou d'ultrafiltration. Ce processus est efficace pour éliminer le phénol avec des concentrations élevées de composé phénolique dans le flux d'alimentation [69,82].

b) Bioréacteur à membrane extractive

L'EMBR est un nouveau procédé à base de membrane, qui utilise une membrane sélectivement perméable (généralement une membrane hydrophobe-organophile) pour remplacer la membrane de micro ou d'ultrafiltration [83].

c) Réacteur à membrane photocatalytique (PMR)

Un système hybride dans lequel la dégradation photocatalytique et la séparation membranaire se produisent simultanément. La PMR peut généralement utiliser les mêmes

photocatalyseurs que ceux utilisés dans les procédés photocatalytiques conventionnels, en particulier différents matériaux semi-conducteurs : TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , WO_3 , CdS , Ti/RuO_2 , Fe_2O_3 [84].

II.4.3. Procédés de gazéification en eau supercritique

La gazéification de l'eau supercritique (SCWG) permet de convertir les matières organiques des eaux usées en carburant gazeux. La réaction a lieu dans de l'eau supercritique (SCW), une eau qui se trouve dans un état particulier, où sa température et sa pression dépassent les points critiques ($374,15\text{ }^\circ\text{C}$, $22,1\text{MPa}$) [85,86].

Gokkaya et al, ont étudié la gazéification du phénol en absence et en présence de catalyseur alcalin carbonate de potassium (K_2CO_3) pour un temps de réaction de 1 h. Les phases gazeuse et liquide ont été analysées à l'aide de techniques chromatographiques, qui ont identifié et quantifié les intermédiaires de réaction et les produits, y compris les hydrocarbures H_2 , CH_4 , CO_2 , CO et C_2 et C_4 , dans la phase gazeuse et différents composés (acides carboxyliques, furfurals, aldéhydes et cétones) en phase liquide [87].

II.4.4. Biodégradation du phénol

Les deux principaux types de dégradation biologique des phénols sont la dégradation enzymatique et la dégradation microbienne.

II.4.4.1. Dégradation enzymatique

Cette méthode de dégradation utilise des enzymes (catalyseurs biologiques). Parmi toutes les enzymes, les oxydoréductases comme les laccases, les tyrosinases et les peroxydases ont la capacité de catalyser l'élimination des polluants phénoliques [78]. Le système enzymatique offre comme avantage l'élimination des polluants dans des conditions modérées (température, pH, solvants et force ionique) et défavorables ou toxiques pour les bactéries [52,88].

II.4.4.2. Dégradation microbienne

La méthode microbienne implique le déploiement de bactéries, de levures et de champignons pour décomposer les composés phénoliques en produits inoffensifs comme le dioxyde de carbone et l'eau. Cette méthode est réalisable en raison du fait que certains micro-organismes sont connus pour dépendre de composés aromatiques, y compris les composés

phénoliques, comme source de carbone ou de nutriments. L'élimination microbienne des composés phénoliques se produit par des processus aérobie ou anaérobie [52].

a) Dégradation aérobie

Le phénol est oxydé en catéchol par l'enzyme microbienne phénol hydrolase en présence de NADH₂. Selon les enzymes de l'organisme utilisé, il est dégradé en acide muconique cis ou en semi-aldéhyde 2-hydroxymuconique, qui peut participer au cycle de Krebs et se dégrader en dioxyde de carbone et en eau [88].

b) Dégradation anaérobie

Il se produit chaque fois que des agents oxydants tels que les sulfates, les nitrates et le dioxyde de carbone ou la lumière sont présents [52]. Il est basé sur l'analogie avec la voie anaérobie des benzoates proposée pour *Paracoccus denitrificans* en 1970. Dans cette voie, le phénol est carboxylé en position para en 4-hydroxybenzoate qui se dégrade davantage [88,89].

II.4.5. Méthodes conventionnelles

II.4.5.1. Séparation par distillation à la vapeur

Au cours d'un processus de distillation, les différents composants sont séparés en fonction des différences de leurs points d'ébullition. Dans la phase liquide, le phénol a une miscibilité limitée avec l'eau (près de 10 à 70 % (p/p) de phénol approche la limite à température ambiante), mais cette immiscibilité disparaît complètement à des températures supérieures à 68 °C. La solution aqueuse de phénol a un azéotrope minimum, à 9,21 % de phénol, selon une fraction molaire de 0,019, à une température et une pression de 94,5 °C et 1 atm, respectivement. Sur la base de la volatilité relative du phénol, la distillation à la vapeur ou azéotropique peut séparer les contaminants phénoliques des eaux usées [69].

II.4.5.2. Extraction liquide - liquide

Processus dans lequel les composants d'une solution sont séparés en fonction de leurs solubilités relatives. Le principe principal de LLE pour séparer le phénol des eaux usées est de choisir un extractant approprié avec la solubilité du phénol dans l'extractant doit être beaucoup plus élevée que la solubilité du phénol dans l'eau. Ensuite, après mélange, l'équilibre de la concentration en phénol entre la phase d'eaux usées et la phase d'extraction est complété et complètement séparé [89].

II.4.5.3. Extraction en phase solide

Le système d'extraction en phase solide consiste en une seringue contenant une fibre de silice fusionnée, qui est recouverte d'une phase immobilisée. La solution aqueuse contenant l'analyte est exposée à la fibre avec l'accumulation subséquente de l'analyte sur la phase stationnaire. La fibre est ensuite retirée de la solution aqueuse suivie d'une désorption de l'analyte extrait dans un injecteur à colonne ou par chromatographie en phase gazeuse. Le polydiméthylsiloxane est normalement utilisé comme phase stationnaire pour l'élimination des hydrocarbures aromatiques halogénés et polycycliques et des biphényles polychlorés [52].

II.4.5.4. Adsorption

D'après les procédés mentionnés dans la bibliographie, beaucoup d'entre eux sont très coûteux et nécessitent des conditions opératoires sévères et la mise en œuvre est. Pour cela, L'adsorption est parmi les technologies les plus fréquemment employées dans laquelle plusieurs adsorbants peuvent être employés pour traitement des eaux contenant du phénol. Le traitement judicieux par le processus d'adsorption sur un adsorbant ce qu'on appelle le charbon actif exige d'acquérir des connaissances fondamentales sur les phénomènes de surface et le charbon actif. Le prochain chapitre traitera d'une synthèse de ces données.

Chapitre III
Généralités sur le
phénomène
d'adsorption et le
charbon actif

L'adsorption est une technique de séparation basée sur la rétention de divers composants gazeux ou liquides par des solides. Elle est bien installée pour éliminer nombreux polluants organiques et inorganiques contenus dans les effluents liquides. L'adsorption sur charbon actif est souvent considérée comme la méthode la plus rentable et la plus performante pour éliminer ces composés. Elle a été citée par l'EPA comme l'une des meilleures technologies de contrôle environnemental disponibles.

Le chapitre actuel se divise en deux segments : La première section expose des principes généraux concernant le processus d'adsorption., les isothermes d'adsorption, de plus, l'étude de la cinétique pendant le processus d'adsorption. La deuxième partie s'intéresse au charbon actif, elle présente les précurseurs des charbons actifs, leur préparation, classification et leur application.

III.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus spontané de surface où des molécules gazeuses ou liquides (connues sous le nom adsorbât) s'accrochent à la surface d'une substance solide (nommée adsorbant) de façon réversible ou irréversible. Ce phénomène est simultanément influencé par l'interface et les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbât. La désorption est le phénomène opposé qui permet aux molécules de se dissocier [90,91].

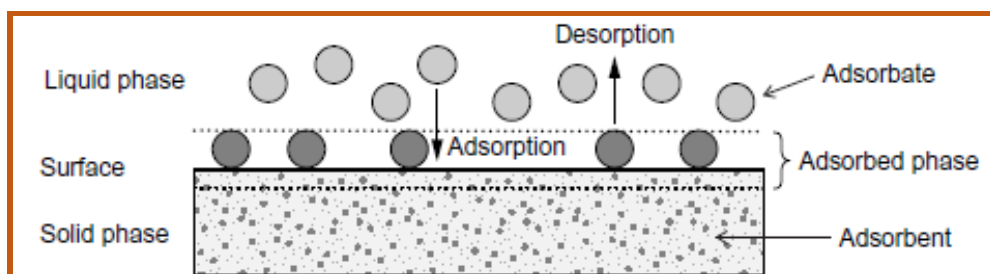


Figure III.1. Termes de base pour l'adsorption [97].

III.2. Types d'adsorption

En fonction des interactions survenant entre l'adsorbât et la surface de celui-ci, On peut identifier deux sortes de procédés d'adsorption:

III.2.1. Adsorption physique (physisorption)

Est le type d'adsorption le plus courant, les forces électrostatiques telles que les dipôles, la liaison hydrogène ou Van der Waals assurent les interactions entre les molécules solubles

(adsorbat) et la surface solide (adsorbant) [92]. La physisorption est un processus non spécifique qui conduit à la création de multicouches. La première couche est causée par les interactions entre adsorbat et adsorbant, tandis que la seconde concerne les interactions entre adsorbat et adsorbat avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 kcal/mol. Elle est rapide puisqu'elle ne requiert aucune énergie d'activation. L'adsorption physique se fait sans altérer la structure moléculaire et est totalement réversible [92,93,94].

III.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique découle d'une réaction chimique qui conduit à la création de liens chimiques (formation de liaison covalente ou ionique) entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbat, donc elle est spécifique (car il y a une modification dans les molécules adsorbées ainsi qu'irréversible. De plus, ce processus est lent et il nécessite une certaine énergie d'activation. L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire et la chaleur d'adsorption, relativement élevée est se situe entre 20 et 200 Kcal/mol [93,95,96]. L'adsorption chimique faible désigne la liaison covalente entre l'adsorbant et l'adsorbat, tandis que l'adsorption chimique forte est désignée par des liaisons ioniques [97].

III.3. Paramètres influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption est affecté par nombreux facteurs principaux qui sont :

III.3.1. Paramètres liés à l'adsorbant

Les caractéristiques physicochimiques de l'adsorbant ont un impact sur le processus d'adsorption d'un matériau:

Origine de l'adsorbant : L'aptitude d'un charbon actif à adsorber est principalement conditionnée par la nature du précurseur, et cela a été prouvé par J.F. Blais et al. en 2002. Ces chercheurs ont effectué une comparaison entre les différents adsorbants naturels pour la rétention du plomb [98].

Surface spécifique : elle définit comme étant le rapport surface/masse exprimé en (m^2/g). Souvent, la capacité d'adsorption est directement en proportion de la surface spécifique [99].

Porosité : la taille des pores, leur forme et leurs distributions influent sur la capacité et la cinétique d'adsorption, autrement dit, la porosité de l'adsorbant doit correspondre à la dimension de l'adsorbat [100].

Chimie de surface : Selon le type d'adsorbant, la chimie de surface peut affecter l'interaction adsorbat / adsorbant. Ceci est particulièrement vrai pour l'adsorption d'ions sur des adsorbants oxydiques, mais dans certaines circonstances spécifiques, il pourrait aussi être pertinent pour l'adsorption sur des charbons actifs [101].

III.3.2 Paramètres liés à l'adsorbat

Polarité : Selon lequel est plus polaire, un adsorbat polaire aura une affinité accrue pour le solvant ou l'adsorbant [99].

Solubilité : selon la règle de *Lune Delius* « Une substance est plus adsorbée lorsqu'elle est moins soluble dans un solvant » [12].

Dimension de molécules adsorbées : la taille moléculaire a également des implications sur l'adsorption. Les molécules ayant une taille appropriée seraient adsorbées plus favorablement puisqu'elles ont plus de sites de contact avec la surface de l'adsorbant. En revanche, si la taille de la molécule est relativement grande, elle aura des difficultés à se déplacer dans les pores dont la taille n'est pas assez grande à cause des effets stériques [102].

III.3.3 Paramètres liés à la physico-chimie de la solution

pH : les espèces acides ou alcalines peuvent modifier la chimie de surface de l'adsorbant en réagissant avec les groupes fonctionnels de surface. Ces effets peuvent entraîner des modifications significatives à l'équilibre d'adsorption en fonction du pH [103]. Le pH de solution influence la charge de surface de l'adsorbant, Lorsque $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$, donc l'adsorbant présente une charge positive à sa surface (attirant les anions). Au contraire, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ la surface est chargée négativement (attirant les cations) [104].

Température : L'adsorption physique est habituellement exothermique, ce qui signifie que son processus nécessite des températures basses pour se dérouler. La vitesse d'adsorption dépend du type de température d'Arrhénius [99]. Par contre le processus de chimisorption, qui est endothermique, est favorisé par des températures élevées [12].

Compétition entre les molécules : Ils ont la capacité de stimuler ou d'entraver l'adsorption. Ils sont la matrice de la solution, capable de retenir ou de chasser l'adsorbat [99].

III.4. Isothermes d'adsorption

III.4.1. Définitions isothermes d'adsorption

Les courbes d'adsorption illustrent la relation entre la quantité (ou volume) d'un adsorbat (gaz ou liquide) qui est adsorbé sur un adsorbant et sa concentration (en phase liquide) ou sa pression (en phase gazeuse), lorsque l'équilibre est atteint à une température fixe [105,106].

III.4.2. Types d'isothermes d'adsorption gaz-liquide

L'adsorption gaz-solide figure parmi les méthodes couramment employées pour la caractérisation des matériaux poreux. L'isotherme d'adsorption donne beaucoup d'informations utiles concernant l'adsorbat, l'adsorbant et les interactions adsorbat-adsorbant, en plus des renseignements considérables sur l'ensemble de pores présent dans l'adsorbant [105]. Selon la classification de l'IUPAC, six formes d'isotherme peuvent être distinguées (Figure III.2) [107].

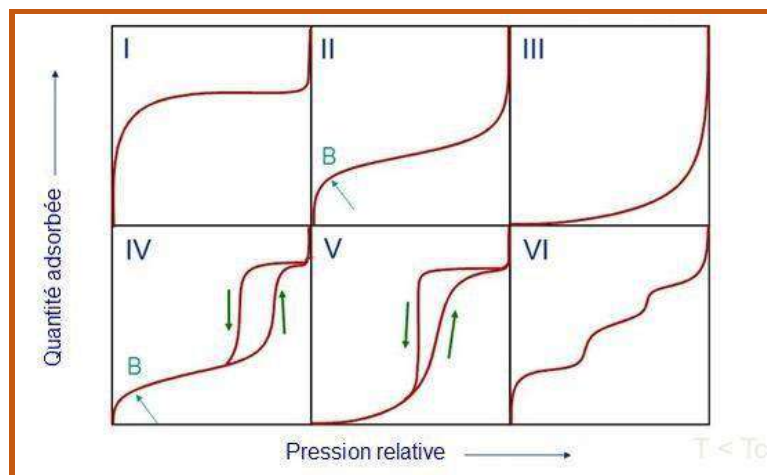


Figure III.2. Classification des isothermes selon Brunauer 1938.

Les isothermes de type I : les isothermes d'adsorption de type I expliquent l'adsorption sur des matériaux microporeux dont les surfaces extérieures sont plutôt petites et une seule couche (monocouche) de molécules adsorbées recouvre la surface de l'adsorbant [108].

Les isothermes de type II : décrit l'adsorption sur les adsorbants macroporeux. Ce type ne présente aucun point de saturation contrairement à type I et une multicouche de molécules adsorbées se forme après la formation complète de la monocouche sur la surface de l'adsorbant [107,108].

Les isothermes de type III : fait référence à l'adsorption multicouche par interactions faibles entre les adsorbats et l'adsorbant ayant des macropores avec des interactions relativement intenses entre les adsorbats [108,109].

Les isothermes de type IV : le modèle de type IV représente l'adsorption multicouche avec condensation capillaire sur les adsorbants mésoporeux [108].

Les isothermes de type V : dans cette type, L'adsorption sur les solides mésoporeux se fait par multicouche adsorption suivie d'une condensation capillaire.il est aussi reflètent aussi une interaction significative entre les adsorbats [107,108].

Les isothermes de type VI : l'isotherme d'adsorption de type VI décrit la formation par étapes d'une multicouche à la surface d'un adsorbant non poreux [107,108].

III.4.3. Phénomène d'hystérésis (désorption)

Les isothermes d'adsorption pour plusieurs systèmes gazeux et solides ont révélé une présence d'hystérésis et, généralement, est liée à l'adsorption dans les matériaux contenant des mésopores et une condensation capillaire. Selon la classification de l'IUPAC, les boucles d'hystérésis se divisent en quatre types, comme illustré dans la Figure III.3 [110].

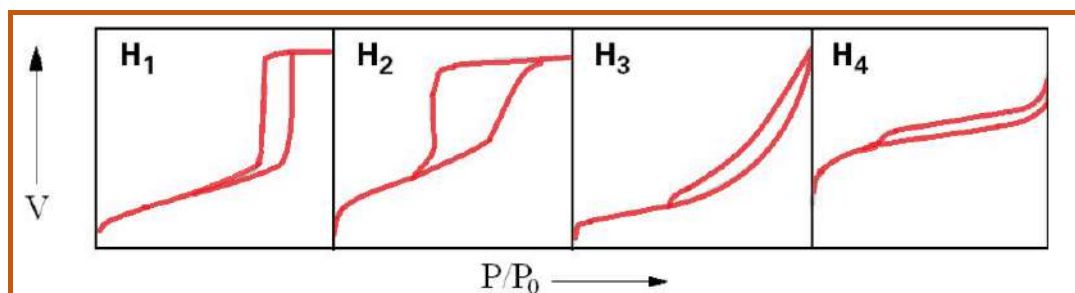


Figure III.3. Types de boucle hystérèse selon la classification de l'IUPAC [111].

On associe fréquemment le type **H₁** à des matériaux poreux, constitués de sphères agglomérées presque uniformes. Par conséquent, ces matériaux poreux ont une répartition étroite de la taille des pores [21]. De nombreux matériaux poreux, tels que les gels d'oxydes inorganiques, donnent naissance à des boucles de type **H₂**, mais leur répartition en termes de taille et de forme des pores reste incertaine. La boucle de type **H₃** a été observé où des agrégats de particules plates donnant naissance à des pores en fentes [104,110]. L'apparition de boucles de type **H₄** a été principalement attribuée à l'adsorption-désorption dans des pores étroits en forme de fente [105,110].

III.4.4 Types d'isothermes d'adsorption liquide-solide

Dans l'adsorption liquide-solide, Giles et Coll ont classé les isothermes en quatre types principaux, illustrées dans la figure III.4.

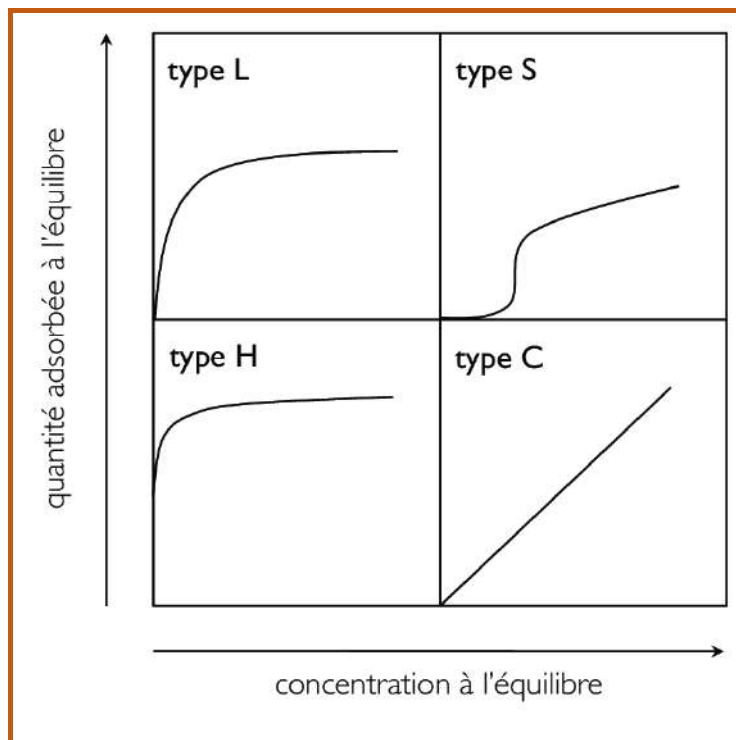


Figure III.4. Types d'isothermes [107].

Types S (dit sigmoïdale) : La courbe S se manifeste habituellement lorsque trois critères sont satisfaits : (1) la molécule de soluté est monofonctionnelle ; (2) une attraction modérée entre les molécules conduit à un tassement vertical en réseau régulier dans la couche adsorbée ; et (3) une compétition intense sur les sites de substrat provient des molécules du solvant ou d'une autre espèce adsorbée. [112].

Type L (dites de Langmuir ou normal) : généralement, c'est une indication que les molécules sont adsorbées de manière plate sur la surface de l'adsorbant ou, quelquefois, d'ions qui sont adsorbés verticalement, provoquant une attraction intermoléculaire particulièrement forte. Ce type d'isotherme indique que l'adsorption se produit en raison des forces plutôt modestes, telles que les forces de van der Waals [112].

Type H (haute affinité) : ce type d'isotherme indique la chimisorption du soluté ou s'obtient lorsque des micelles ou des polymères sont adsorbés. On observe ce comportement lorsque l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant est particulièrement fort [12,112].

Type C (dit de partition constante) : ce type se produit lors d'une concurrence entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Dans ces situations, l'attrait du soluté pour le solide dépasse celui du solvant, ou lorsque les sites d'adsorption existent en quantités adéquates pour adsorber tout soluté. Cependant, les forces de liaison entre le soluté et le solvant sont faibles et varient en fonction de la concentration dans la phase liquide [12,112].

III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Différents modèles d'isothermes d'adsorption tels que Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich sont appliqués pour obtenir des informations détaillées sur les interactions entre la surface des adsorbants et les molécules à adsorber [113]. Ces différents types d'isothermes ont été appliqués dans cette recherche et ont été regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III.1. Modèles des isothermes utilisés dans la présente étude.

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire
<i>Langmuir</i>	$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	$C_e / q_e = 1 / q_m K_L + (1 / q_m) C_e$
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$
<i>Temkin</i>	$q_e = (R \cdot T / b_T) \cdot \ln(K_T C_e)$	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$

III.6. Cinétique d'adsorption

III.6.1. Approche cinétique

La cinétique d'adsorption est la vitesse d'approche à l'équilibre. Cet équilibre n'apparaît pas instantanément car la vitesse d'adsorption est généralement limitée par les mécanismes de transport de soluté et dépend simultanément des caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat [114]. La Figure III.5 illustre les quatre étapes principales lors de l'adsorption d'un composé à la surface d'un adsorbant

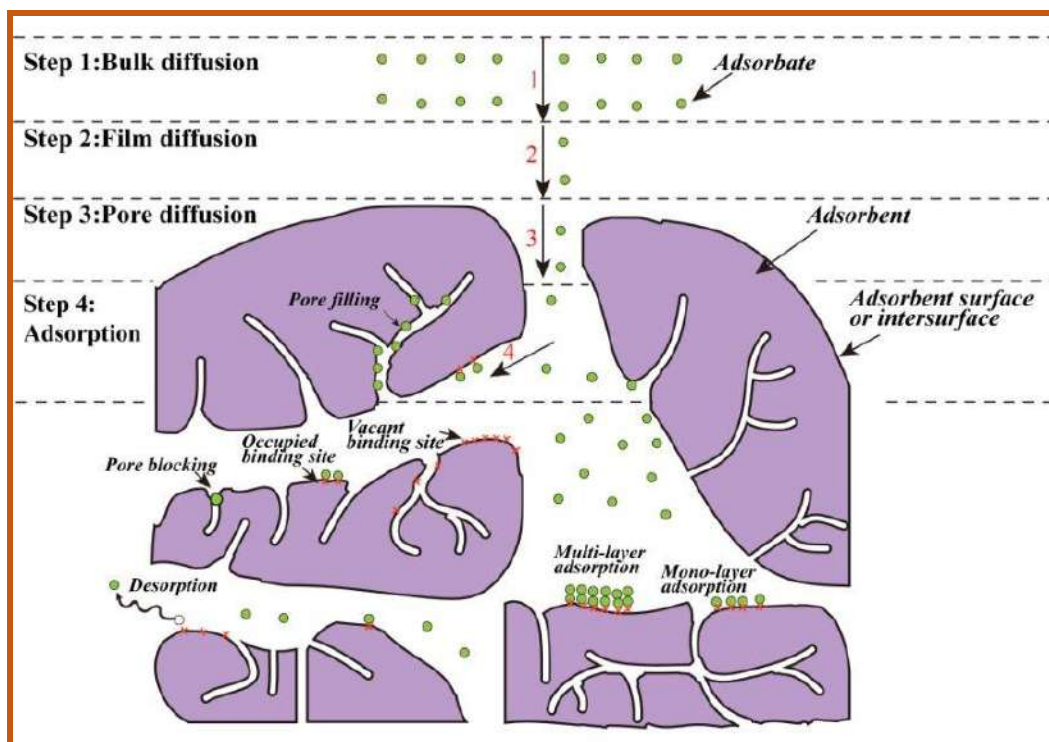


Figure III.5. Mécanisme de transport d'un adsorbate au sein d'un grain [115].

1. Diffusion en vrac : l'adsorbate est transféré du sein de la solution vers le film liquide ou la couche limite entourant l'adsorbant. [105,115].
2. Transfert de masse externe (diffusion externe) : au cours de cette phase, l'adsorbate est transporté à travers le film liquide qui entoure l'adsorbant [105,114,115].
3. Transfert de masse interne (diffusion interne) dans les pores: la diffusion de soluté à l'intérieur des pores [105,114,115].
4. Réaction d'adsorption: adsorption entre l'adsorbate et les sites actifs de l'adsorbant [115].

III.6.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques ont été suggérés pour illustrer les opérations d'adsorption, qui sont classés en modèles diffusionnels et modèles de réaction d'adsorption. Les deux servent à décrire les particularités cinétiques du processus d'adsorption [112]. Le tableau III.2 regroupe les équations mathématiques de ces modèles qui sont utilisés dans notre étude.

Tableau III.2. Modèles cinétiques utilisés dans la présente étude.

Modèles basés sur la réaction d'adsorption	
<i>Le modèle de pseudo-premier ordre</i>	$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1.t$
<i>Le modèle de pseudo- deuxième ordre</i>	$1/ q_t = 1/ k_2 q_e^2 t + 1 / q_e$
Modèles basés sur la diffusion moléculaire	
<i>Modèle de la diffusion de film liquide</i>	$\ln (1 - q_t/q_e) = - k_{fd}.t + C$
<i>Modèle de la diffusion intra-particule</i>	$q_t = k_{id}.t^{1/2} + C$

III.7. Thermodynamique d'adsorption

En général, la thermodynamique de l'adsorption est étudiée par l'estimation du changement d'énergie libre de Gibbs standard (ΔG^0), du changement d'enthalpie standard (ΔH^0) et du changement d'entropie standard (ΔS^0). Ces paramètres permettent de déterminer si l'adsorption est favorable, spontanée, exothermique ou endothermique. [112]. Il est également envisageable d'acquérir des données sur le désordre l'interface solide-liquide lors de l'adsorption. En outre, On peut conclure que l'adsorption est soit la physisorption, soit la chimisorption [108,112]. Pour un système particulier, On peut calculer les paramètres thermodynamiques en se basant sur les équations répertoriées dans le tableau III.3

Tableau III.3. Expressions thermodynamiques pour un système d'adsorption

Expression	Equation	Paramètres
<i>Arrhenius</i>	$\ln k = \ln A - E_a/RT$	Énergie d'activation
<i>Gibbs</i>	$\Delta G^0 = - RT \ln K_c$	Changement d'énergie libre
<i>Van't Hof</i>	$\ln K_c = (\Delta S^0 / R) - (\Delta H^0 / RT)$	Changement d'enthalpie

III.8. Principaux types d'adsorbants

D'après *Weber* "Chaque solide est potentiellement un adsorbant". Pour les intérêts pratiques, Seuls les adsorbants possédant une surface spécifique adéquate peuvent être exploités. Généralement, les adsorbants industriels présentent des surfaces spécifiques dépassant 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Les adsorbants industriels les plus fréquemment utilisés comprennent les alumines activées, les gels de silice, les zéolithes, les argiles activées et les adsorbants carbonés [116].

a) Zéolithes

Les zéolithes se caractérisent comme des aluminosilicates cristallins microporeux tridimensionnel, issus d'enchaînements de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M est généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux et n supérieure ou égale un [117]. Plus de 200 espèces de zéolites existent, qui varient en fonction de la valeur de n et de la structure cristallographique. Elles sont disponibles en poudre, en granules ou en extrudés. [118].

b) Alumines actives

On obtient les alumines activées par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui produit un matériau poreux de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Les groupements Al-OH recouvrent la surface des pores et l'adsorption est privilégiée par les liaisons hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, de nature moyenne polaire et hydrophiles. Leur surface spécifique peut excéder $200 \text{ m}^2/\text{g}$. [119.120].

c) Gels de silice

On peut obtenir des gels de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) par précipitation de silice produit par l'acidification d'une solution de silicate de sodium. Après rinçage et séchage, la solution sursaturée est rapidement polymérisée, ce qui donne naissance à un gel qui garde son aspect lâche. En surface, les groupes silanol conduisent à la formation de liaisons hydrogène [121,122]. La surface spécifique des gels de silice est typiquement comprise entre 100 et $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [123].

d) Argiles actives

L'argile est une roche naturelle ou un matériau terreux mou, librement lié et à grains fins contenant des phyllosilicates d'aluminium hydratés qui se caractérise par une structure basée sur la présence d'octaédriques (Al_2O_3) et de tétraédriques (SiO_4). En raison de ses propriétés uniques, l'argile gagne en intérêt différents domaines. [124]

e) Charbons actifs

Le charbon actif, également appelé charbon activé ou carbone activé, est le matériau adsorbant le plus fabriqué et employé industriellement notamment dans les domaines de traitement des effluents liquides. Il est solide et noir, principalement composé de matière carbonée présentant une structure poreuse et amorphe. Sa distribution raisonnable de la taille des pores et sa surface spécifique considérable lui confère une forte capacité d'adsorption. [125].

III.9. Généralités sur le charbon actif

III.9.1. Matières premières de préparation des charbons actifs

On peut fabriquer du charbon actif à partir de tout matériau présentant une forte teneur en carbone et une faible teneur en matière inorganique. [126]. Ces précurseurs peuvent être synthétiques tels que les polymères [127] et résidus de procédés pétroliers [128] ou naturels comme les boues activées [129], le bois, le lignite [130], la tourbe [131], houille [132] ainsi que les déchets agricoles les bois [133], les noyaux d'olives [134] la sciure [135], les noyaux d'abricot [136] et noyaux des dattes qui sont la plus utilisée s'inscrivent dans une démarche de valorisation des déchets et de développement durable [137]. Ainsi, le charbon actif est un matériau abordable.

III.9.2. Préparation de charbon actif

Deux phases sont suivies pour convertir les précurseurs en CA : la carbonisation et l'activation.

a) Carbonisation

En l'absence d'air, la carbonisation s'effectue à des températures variant de 400 à 850°C [138]. Elle permet de convertir le précurseur en solide amorphe riche en carbone une fois que les autres espèces sont éliminées. Ce processus produit un squelette de carbone formé par des feuilles aromatiques avec une structure poreuse rudimentaire [93]. Le charbon obtenu possède une faible surface spécifique et donc n'a pas une forte capacité d'adsorption [137].

b) Activation

Le but de l'activation est essentiellement de développer de plus la porosité et de créer un certain ordre dans la structure, ce qui donne un solide très poreux du charbon actif [139,140]. Le précurseur et les méthodes de préparation (activation) déterminent non seulement sa porosité, ainsi que la nature chimique de sa surface, ce qui lui confère par conséquent des caractéristiques adsorbants et catalytiques [141]. Elle peut être effectuée physiquement, chimiquement.

1- Activation physique

Il s'agit essentiellement d'oxydation thermique du carbonisât obtenu ou de la matière première à une température variant entre 800 et 1000 °C en existence d'un agent gazeux faiblement oxydant [100]. L'air, la vapeur d'eau et CO₂ sont principalement utilisés en tant que gaz seuls ou en combinaison. L'utilisation du CO₂ a été généralement préférée pour cause de sa

propreté, sa facilité de manipulation et le processus d'activation peut être facilement contrôlé à une température d'environ 800 °C en raison de sa faible vitesse de réaction [138]. Chaque matériau a sa propre température de pyrolyse, dont le rendement est souvent appelé « burn-off » >> reste constant [142].

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \quad (\text{III-20})$$

2- Activation chimique

Avant la carbonisation, le matériau brut est préalablement broyé, puis imprégné avec une solution concentrée d'un agent chimique. Ces agents agissent essentiellement comme agents déshydratants et oxydants résultant une réorganisation structurale qui favorise le développement de microporosité et de mésoporosité par une augmentation du diamètre des pores. Ce processus implique essentiellement une plage de températures relativement basse de 400 à 800 [12,104]. Les produits chimiques fréquemment employés sont regroupés en annexe 01 [12].

Tableau III.4. Avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique [143].

	Avantages	Inconvénients
Activation chimique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Une étape est nécessaire pour obtenir les charbons actifs. ✓ Temps d'activation plus courts ✓ Températures (400 et 800 °C) ✓ Meilleur contrôle des caractéristiques texturales ✓ Un rendement élevé ✓ Une surface spécifique importante, ✓ Microporosité bien développée ✓ Distribution étroite de la taille des micropores ✓ La diminution de la quantité de minéraux 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Corrosivité du procédé ✓ Demande une phase de lavage ✓ Impuretés inorganiques ✓ Plus cher
Activation physique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Évite la présence d'impuretés issues de l'agent activateur ✓ Le processus ne provoque pas de corrosion ✓ Il n'est pas nécessaire d'avoir une étape de lavage. ✓ Moins cher 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ L'obtention des charbons actifs se fait en deux phases. ✓ Températures d'activation plus élevées (800-1000 °C) ✓ Mauvais contrôle de la porosité

III.9.3. Structure du charbon actif

L'aptitude d'adsorption du charbon repose largement sur sa structure qui a évolué au long des procédés de carbonisation et d'activation.

III.9.3.1. Structure poreuse

L'aptitude d'adsorption des charbons actifs dépend fortement aux caractéristiques poreuses telles que la surface spécifique, la distribution des pores et le volume des pores. Une classification conventionnelle des pores en fonction de leurs tailles est suggérée par Dubinin et al. et adoptée officiellement par l'IUPAC est résumée au tableau III.5.

Tableau III.5. Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [144.145].

Type de pores	Volume massique (ml/g)	Surface spécifique (m ² /g)	Rayon (nm)
Micropores	0.15 - 0.70	Environ de 95% de la surface totale	< 2 nm
Mesopores	0.02 – 0.1	20 - 70 (ne dépasse pas 5% de la surface totale)	2 – 50 nm
Macropores	0.2 – 0.8	0.5-2	> 50 nm

Les micropores peuvent être encore subdivisés en ultra Micropore (< 0.7 nm) et super micropore (0.7–2 nm) [146]. Les micropores sont générés par des burn-off de moins de 50%. Au-delà des burn-off supérieur à 75 % les macropores se forment. Quand le degré d'activation se situe entre 50 et 75, la structure poreuse du produit est mixte et comprend tous les types de pores.

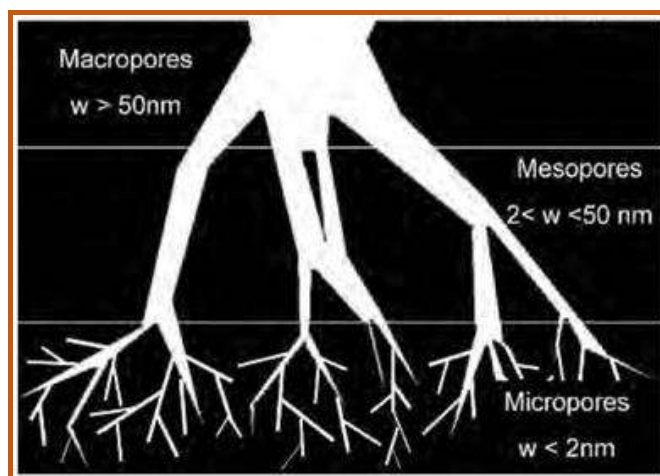


Figure III.6. Structure des pores dans le charbon actif.

Dans le processus d'adsorption, chaque catégorie de pores a une fonction spécifique.

- ✓ Les micropores sont les sites responsables de la grande capacité d'adsorption.
- ✓ Les mésopores (les pores de transition) contribuent à l'adsorption et sont les voies qui conduisent aux micropores. Elles sont caractérisées par le phénomène de condensation capillaire.
- ✓ Les macropores servent de voies d'acheminement pour l'adsorbat dans les mésopores et les micropores[145].

III.9.3.2. Structure cristalline

Le charbon actif est composé de microcristallites constituées d'anneaux hexagonaux fusionnés d'atomes de carbone, cette structure étant assez similaire à celle du graphite. Les espaces entre les microcristallites individuels sont appelés pores [114].

Basé sur de la capacité de graphitisation, on divise les charbons actifs en deux types, les carbones graphitisants et non graphitisants. Les représentations schématiques des structures des charbons graphitants et non graphitants sont présentées à la figure III.7 [105].

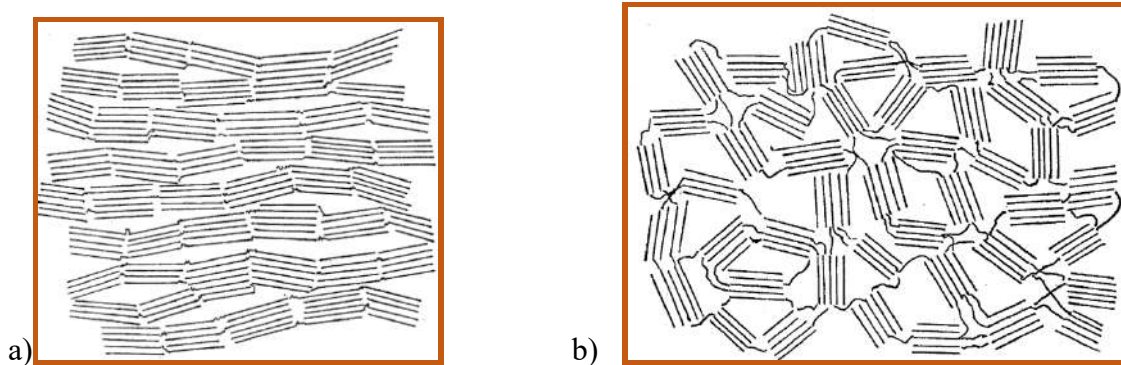


Figure III.7. Structure du charbon actif : (a) Charbon graphité et (b) Charbon non graphité carbone.

III.9.3.3. Structure chimique

À part la structure poreuse et cristalline, une surface de charbon actif possède aussi une composition chimique. Elle découle de la présence d'hétéroatomes (tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chlore, le phosphore et le soufre) qui dépendent de la composition du précurseur et du processus de synthèse (activation et carbonisation). Ces hétéroatomes sont liés sous forme de divers groupes fonctionnels et peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau [105]. On peut distinguer deux catégories principales de groupes fonctionnels de surface;

- Groupes acides comprenant principalement des groupes carboxyliques (Ar-COOH), lactones (Ar-C=OO- Ar), phénols (Ar-OH), et anhydrides (Ar-(C=O-O-O= C). Ces fonctions (notamment les groupements carboxyliques) confèrent au charbon une surface plus polaire et augmentent son attrait pour l'eau en créant des liaisons hydrogène [137].
- Groupes basiques tels que pyrone, chromène, éthers (Ar(-O-)Ar) et carbonyles (Ar-C=O) mais généralement en présence de zones contenant des électrons π au sein des couches de graphène. Ces zones abondantes en électrons seraient des bases de Lewis si elles acceptaient des protons[137].

III.9.4. Classification du charbon actif

Selon la taille des particules, les charbons actifs sont divisés en trois catégories

Charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre (CAP) est composé de particules de carbone broyées ou broyées de telle sorte que 95 à 100 % de celui-ci passera à travers un tamis de 0,297 mm selon la norme de l'Association Américaine des Travaux Hydrauliques. La taille moyenne des particules de CAP étant comprise entre 15–25 μm . Le CAP trouve une large application dans le traitement des eaux usées et de l'eau potable [105,114].

Charbon actif granulaire

Le charbon actif granulaire (CAG) a une taille moyenne de particules comprise entre 0,6 et 4 mm. Habituellement, il est employé dans les processus d'applications continues en phase liquide et gazeuse. Le CAG présente l'avantage par rapport au CAP d'offrir une chute de pression plus faible ainsi qu'il peut être régénéré et donc réutilisé plus d'une fois [105].

Charbon actif Extrudé

Ils ont des formes cylindriques des diamètres variant de 0,8 à 5 mm. En raison de leur faible perte de charge, de leur forte résistance mécanique et de leur faible teneur en poussière, ils sont surtout employés dans des applications en phase gazeuse [93].

Fibres de charbon actif

Les fibres de charbon actif, sont des fibres de carbone poreuses avec un rapport d'aspect supérieur à 10. Ils peuvent être préparés à partir de fibres carbonées brutes et synthétiques telles que la rayonne, la résine phénolique, le polyacrylnitrure (PAN) et les brais principalement dérivés de produits pétroliers [147].

III.9.5. Applications

À l'heure actuelle, le charbon actif trouve une large application dans de nombreux secteurs, mais surtout dans le secteur environnemental. A part le contrôle de la pollution environnementale, les charbons actifs sont principalement utilisés dans l'industrie pour divers usages en phase liquide et gazeuse [114]. Ce qui suit illustre leurs principales applications :

a) Dans le secteur du traitement des eaux

Traitement des eaux potables : depuis près de 100 ans, les procédés d'adsorption avec du charbon actif comme adsorbant sont exploités pour éliminer les solutés organiques lors de la purification de l'eau potable. Au début, les substances qui donnent goût et odeur étaient les principales substances solubles cibles, alors que plus tard, l'application de charbon actif s'est avérée efficace pour éliminer une large gamme d'autres micropolluants organiques. Le charbon actif est appliqué en tant que poudre (CAP) dans les réacteurs à lit en suspension ou sous forme de charbon actif granulaire (CAG) dans des adsorbateurs à lit fixe [101,114].

Traitement des eaux usées : De plus en plus, on recourt au charbon actif pour traiter les eaux usées, que ce soit dans le traitement systématique des flux d'effluents individuels (par exemple dans l'industrie chimique), dans l'élimination des substances toxiques pour les bactéries dans le traitement biologique des eaux usées ou dans le traitement tertiaire des eaux usées, où les restrictions sur les effluents sont particulièrement sévères [148]. Il est généralement placé après différentes étapes de traitement physico-chimique telles que coagulation/clarification, filtration et la flottation à l'air dissous [114].

b) Dans d'autres milieux environnementaux

Assainissement des eaux souterraines et des sols contaminés : dans l'assainissement des eaux souterraines, le charbon actif peut soit adsorber directement les contaminants, soit les éliminer après leur transfert dans la phase gazeuse par stripping. L'assainissement des sols pollués implique l'utilisation de méthodes de désorption thermique. Les gaz de dégagement résultants contenant des solvants sont généralement traités avec du CAP ou du CAG [114,148].

Purification des gaz : le charbon actif a une large gamme d'utilisations dans les applications de traitement des gaz et des fumées par exemple épuration du gaz naturel (élimination de H₂S et BTX) et purification des gaz de combustion dans les installations d'incinération des déchets afin de supprimer les dioxines et les métaux lourds [148,149].

c) Supports de catalyseur

L'emploi du charbon actif en tant que support pour les catalyseurs métalliques offre de nombreux bénéfices comparés aux autres matériaux de support. La surface de carbone est inerte, notamment dans des conditions fortement acides et basiques, la répartition de la taille des pores et les propriétés chimiques sur la surface peuvent être ajustées (polarité et hydrophobicité) selon l'application envisagée. De plus, les particules métalliques peuvent être récupérées simplement en brûlant le support de carbone [150].

d) Catalyseurs

Grâce à ses caractéristiques électroniques, le charbon actif est capable de catalyser diverses réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) en tant que conducteur, semi-conducteur ou isolateur [137]. L'oxydation de gaz nocifs comme SO₂, NO et H₂S dans la décontamination d'air est la plus reconnue dans les applications industrielles du charbon comme catalyseur [12,137].

III.9.6. Régénération du charbon actif

Après avoir saturé le charbon actif par les espèces adsorbées, il est principalement rejeté dans les décharges. Ainsi, sa réutilisation est importante pour afin de réduire les dépenses opérationnelles et le gaspillage des produits [151]. Diverses techniques ont été conçues pour renouveler le charbon actif: la régénération thermique, la régénération chimique, la régénération biologique, la régénération électrochimique, la régénération par micro-ondes et la régénération par oxydation humide [151,67]. Habituellement, une méthode adéquate est sélectionnée en tenant compte de la nature du polluant, des frais de récupération et des conditions du procédé [151].

La régénération thermique : fonctionne sur le principe du chauffage qui fournit l'énergie nécessaire à l'élimination des adsorbats/polluants. Cette technique comprend la pyrolyse sous atmosphère inerte ou la régénération par la vapeur [105, 114,152].

La régénération chimique : Dans ce processus chimique, l'emploi de réactifs chimiques spécifiques permet la désorption ou la décomposition des adsorbats. Elle conduit typiquement à une attrition de carbone nulle et entraîne une réhabilitation des capacités d'adsorption. Lorsqu'ils sont employés, les réactifs acides et alcalins dissolvent les substances adsorbées en fonction de leur affinité avec ces derniers. [151,152].

La régénération biologique (Bio-régénération) : la régénération biologique utilise des colonies microbiennes pour régénérer la surface et la capacité du charbon actif. Généralement, cela se produit lorsque les types de polluants organiques peuvent être désorbés facilement [151].

La régénération électrochimique : L'objectif de cette régénération est d'éliminer les molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant grâce à un courant électrique dans une cellule électrochimique [114].

La régénération par micro-ondes : Dans cette procédé, il est essentiel que les matériaux carbonés soient un bon absorbeur de micro-ondes, permettant ainsi à l'énergie générée d'entrer directement dans le lit du carbone. L'énergie micro-onde est convertie en chaleur et finalement, la formation de points chauds dans la matrice de charbon actif. Ces points chauds désorbent les polluants adsorbés de la surface du charbon [151].

La régénération par oxydation humide : dans ce processus, le charbon usé est chauffé dans une solution aqueuse (150 - 200° C) et simultanément de l'oxygène ou de l'air est fourni à la solution en vrac à des pressions modérées (10 - 50 bars) pour oxyder et décomposer la matière organique adsorbée sur le charbon actif en petites molécules [151,152].

L'étude réalisée dans ce chapitre a consisté à donner une étude bibliographique sur le processus d'adsorption sur le charbon actif. Cette étude montre que

- ✓ L'adsorption d'un soluté sur un adsorbant se déroule selon trois étapes de transfert.
- ✓ Pour tous les systèmes étudiés, la capacité d'adsorption est affectée par plusieurs paramètres associés à l'adsorbant, à l'adsorbat et à la physico-chimie de la solution
- ✓ Les données d'équilibre appelées isothermes d'adsorption, détaillent la manière dont les adsorbats s'interconnectent avec les adsorbants et fournissent des informations sur leurs capacités d'adsorption
- ✓ L'étude de la cinétique d'adsorption détermine la vitesse d'adsorption d'un adsorbat et explique le mécanisme de son adsorption sur les surfaces adsorbants.

Pour notre recherche, nous avons opté pour le traitement de solutions contenant du phénol en employant des charbons actifs issus des dérivés de palmier dattier. Les prochains chapitres offrent une analyse détaillée de ce thème.

Partie 2

Expérimentation

Chapitre IV

Matériels et Méthodes

Cette section expérimentale décrit la méthodologie de recherche adoptée dans cette thèse afin de réaliser les buts de la recherche. La méthodologie comprend principalement la préparation des adsorbants et leur caractérisation avant leur application dans l'élimination des eaux polluées avec du phénol. Le travail de caractérisation a été effectué au niveau des trois Plateaux Techniques d'Analyses Physico-chimiques (Ouargla, Laghouat et Tlemcen) affilié à l'établissement CRAPC. Alors que les essais d'adsorption ont été effectuée dans les laboratoires de l'université Kasdi Merbah Ouargla.

IV.1. Préparation des adsorbants

IV.1.1. Origine des matières premières

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera*, L.), membre de la famille des *Arecaceae* [153], est l'axe de l'agriculture oasienne saharienne algérienne. Plus de 900 cultivars de dattiers sont répartis dans différentes régions du Sahara algérien [154]. Dans la région de Ouargla, le variété Ghars est le plus populaire et la plus consommée (Figure IV.1).

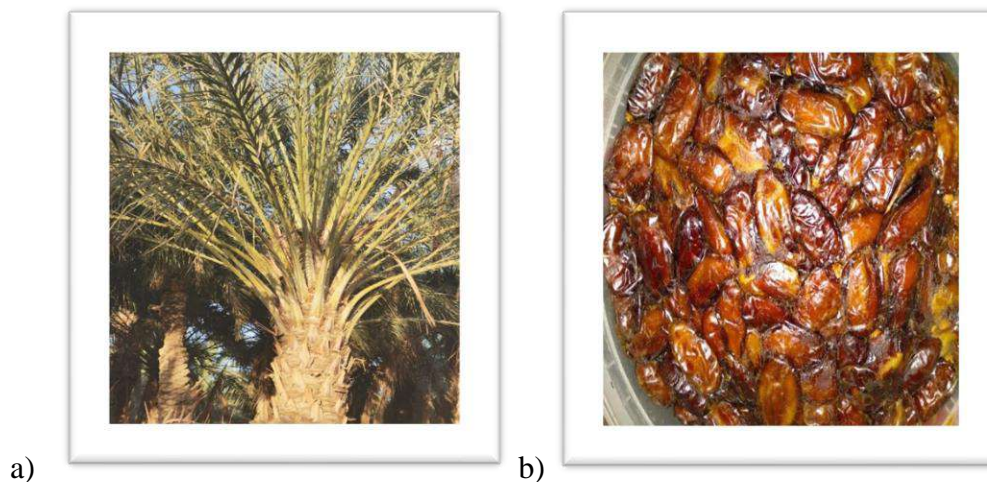


Figure IV.1. a) Phoenix dactylifera.L et b) Dattes de la variété Ghars.

Dans le cadre de valorisation des sous-produits en adsorbants, nous avons employé en tant que précurseurs les noyaux de dattes, les fibres et les feuilles de palme variété Ghars qui sont considérées comme des déchets provenant du palmier dattier. Ces déchets sont disponibles localement en quantité importante souvent inutilisés. Le processus de collecte a été effectué dans l'une des oasis de Ouargla, située au sud-est de l'Algérie.

IV.1.2. Prétraitement des précurseurs

Dans cette étape, les matières premières ont été initialement rincées avec de l'eau tiède, suivie par l'eau distillée chaude afin d'éliminer les impuretés. Ensuite, ils ont été séchés dans une étuve à 104°C pendant une journée entière pour un meilleur déshydrations et un broyage facile. Les noyaux de dattes ont été soumis à l'extraction d'huile avant broyage afin de pouvoir les écraser à la taille requise. Après le broyage et tamisage, la poudre de noyaux de dattes (NS), la poudre de feuille (NL) et la poudre de fibre (NF) sont obtenus avec des tailles comprises entre 150 et 250 µm.

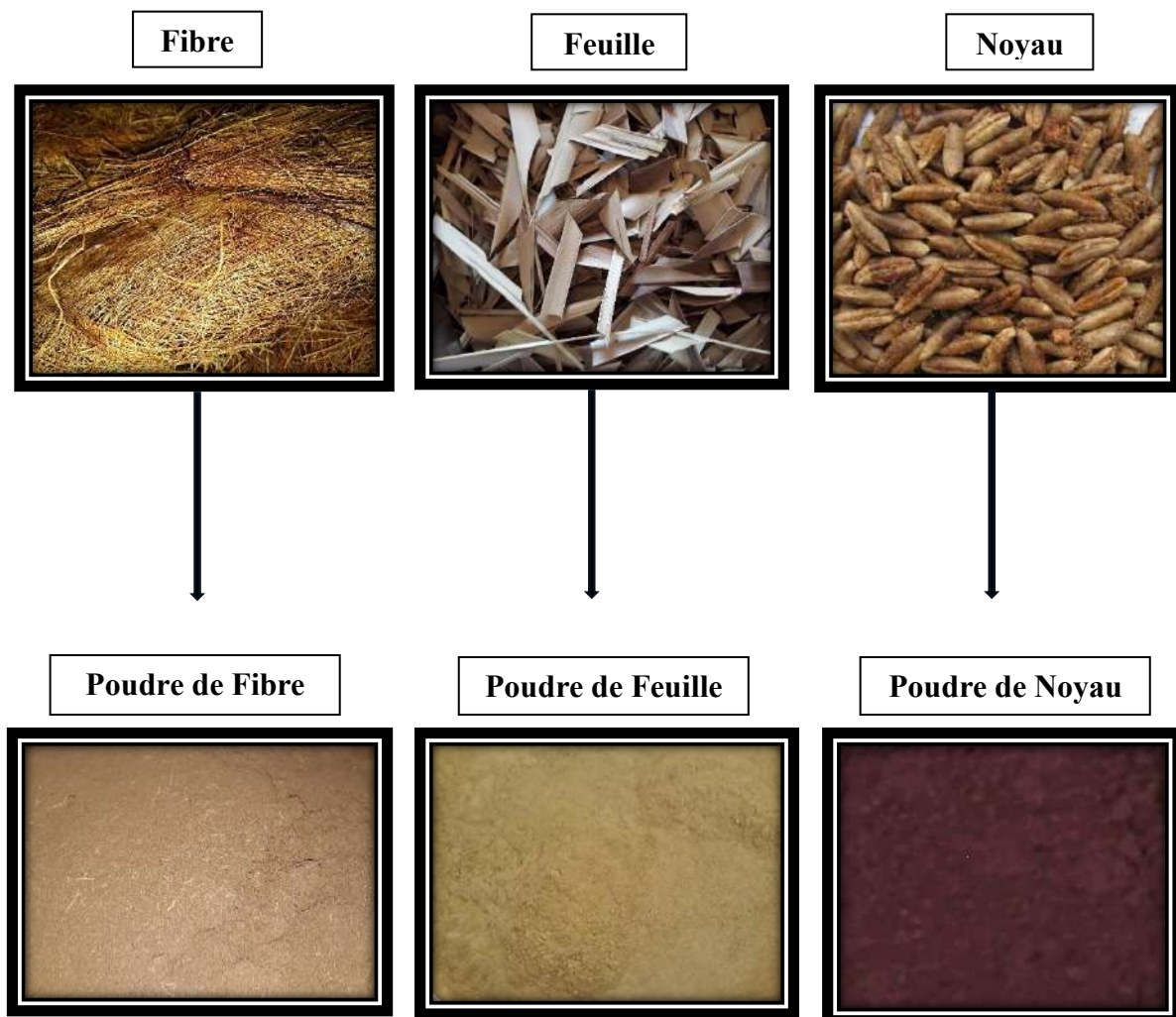


Figure IV.2. Précurseurs et biosorbants.

IV.1.3. Préparation des charbons actifs

Chaque poudre (10g) a été imprégnée dans 100 ml de H_3PO_4 dilué (85 % en poids) à une concentration variable dans la plage (0 – 40%). La sélection du H_3PO_4 comme agent activant est due à sa forte capacité d'oxydation [107]. Chaque mélange réactionnel est

constamment agité pendant 24h à 60°C. Une fois activé, les poudres de différents types et différentes concentrations ont été séchées dans l'étuve à 105°C pendant 24 h, ensuite, ils sont stockés à l'abri de l'air dans des flacons fermés de manière hermétique jusqu'aux tests de carbonisation.

L'opération de carbonisation est effectuée dans un four à moufle à 450°C pendant 1h30 min. Les résidus potentiels de carbonisation ont été retirés par un lavage avec de l'eau distillée en contrôlant régulièrement le pH du filtrat jusqu'à sa stabilité. Le séchage du charbon se fait dans une étuve à 105°C pendant 24h.

Pour choisir le meilleur taux d'imprégnation, les charbons issus de différentes méthodes d'activation sont testés pour éliminer le phénol. Dans un erlenmeyer une masse de 0.1g de chaque échantillon est mélangée à une solution de 50 mg/L du phénol, le mélange est maintenu en agitant pendant 120 minutes. Après la réaction, une filtration a été réalisée afin d'examiner le filtrat par UV et spécifier le taux de rétention. Les figures IV.3, IV.4 et IV.5 ont illustré les résultats d'adsorption. Les valeurs du taux d'adsorption obtenues montrent clairement que l'agent activateur remplit un rôle crucial dans le développement de la surface et de la porosité des adsorbants étudiés.

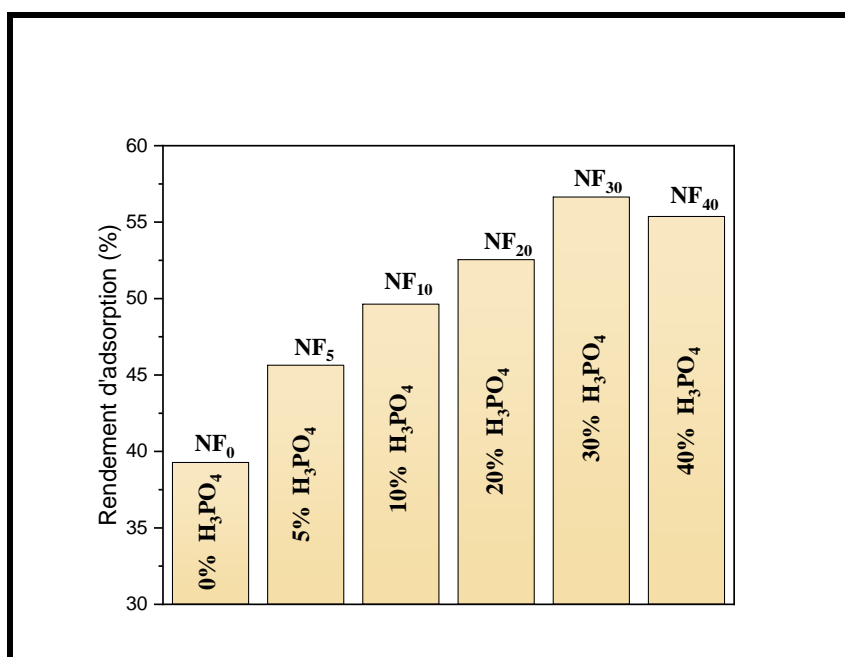


Figure IV.3. Pourcentage d'adsorption du phénol par les adsorbants préparés à partir des fibres du palm dattier

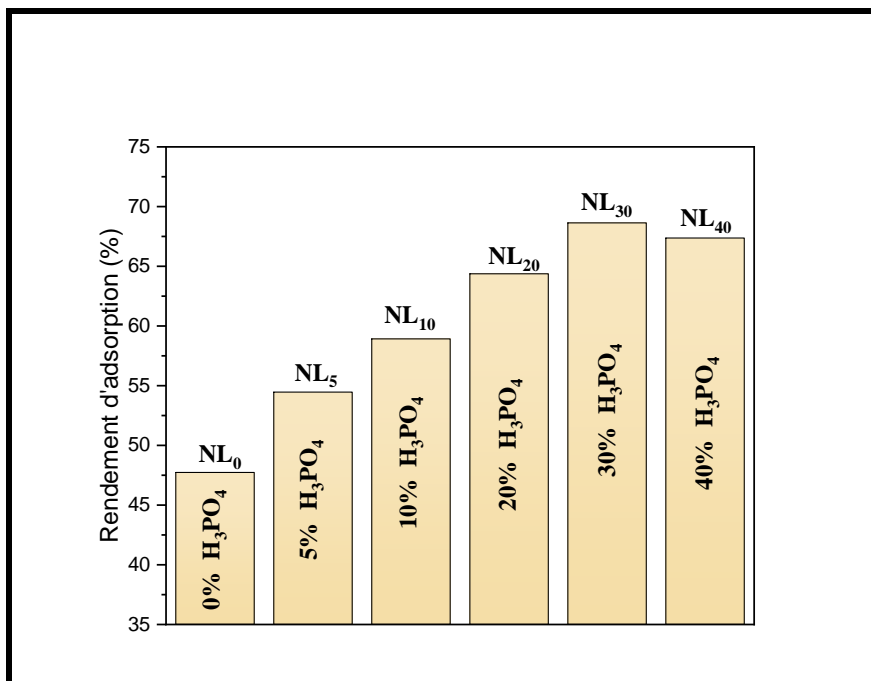


Figure IV.4. Pourcentage d'adsorption du phénol par les adsorbants préparés à partir des feuilles du palm dattier

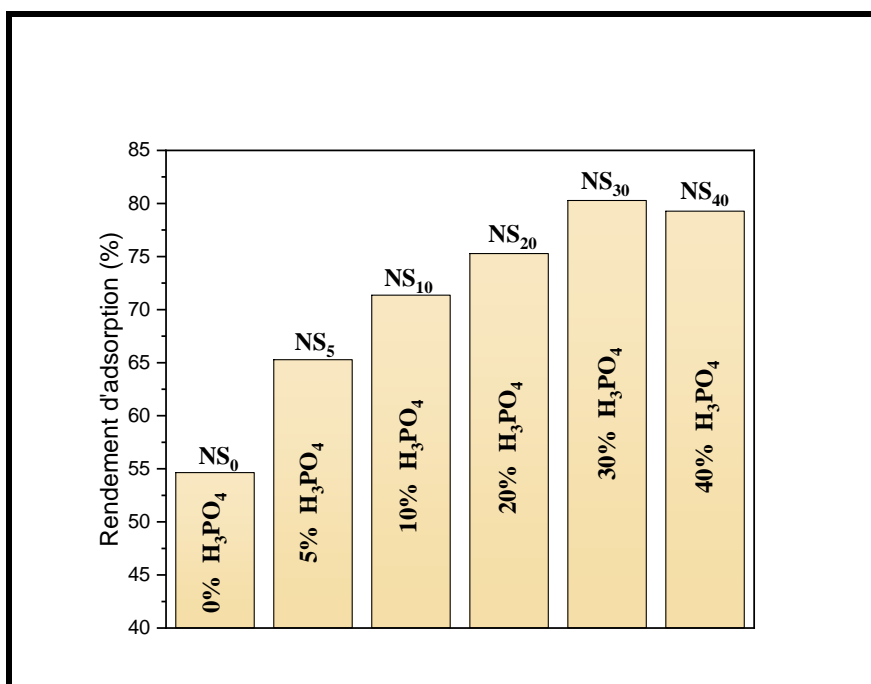
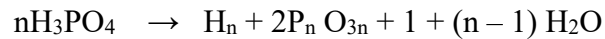


Figure IV.5. Pourcentage d'adsorption du phénol par les adsorbants préparés à partir des noix de dattes du palm dattier

On observe une augmentation progressive du taux d'adsorption avec la concentration de l'acide phosphorique dans l'intervalle 5 à 30 %. Cette hausse est causée par la dégradation de la structure carbonée avec une carbonisation ultérieure qui provoque une aromatisation du

squelette carboné et création de la structure poreuse [105]. La réaction qui se produit durant l'activation avec l' H_3PO_4 peut être représentée par



Les échantillons NF₃₀, NL₃₀, NS₃₀ présentant les taux d'adsorption les plus élevés ont été sélectionnés en tant qu'échantillon de test d'adsorption. Ils sont nommés charbons actifs (ACF, ACL et ACS).

La faculté de ces adsorbons (NF, NL, NS, ACF, ACL et ACS) à adsorber le phénol dans notre étude sera évoquée dans les paragraphes suivants.

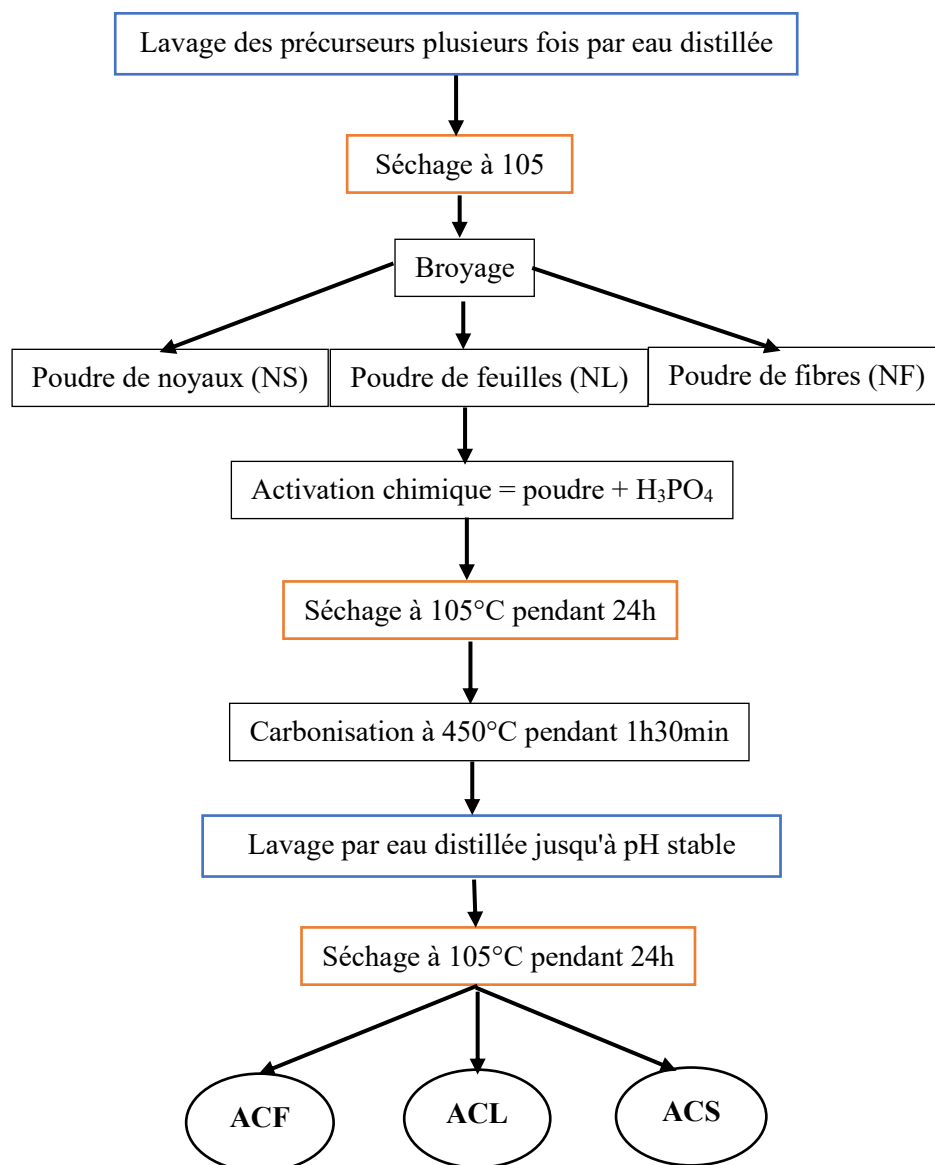


Figure IV.6. Étapes de préparation les charbons actifs.

IV.2. Caractérisation des adsorbants

IV.2.1. Mesures texturales (BET)

Les mesures de texture des différents adsorbants ont été caractérisées à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196 °C, à l'aide d'une unité d'adsorption automatique (analyseur d'adsorption Micromeritics 3Flex).

Les échantillons ont été dégazés avant l'analyse afin d'éliminer toute humidité adsorbée ou autres impuretés liées à la surface de l'échantillon. Ensuite, ils sont exposés à l' N_2 successivement ajouté. La quantité de gaz adsorbé sur la surface solide est mesurée à des paliers de pression discrets (P) sur les pressions d'équilibre relatives (P/P_0) jusqu'à ce que la pression relative maximale ait été atteinte ($P/P_0 = 1$). Ces points forment une isotherme d'adsorption (quantité de gaz en fonction de la pression relative P/P_0 , où P_0 est la pression de saturation à la température de l'expérience). Le processus d'adsorption suivi d'une réduction de la pression de P_0 formant une isotherme de désorption.

Les valeurs des surfaces BET ont été calculées à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale sur une plage de pression relative de 0,01 à 0,3 en utilisant la méthode BET standard (Brunauer, Emmett et Teller). L'équation BET est donnée par

$$\frac{P}{(P_0 - P) V_{ads}} = \frac{C - 1}{V_m} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (IV-1)$$

Où :

P : pression d'équilibre d'adsorption (Pa) ;

P_0 : pression de vapeur saturante à la température de l'expérience T (Pa), ;

V_{ads} : volume adsorbé aux conditions standards ($cm^3 g^{-1}$);

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat aux conditions standards ($cm^3 g^{-1}$) ;

C : constante de BET, est liée à l'énergie d'adsorption dans la première couche adsorbée et sa valeur est une indication de l'amplitude des interactions adsorbant-adsorbat. Il est donné par la relation suivante :

$$C = e^{\left(\frac{E_{ad} - E_{liq}}{RT}\right)} \quad (IV-2)$$

E_{ad} : énergie de formation de la première couche

E_{liq} : énergie de liquéfaction de l'adsorbat

Le tracé de $\frac{P}{(P_0-P)V_{ads}}$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à une droite de type $y=\alpha x+\beta$, avec

$\alpha = \frac{C-1}{V_m C}$ et $\beta = \frac{1}{V_m C}$ Alors, On peut déterminer les valeurs de V_m et C à partir la pente et

l'ordonnée à l'origine de cette droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule [106] :

$$S_{BET} = \frac{N \cdot \sigma_m V_m}{V_M} \quad (IV-3)$$

Ou :

σ_m : aire occupée par une molécule d'adsorbat (figure IV.4)

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$) ;

v_M : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$)

Dans le cas de l'azote, à 77K, $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ l'équation précédente devient [107]:

$$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,37 \cdot V_m$$

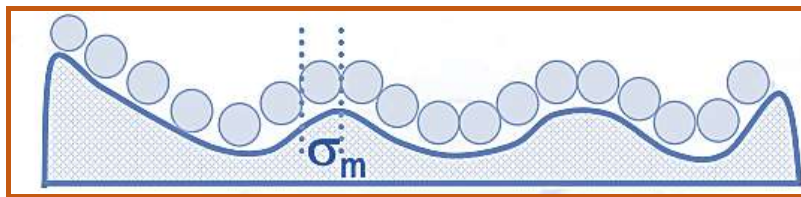


Figure IV.7. Principe de mesure de l'air spécifique d'un adsorbant [106].

La surface des micropores (S_{mi}) et le volume des micropores (V_{mi}) ont été déterminés en appliquant l'équation de Harkins et Jura couramment utilisée sous sa forme linéaire pour l'analyse des charbons actifs. Elle a été appliquée aux données expérimentales de l'isotherme N_2 à 77 K pour déterminer les caractéristiques des micropores des échantillons et l'équation de Harkins et Jura peut être écrite comme :

$$t(A^0) = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^2 \quad (IV-4)$$

Où, t est l'épaisseur d'une couche d'adsorbat.

Il est à noter que les chiffres dans les équations sont optimisés pour N_2 adsorbé. L'utilisation de gaz inertes autres que N_2 , tels que Ar, Kr et CO_2 , nécessiterait des valeurs numériques différentes dans cette équation.

Le volume poreux total (V_p) des échantillons a été déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume total de gaz N_2 adsorbé à haute pression relative (0,995), ce qui signifie qu'on peut l'obtenir à partir l'intersection de la tangente de la partie supérieure de la courbe avec l'axe des quantités adsorbées. Sa valeur est estimée en multipliant le volume obtenu en conditions STP ((conditions standards de température et de pression) par le coefficient de conversion qui est égale à 0.001547 (1/646,8) [105,106].

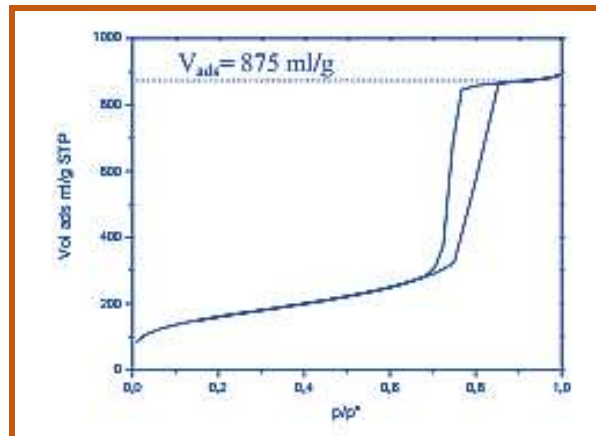


Figure IV.8. Évaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme [106]

La distribution des tailles de pores est obtenue en appliquant la méthode de BJH (Barret, Joyner et Halenda). Elle est souvent utilisée pour caractériser la structure d'un adsorbant mésoporeux [155]. En outre, cette méthode et la méthode BET ont été utilisés pour calculer le diamètre moyen des pores.

IV.2.2. Spectroscopie de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle peut distinguer les phases cristallines et amorphe présentes dans le matériau et elle permet de déterminer ses caractéristiques cristallographiques [155].

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique comprenant des longueurs d'onde mesurables en nanomètres. Ils sont générés par un tube à rayons cathodiques de radiation $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV), filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour se concentrer et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit des interférences constructives et destructives selon la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), Il en résulte un modèle d'intensités inférieures et supérieures.

Cette loi relie la longueur d'onde (λ) du rayonnement électromagnétique à l'angle d'incidence des rayons X et à l'espacement entre deux plans cristallographiques (d) [107,155]. Le balayage de l'échantillon est fait à travers une plage d'angles entre $5\ 2\theta$ et $55\ 2\theta$, toutes les directions de diffraction possibles du réseau doivent être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. En collectant les rayons X diffractés, la structure de l'échantillon peut être analysée grâce à l'ensemble unique d'espacements d dans chaque échantillon. Les mesures sont faites à température ambiante avec une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$ à l'aide d'un diffractomètre de type OLYMPUS BTX III.

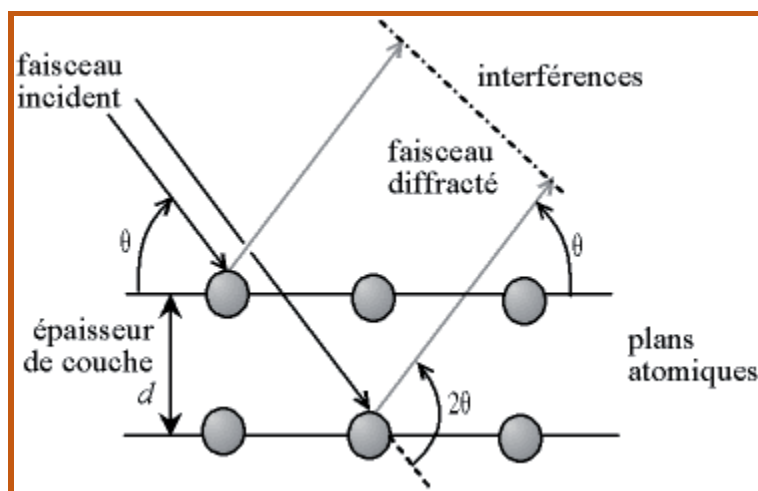


Figure IV.9. Principe de la diffraction de rayons X [156].

IV.2.3. Détermination de la chimie de surface par analyse FTIR

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou analyse FTIR, est un type de spectroscopie d'absorption et l'une des plus largement utilisées pour identifier des groupes fonctionnels particuliers présents dans la molécule.

Elle fonctionne sur le principe que lorsque le rayonnement infrarouge (IR) traverse un échantillon, les liaisons d'une molécule absorbent sélectivement le rayonnement de longueurs d'onde spécifiques, ce qui modifie l'énergie vibratoire dans la liaison [155]. Le type de vibration (élongation ou déformation) induit par le rayonnement infrarouge dépend des atomes de la liaison et également de type de la liaison [157].

Étant donné que différentes liaisons et groupes fonctionnels absorbent différentes fréquences, le modèle de transmission (La transmission est l'inverse de l'absorbance.) est différent pour différentes molécules. Le spectre est enregistré sur un graphique avec le nombre

d'onde (cm^{-1}) enregistré sur l'axe X et la transmission enregistrée sur l'axe Y. Le nombre d'onde est $1/\text{longueur d'onde}$ et correspond à l'énergie de vibration des liaisons moléculaires [155].

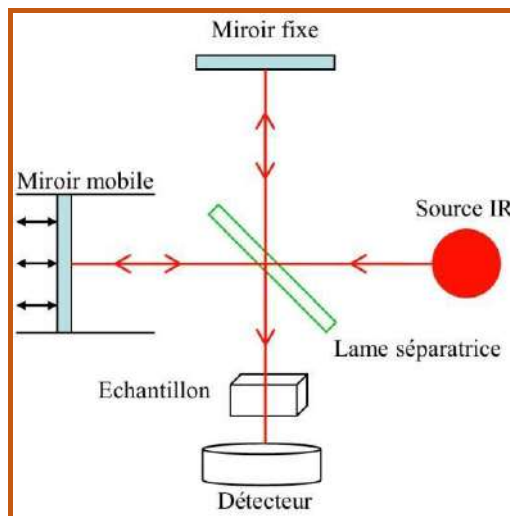


Figure IV.10. Principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [158].

Dans notre étude, les groupes fonctionnels de surface ont été estimés par analyseur de type Agilent Cary 640 FTIR. Les spectres FTIR de différents échantillons ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres de transmission des échantillons ont été enregistrés à l'aide de la pastille de KBr. Environ $1,0$ à $2,0 \%$ des échantillons ont été mélangé avec du KBr sec et broyés dans du mortier. Les mélanges de poudres sont pressés à une presse à main pour former des pastilles. Les pastilles homogènes et d'aspect transparents ont été insérés dans le porte-échantillon IR pour l'analyse.

IV.2.4. Microscopie électronique à balayage et les analyses élémentaires

La microscopie électronique à balayage avec spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS) est la plus connue et le plus largement utilisée des techniques d'analyse de surface. Une image à haute résolution et à fort grossissement d'un échantillon est produite en émettant un faisceau finement focalisé d'électrons (primaires) sur un échantillon. Les électrons primaires pénètrent dans une surface avec une énergie de 1 à 40 kV et génèrent de nombreux électrons secondaires de faible énergie [155,159]. L'intensité de ces électrons secondaires est largement régie par la topographie de surface de l'échantillon. Une image de la surface de l'échantillon peut ainsi être construite en mesurant l'intensité des électrons

secondaires en fonction de la position du faisceau d'électrons primaire de balayage [155,159,160].

En plus des électrons secondaires de faible énergie, le bombardement d'électrons primaires sur l'échantillon produit également des rayons X. L'énergie de chaque rayon X est spécifique à l'atome dont il s'est échappé. Le système EDS collecte les rayons X, les trie par énergie et affiche le nombre de rayons X en fonction de leur énergie [155,159,160]. Ce spectre EDS est capturé électroniquement pour l'affichage et le traitement. Par conséquent, certaines informations élémentaires qualitatives et quantitatives peuvent être obtenues.

Dans notre étude, la morphologie des surfaces a été examinée par le microscope électronique à balayage d'émission (MEB) du type JEOL JSM-7600F couplé à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) afin de fournir une analyse élémentaire et des informations quantitatives sur la composition.

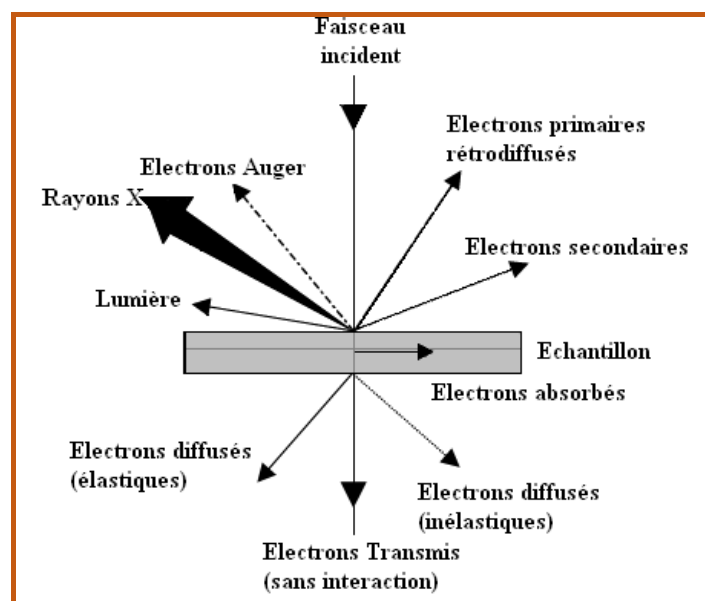


Figure IV.11. Radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [161].

IV.3. Méthode de dosage

IV.3.1. Préparation des solutions

Une solution mère a été préparée en dissolvant 1 000 mg de phénol (pureté 99,8 %, Sigma-Aldrich) dans un volume approprié d'eau distillée pour atteindre 1 000 mg/L, puis elle a

été stockée dans un flacon en verre de couleur marron pour éviter la photo-oxydation. Les solutions-filles ont été obtenues par une dilution adéquate de la solution mère.

IV.3.2. Spectrophotométrie d'absorption UV/visible

La méthode de dosage que nous avons utilisé, est la spectrométrie ultraviolet-visible. Cette technique est basée sur l'absorption de la lumière ultraviolette ou de la lumière visible par des composés chimiques résultant un passage des électrons de l'état fondamental (état stable) vers un état d'énergie plus élevée (état excité) [106].

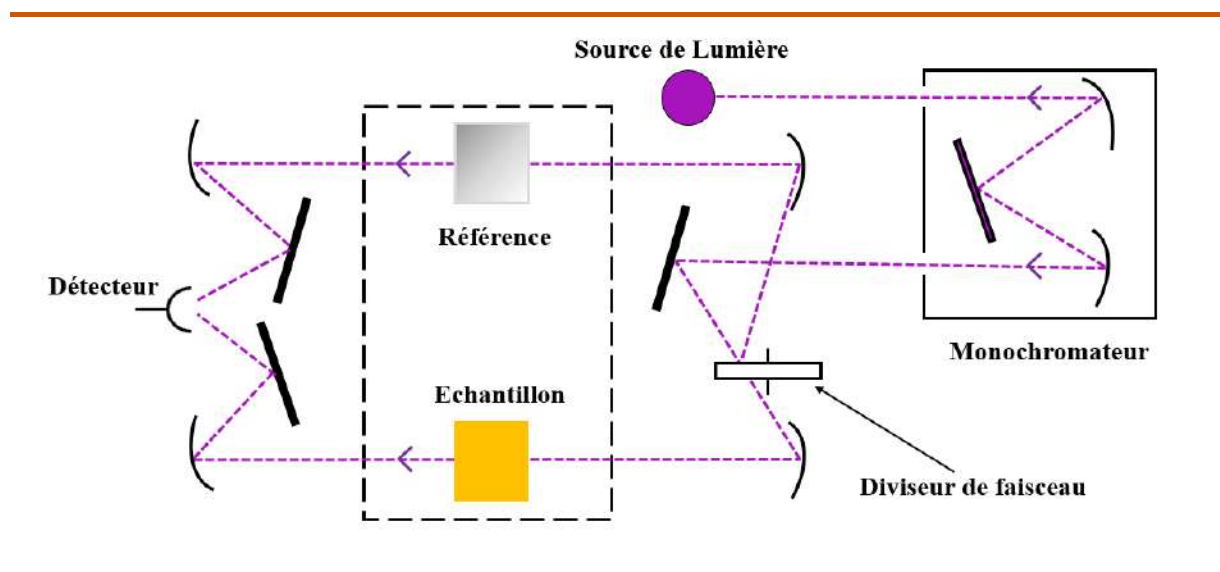


Figure IV.12. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible [106]

La concentration d'une entité chimique en solution est déterminé grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. La loi est définie par l'équation suivant :

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV-5})$$

- A : densité optique (absorbance).
- I_0 et I : intensité de la lumière incidente et transmise.
- ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mg cm ou L/mole cm).
- l : épaisseur de la cellule de référence (ou parcours optique (cm)).
- C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l) [12,106].

IV.3.3. Choix de la longueur d'onde

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre (Spectrophotomètre HACH DR 6000 UV-VIS). La longueur d'onde maximale est obtenue directement par un balayage automatique entre 190-800 nm. Le résultat montre que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda = 270$ nm [162].

IV.3.4. Courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé des solutions étalons à différentes concentrations de phénol. Le tableau IV.1 donne les lectures de l'absorbance de la gamme d'étalonnage qui permet de tracer la courbe d'étalonnage (figures IV.13). Notons que les essais sont répétés trois fois pour calculer l'absorbance moyenne de ces étalons.

Tableau IV.1. Game d'étalonnage pour le phénol.

Concentration (mg/L)	1	2	4	6	8	10	20	30	40	50
Absorbance	0,02	0,035	0,085	0,12	0,159	0,165	0,407	0,655	0,838	1,112

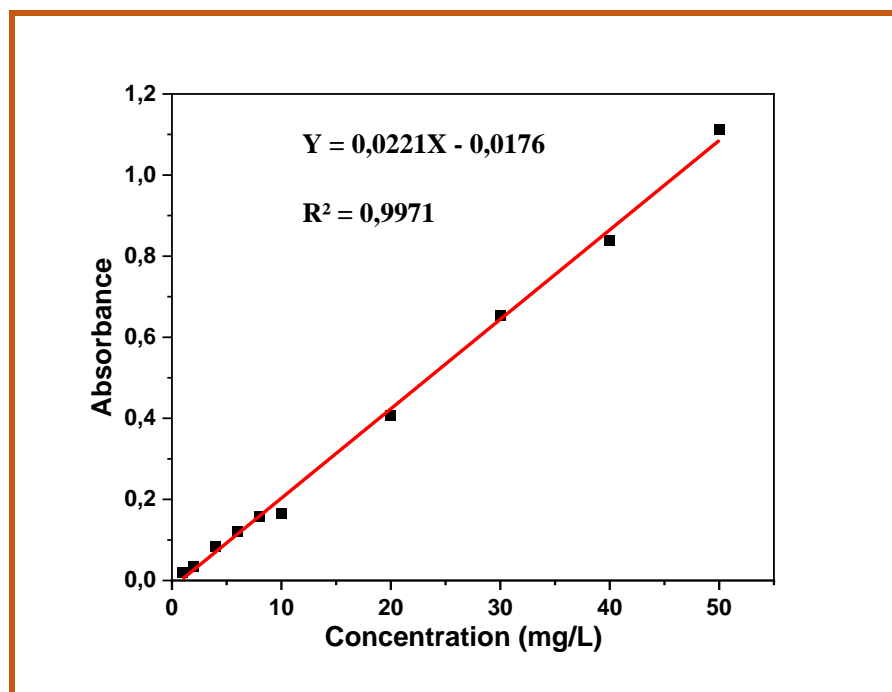


Figure IV.13. Courbe d'étalonnage de phénol.

IV.4. Étude de l'adsorption de phénol sur les adsorbants

Cette étude fondamentale consiste à l'estimation de l'effet des paramètres d'adsorption y compris le pH de la solution, le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en phénol et la température sur l'élimination de phénol par les différents adsorbants préparés à partir des sous-produits de palmier dattier. Les essais d'adsorption sont réalisés conformément aux conditions opératoires présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Conditions opératoires relatives aux essais d'adsorptions.

Paramètres étudiés	pH	Temps (min)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Température °C
pH	2-12	120	0.1	50	25
Temps	Optimal pH	15- 240	0.1	50	25
Masse	Optimal pH	120	0.1- 0.6	50	25
Concentration	Optimal pH	120	0.1	10-70	25
Température	Optimal pH	120	0.1	50	25-65

Toutes les expériences ont été réalisées en prenant 20 ml de solution de phénol dans des flacons Erlenmeyer en verre de 250 ml et ont été agitées à une vitesse de 300 tr/min. Chaque expérience a été menée deux fois, les résultats moyens sont présentés dans ce travail.

Les phases liquide et solide ont été séparées par du papier filtre Whatman de grade 1 (taille des pores 11 μm). La concentration résiduelle en phénol a été déterminée par un spectrophotomètre UV-VIS (UV-DR 6000). La quantité de phénol adsorbée par unité de masse de l'adsorbant est calculée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{IV-6})$$

- q_e : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g).
- V : volume de la solution (L).
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/L).
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).
- m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats sont également exprimés en pourcentage d'élimination :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (\text{IV-7})$$

Chapitre V

Résultats et Discussions

Ce chapitre est divisé en trois parties, dans la première partie, les caractéristiques physico-chimiques des matériaux ont été déterminées en utilisant diverses méthodes d'analyse (Analyse par méthode de BET DRX, FTIR et MEB couplées à EDS).

Dans la seconde partie, l'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en métal, pH, dose d'adsorbant et température) ont été étudiés afin d'évaluer les rendements d'élimination du phénol à partir des adsorbants préparés.

Et, dans la dernière partie, la distribution des données d'adsorption du phénol entre la phase solide et la phase liquide a été exprimée à travers différents modèles isothermes tels que les isothermes de Freundlich, Langmuir, Temkin et DR et présente aussi les résultats des études cinétiques et thermodynamiques.

V.1. Caractérisations des charbons actifs préparés

V.1.1. Caractérisation texturale

a) Les isothermes d'adsorption – désorption d'azote

Les Figures V.1.a - V.6.a montrent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et la distribution de la taille des pores des échantillons. Nous pouvons constater que les courbes d'adsorption/désorption des échantillons se présentent différemment mais elles présentent toutes des boucles d'hystérésis (la désorption ne coexiste pas avec l'isotherme d'adsorption), qui indiquent la présence de mésopores dans les échantillons. Selon la classification des isothermes d'adsorption de gaz définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les courbes isothermes de NF, NL et NS pourraient être classées comme intermédiaires entre les types II et IV, indiquant une structure non poreuse avec moins de mésopores dans les échantillons. ACL et ACS présentent des caractéristiques mixtes de types I et IV, alors qu'ACF est mixte de types I et V. Ces propriétés indiquent que les échantillons développaient une certaine quantité de micro et mésopores.

De plus, le grand écart entre les courbes de sorption a conduit à une hystérésis ouverte (pour ACF, NF, ACL), qui a déjà été observée dans de nombreuses études précédentes. Cependant, la raison de ce phénomène peut être due à la déformation des microstructures des matériaux carbonés, notamment lors de la sorption de N₂ à basse température [163].

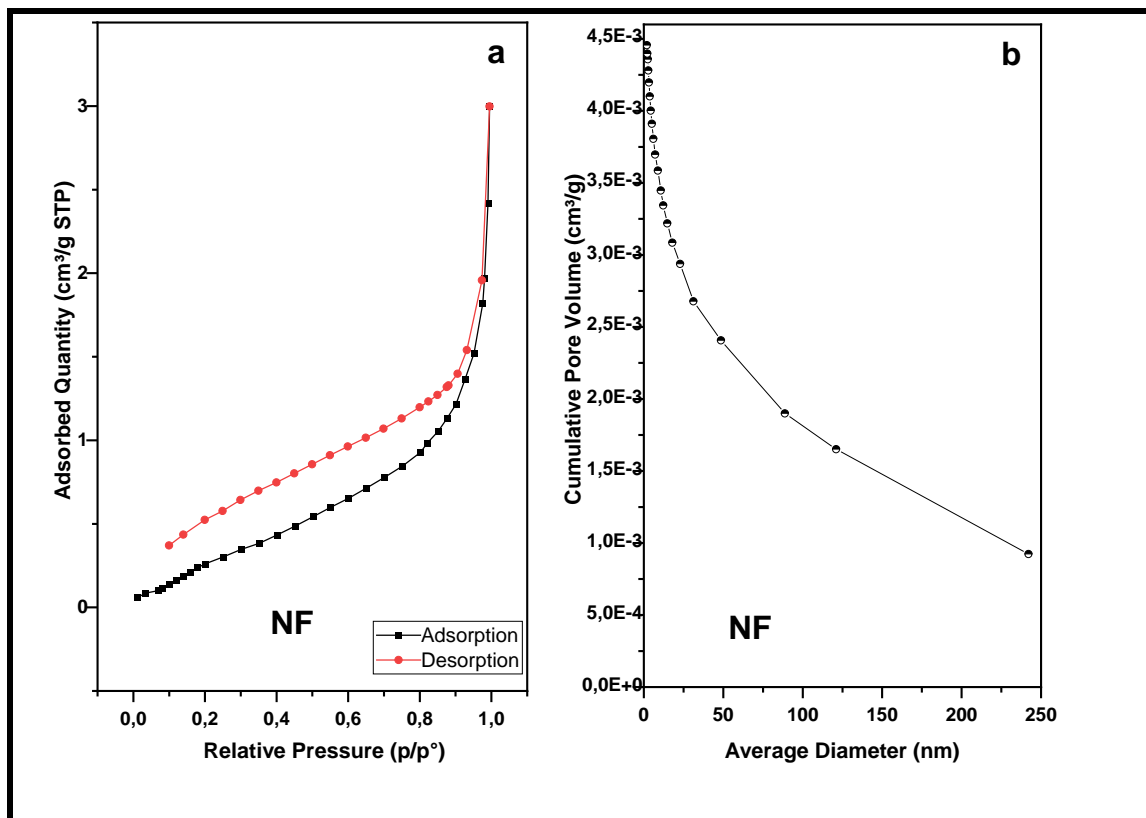


Figure V.1. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ et b) Distribution de taille des pores de NF.

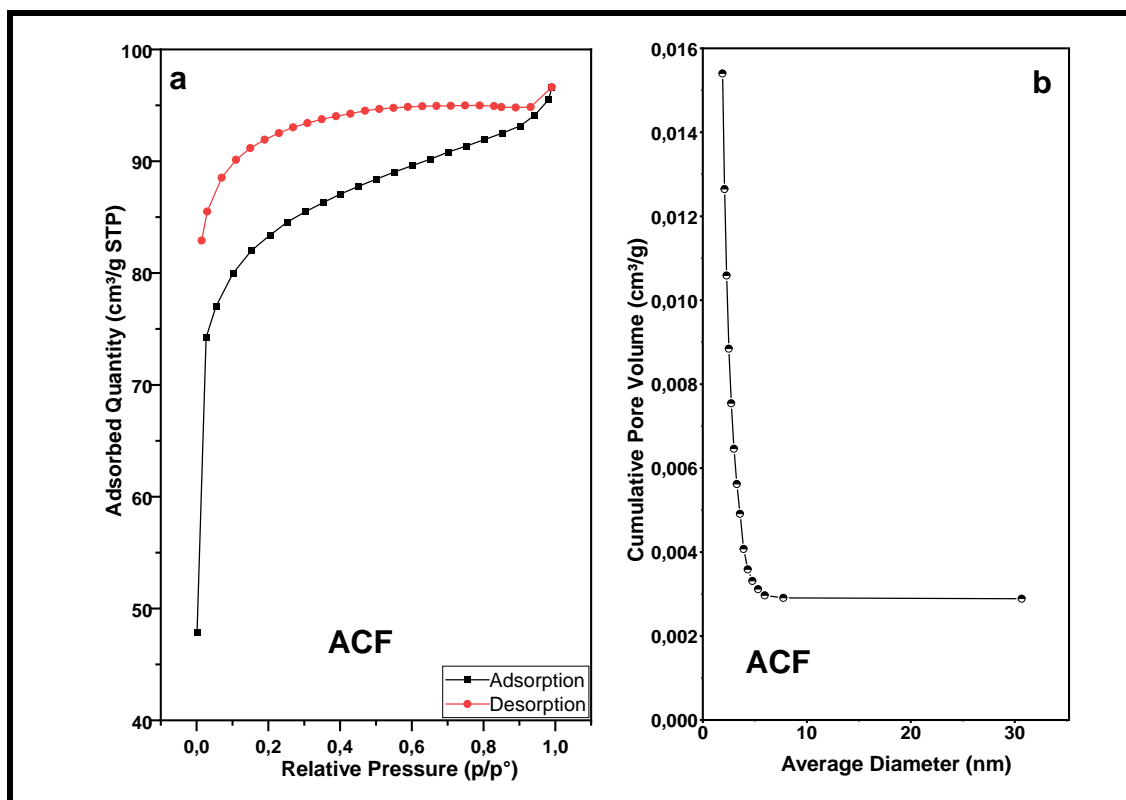


Figure V.2. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ et b) Distribution de taille des pores de ACF.

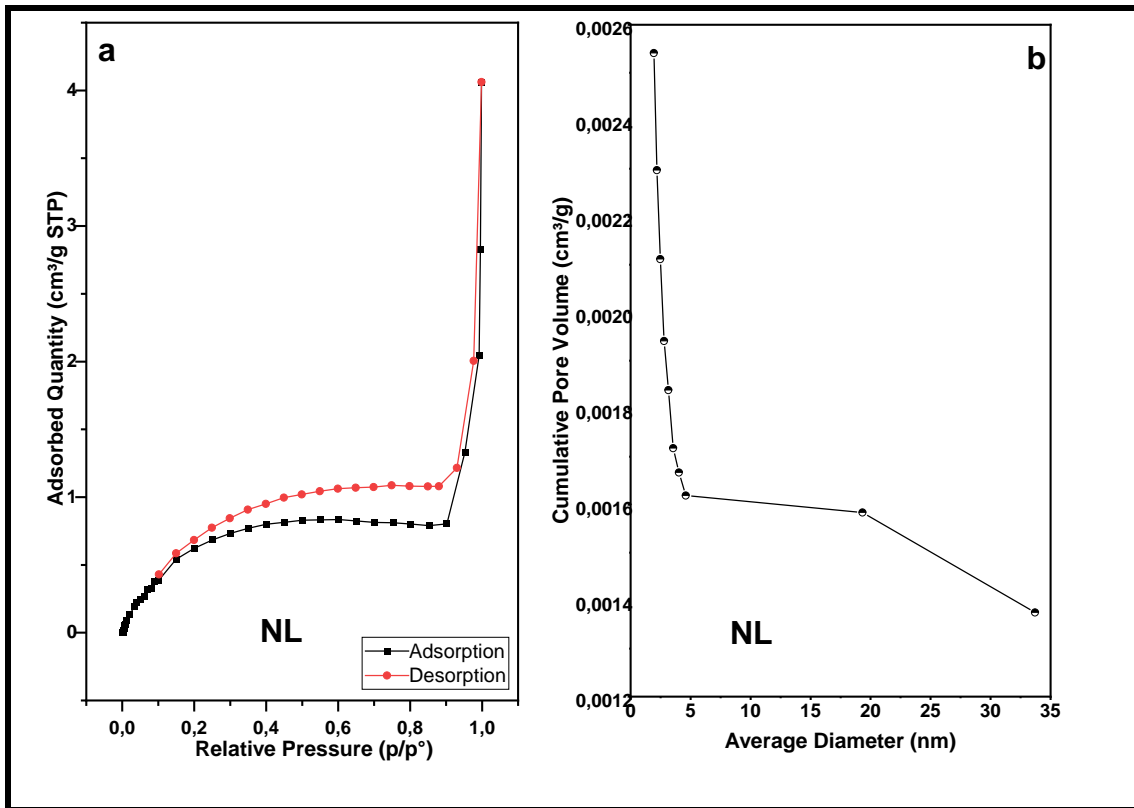


Figure V.3. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 et b) Distribution de taille des pores de NL.

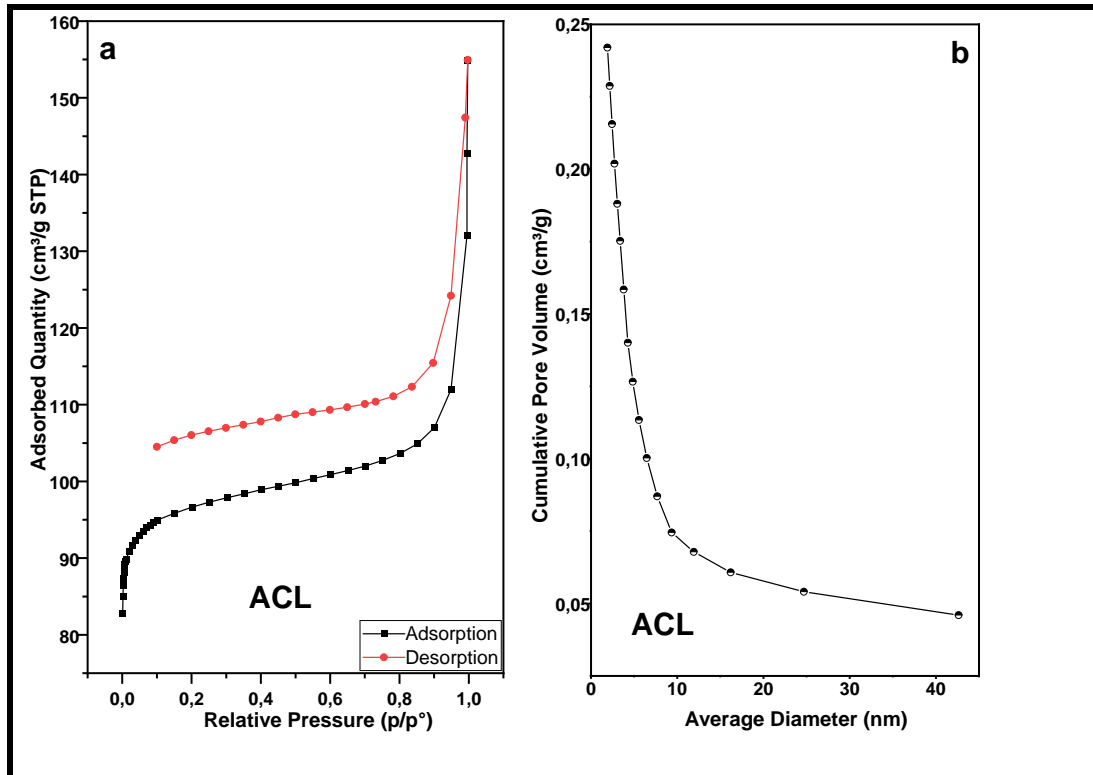


Figure V.4. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 et b) Distribution de taille des pores de ACL.

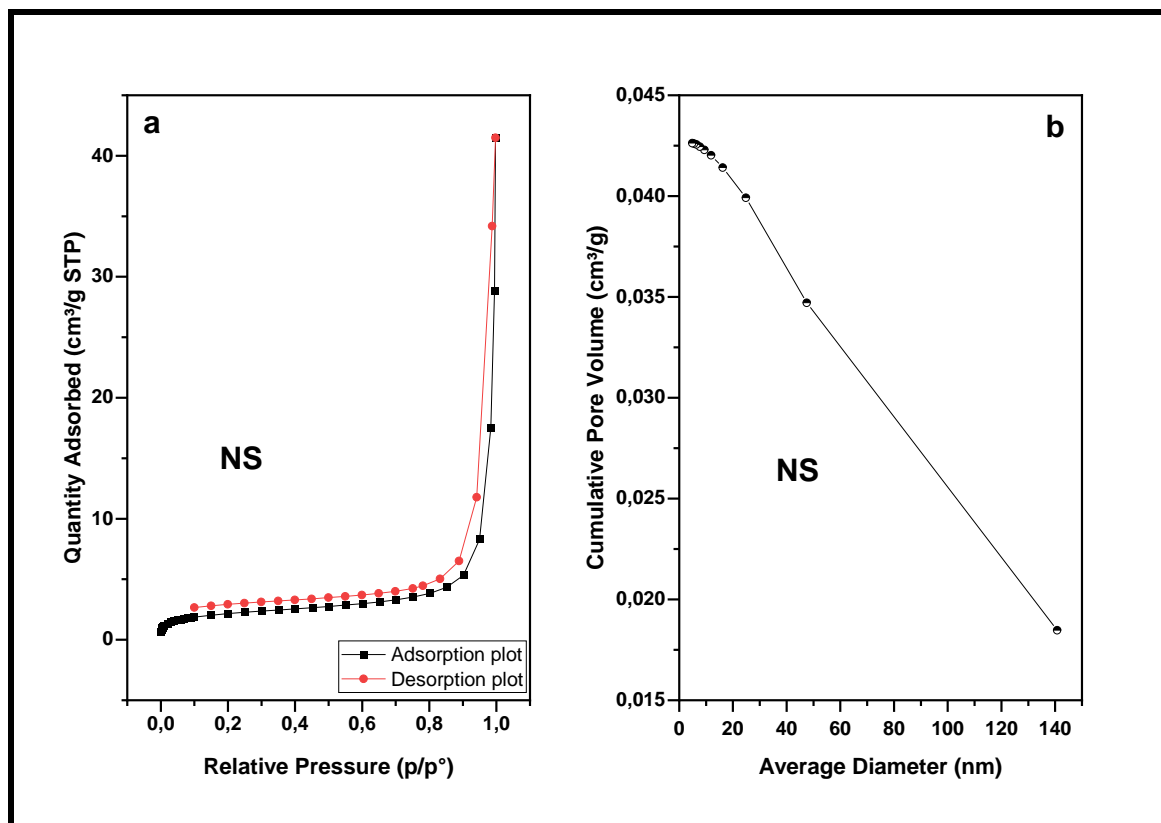


Figure V.5. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ et b) Distribution de taille des pores de NS.

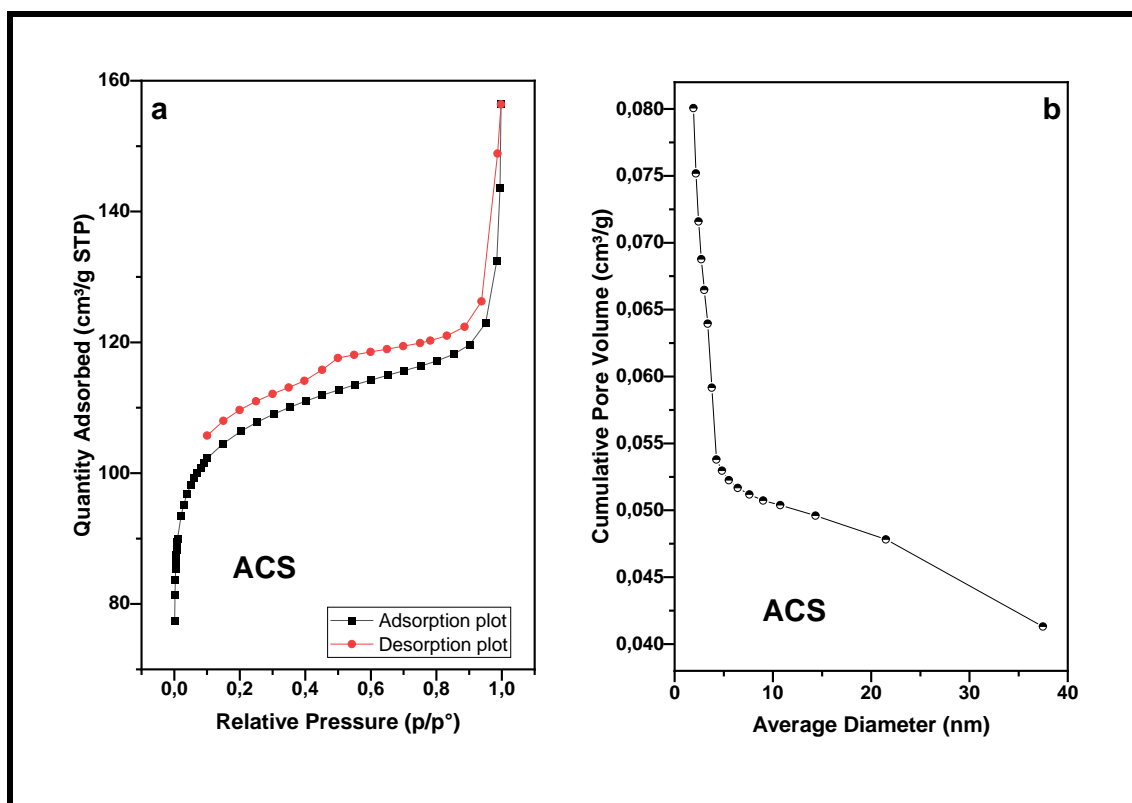


Figure V.6. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ et b) Distribution de taille des pores de ACS.

b) Distribution de taille des pores, surface spécifique et volume des pores

Les Figures V.1.b - V.6.b montre également la distribution de la taille des pores de Barrett – Joyner – Halenda (BJH) et confirme l'existence de micropores (<2.0 nm) et de mésopores (2.0 à 50.0 nm) dans tous les échantillons alors que des macropores existaient, sauf en NF et en NS. De plus, le volume de pores cumulé des charbons actifs est plus grand que celui des précurseurs, cela est dû au plus grand nombre de pores contenus dans les charbons activés par rapport aux échantillons bruts. Ces résultats correspondaient aux résultats répertoriés dans le Tableau V.1, qui résume les propriétés physiques des adsorbants.

A partir du Tableau V.1, on peut observer que la surface de Brunauer – Emmett – Teller (BET) et le volume des pores des échantillons bruts sont inférieurs à ceux des charbons actifs. Le processus d'activation avec de l'acide phosphorique et de carbonisation a clairement donné une surface spécifique et une porosité élevée [164]. On peut également noter que la plupart des pores représentent la structure mésoporeuse en fonction des valeurs de la taille moyenne des pores des échantillons.

Tableau V.1. Caractéristiques textuelles des adsorbants.

sample	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	D _{BJH} (nm)
NF	1.108	0.0524	1.0554	0.000576	0.000513	2.5784
ACF	269.543	69.057	200.486	0.146	0.0985	2.962
NL	1.731	1.731	nd	0.00234	nd	5.406
ACL	306.338	86.824	219.513	0.165	0.108	4,438
NS	6.143	2.651	3.492	0.0181	0.0017	8.7826
ACS	343.256	89.746	253.511	0.225	0.125	6.614

V.1.2. Spectroscopie de diffraction des rayons X

Les diagrammes XRD des échantillons bruts et de leur charbon actif sont illustrés à la Figure V.7-V9 Les diagrammes de diffraction des rayons X présents à la Figure V.7 montrent la structure amorphe du NF et de l'ACF qui pourraient être vus comme une diffraction large entre 2θ~16.05 et 2θ~26.1°. De plus, les pics aigus aux valeurs 2θ (14.150, 17.20, 18.80, 21.250 et 29.150) montrent la présence d'une certaine région cristalline de cellulose [165,166]. La structure amorphe du précurseur a été attribuée à la quantité élevée d'hémicellulose et teneur en lignine [167,168].

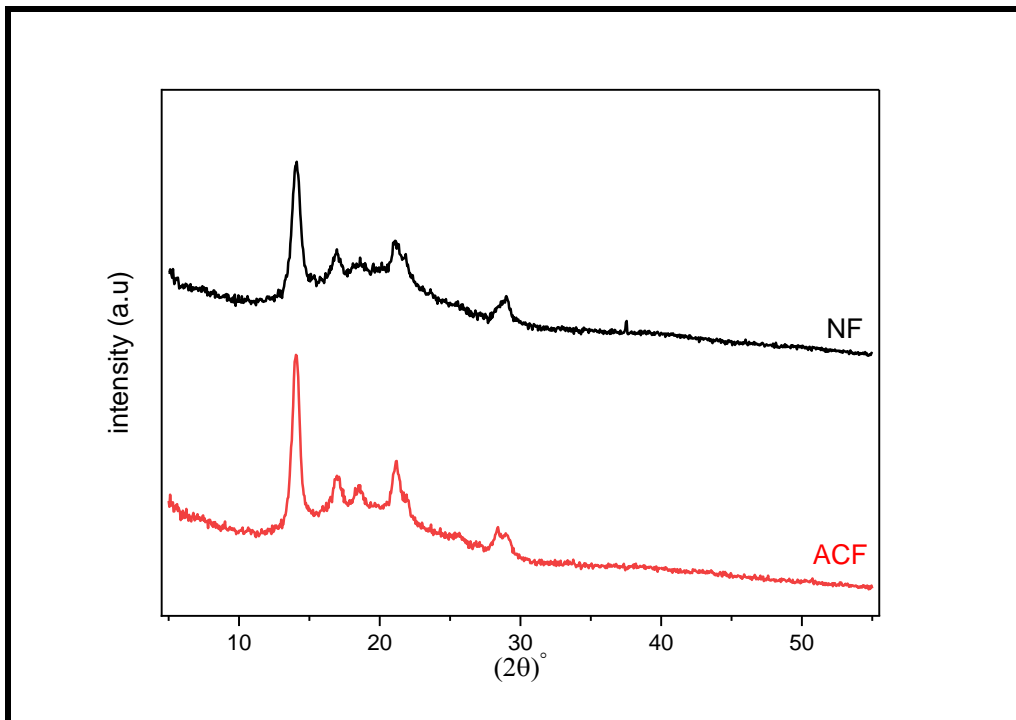


Figure V.7. Diagramme de diffraction de rayon X de NF et ACF.

Sur la Figure V.8, les spectres de diffraction des rayons X suggèrent la présence de régions cristallines et amorphes dans le NL and ACL. L'arrangement cristallin auquel appartient la cellulose est mis en évidence dans les échantillons par trois pics proches de $2\theta \sim 14.15$, $2\theta \sim 17.1$ et $2\theta \sim 21.25$ [170].

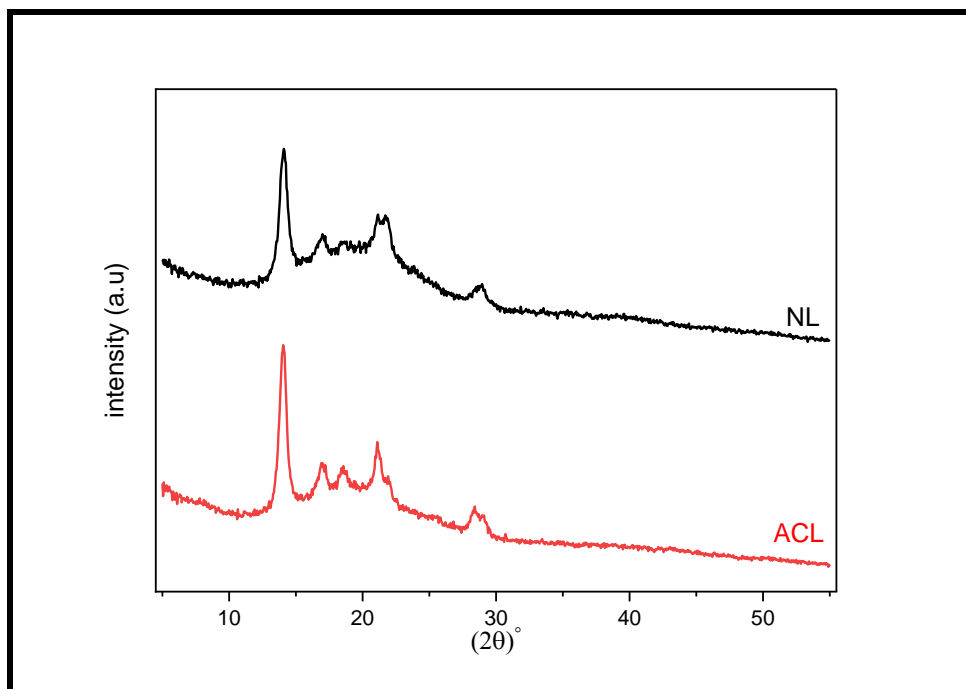


Figure V.8. Diagramme de diffraction de rayon X de NL et ACL.

Pour ces quatre échantillons, on constate que la zone amorphe des matières brutes a été réduite après sa transformation en charbons actifs. Cette faible diminution est due à l'exposition de l'hémicellulose et de la lignine à haute température lors de la carbonisation [169,170].

L'analyse de NS et ACS par diffraction des rayons X (Figure V.9) indique la présence de pics $2\theta \sim 14.02$, $2\theta \sim 16.1$, $2\theta \sim 23.2$ et une région amorphe qui caractérise la structure semi-cristalline des échantillons. En outre, ACS a un pic pointu à $2\theta \sim 43$ qui indique un certain degré de graphitisation (un degré élevé de condensation du cycle aromatique) [171,172].

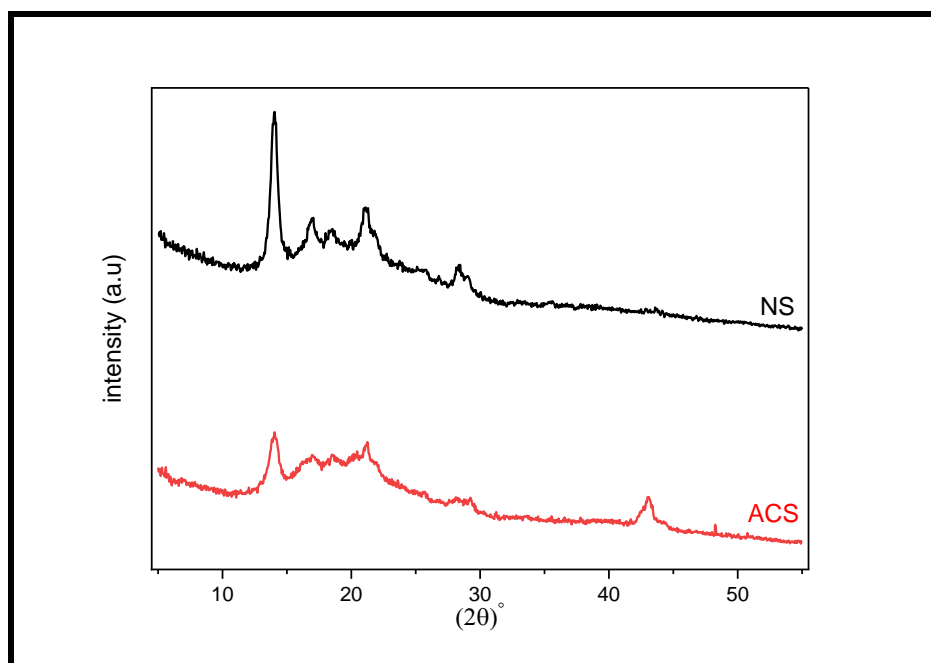


Figure V.9. Diagramme de diffraction de rayon X de NS et ACS.

V.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

La chimie de surface des échantillons bruts a été comparée à celle de l'échantillon activé au H_3PO_4 dans les Figure V.10, V.11 et V.12 Les spectres des matières premières consistent en plusieurs groupes fonctionnels. Alors que les spectres des AC préparés apparaissent un nombre inférieur avec de faibles intensités.

Dans le cas des précurseurs, les larges pics observés vers 3423 , 3428 et 3452 cm^{-1} indiquent les vibrations d'élongation (stretching) des liaisons O-H dans des groupes hydroxyles existant dans les carbohydrates [173]. Les pics pointus observés à 2923 , 2923 , 2861 2931 et 2873 cm^{-1} sont dus à la vibration d'élongation de la liaison C-H (asymétrique et symétrique) dans les groupes alkyles Les pics à 1735 , 1743 et 1745 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration

d'élongation du C=O des groupes carbonyle [174]. L'existence des aromatiques (vibration d'élongation du C=C) a été confirmée par les pics obtenus à 1616, 1623 et 1646 cm^{-1} [173,175]. Les bandes dans la région spectrale 1508 et 1411 cm^{-1} attribuées à l'élongation de la liaison C-H dans les cycles aromatiques [173].

Les pics entre 1392 et 1311 cm^{-1} correspondent à la déformation O-H en groupe alcool de la cellulose [176]. Les bandes dans la région spectrale 1118-1276 cm^{-1} attribuées à l'élongation de la liaison C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters [107,106]. Les pics 1060 et 1018 cm^{-1} correspondent aux liaisons C-O-C de la cellulose pour NF et NS respectivement [107]. En outre, NS possède deux pics à 875 cm^{-1} et 813 cm^{-1} correspondant à la déformation C-H en cellulose [107,177].

L'analyse FTIR des AC préparés révèle de larges pics à environ 3423, 3428 et 3452 cm^{-1} sont attribués à la présence de groupes OH à la surface. Leurs faibles intensités peuvent être causées par l'évaporation des composés volatiles [178]. Les vibrations d'élongation du C=O des groupes carbonyle et du C=C des aromatiques sont confirmées sans changement du nombre d'onde. La présence de groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters est confirmée par le pic observé à 1100 cm^{-1} pour ACL, tandis qu'il est évident que les pics ont disparu en cas d'ACS et d'ACF.

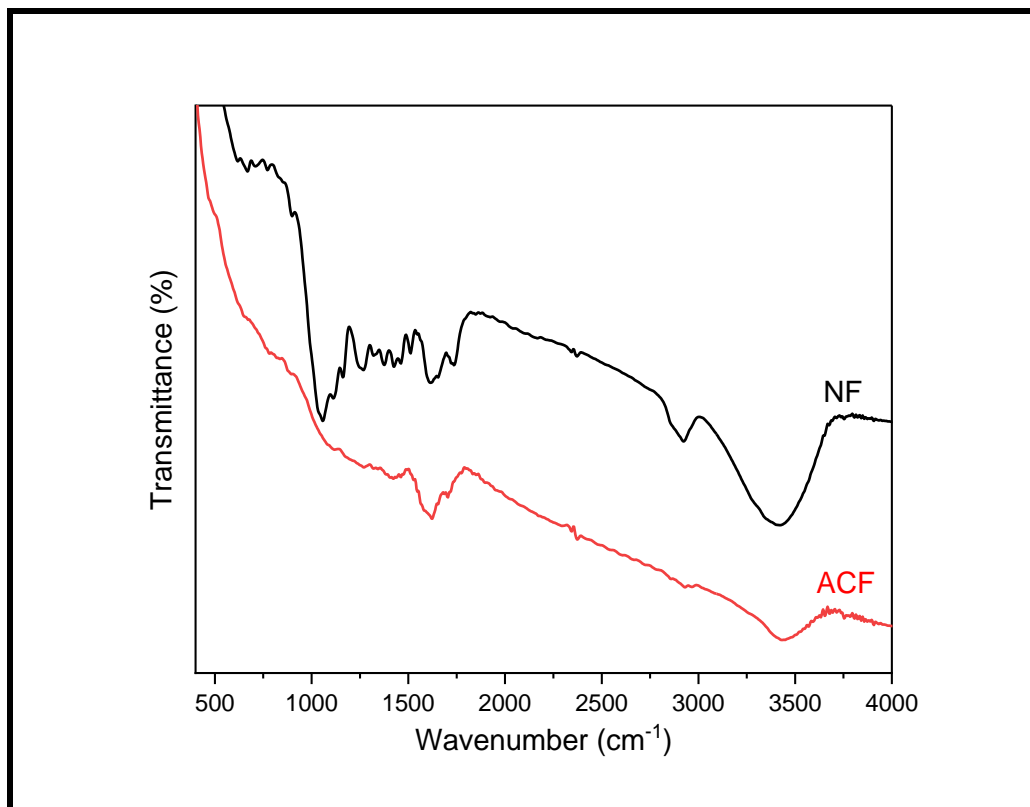


Figure V.10. Spectre FTIR de NF et ACF.

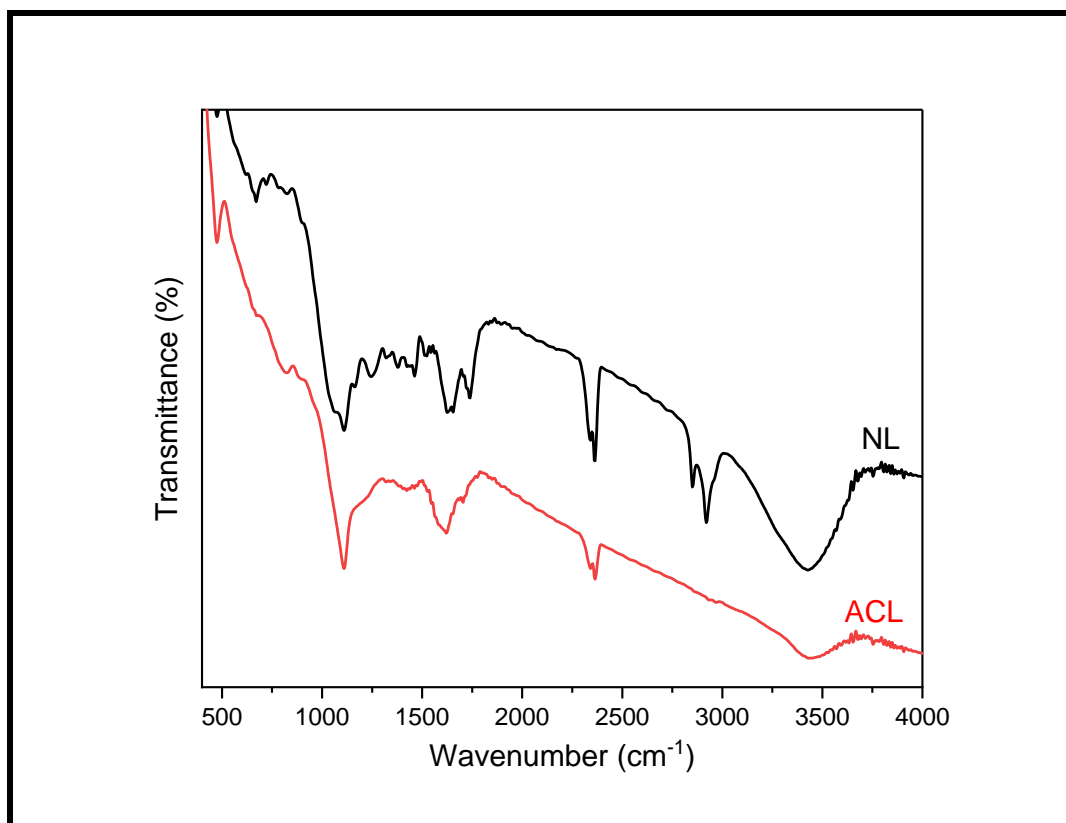


Figure V.11. Spectre FTIR de NL et ACL.

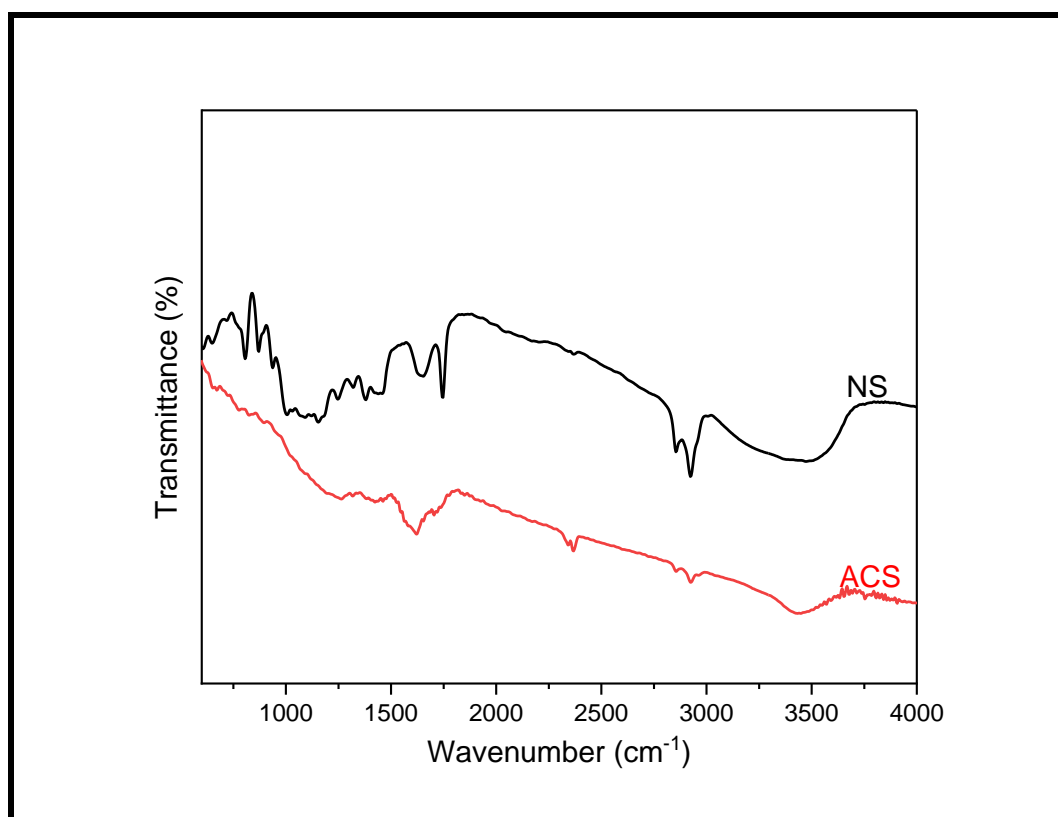


Figure V.12. Spectre FTIR de NS et ACS.

V.1.4. Microscopie électronique à balayage et les analyses élémentaires

Les Figures V.13-V.18 représentent l'analyse par microscopie électronique à balayage pour les poudres brutes et les charbons actifs préparés. Les micrographies montrent que tous les sorbants ont une forme irrégulière avec une structure hétérogène.

L'image de NF illustre une surface mixte de lisse à grossière. Tandis que la surface de NL est relativement lisse, sans pores et plat sans cavités ni fissures, indiquant la présence de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine dans la matière première [179]. En plus, on peut observer que NS a une surface lisse, sans pores avec certaines fissures.

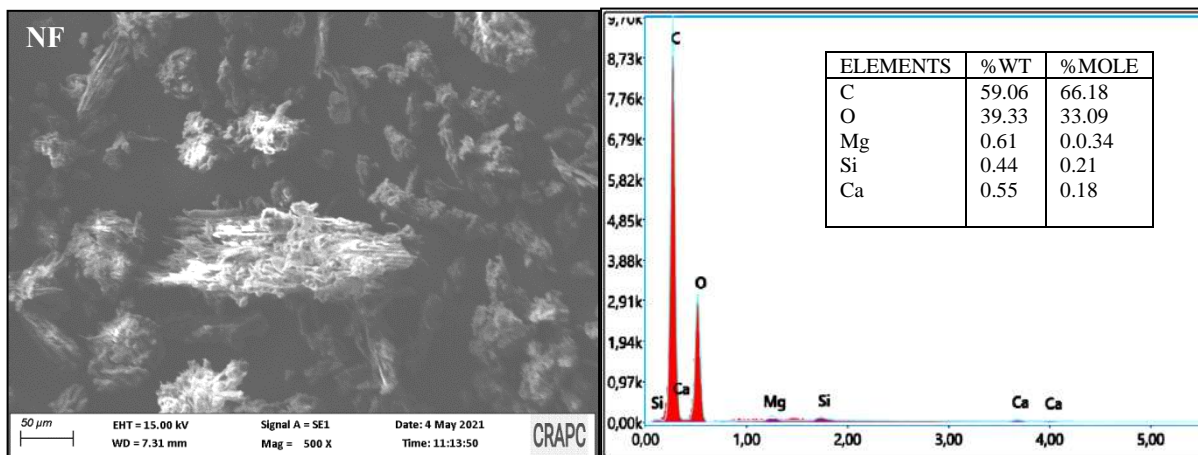


Figure V.13. Analyse SEM-EDS de NF.

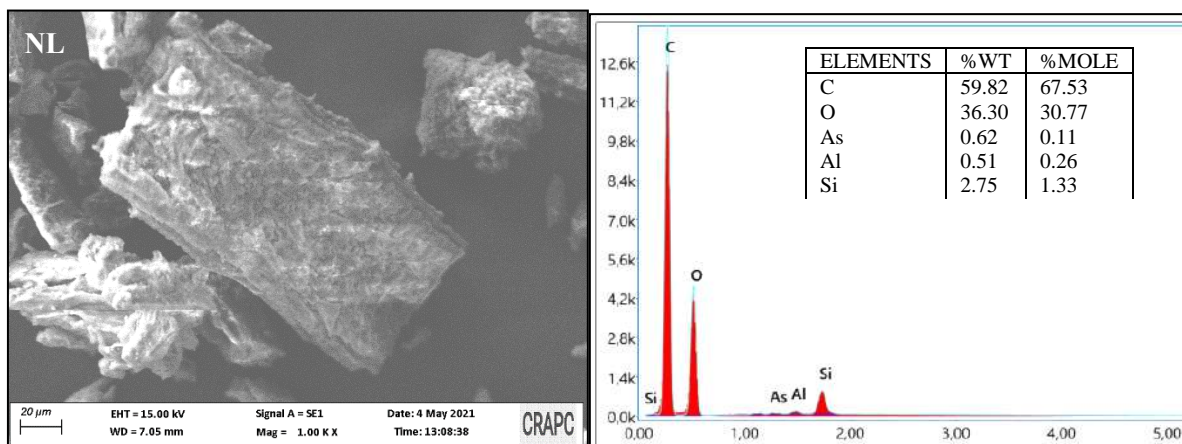


Figure V.14. Analyse SEM-EDS de NL.

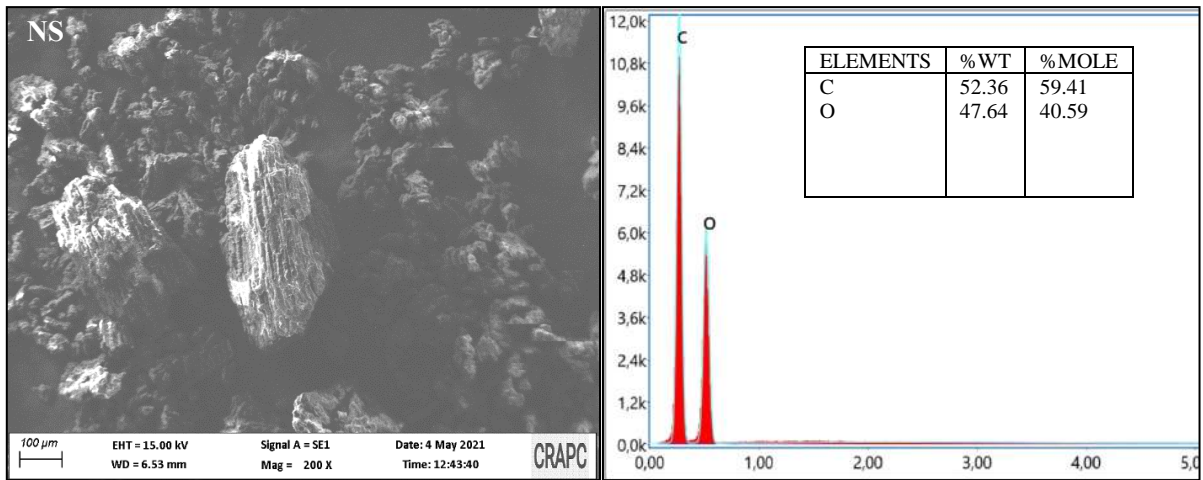


Figure V.15. Analyse SEM-EDS de NS.

En revanche, les cavités et les pores étaient clairs pour les charbons actifs avec une augmentation de la rugosité de surface et cela est confirmé par moins de taches blanches comparativement aux précurseurs.

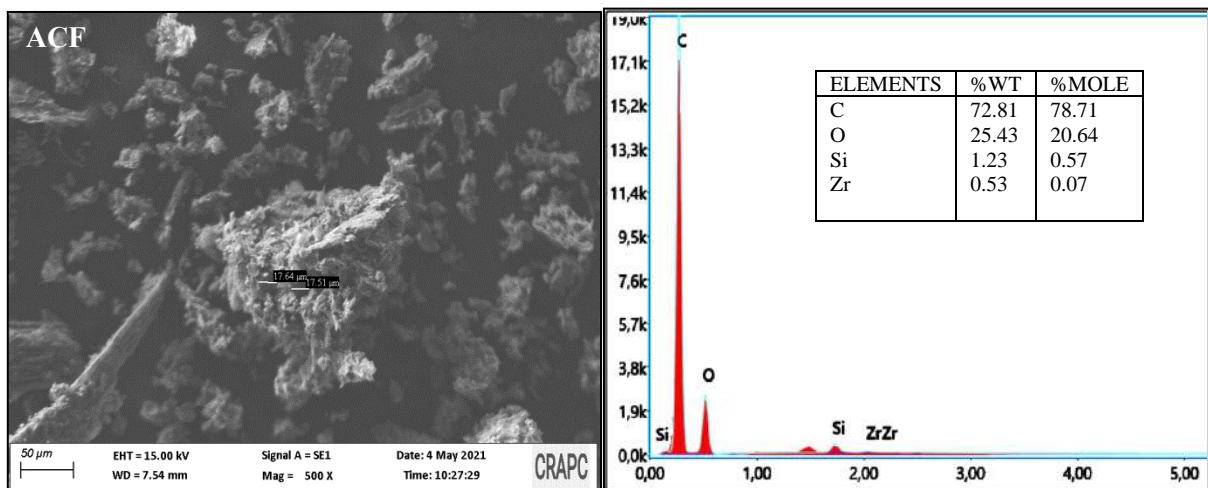


Figure V.16. Analyse SEM-EDS de ACF.

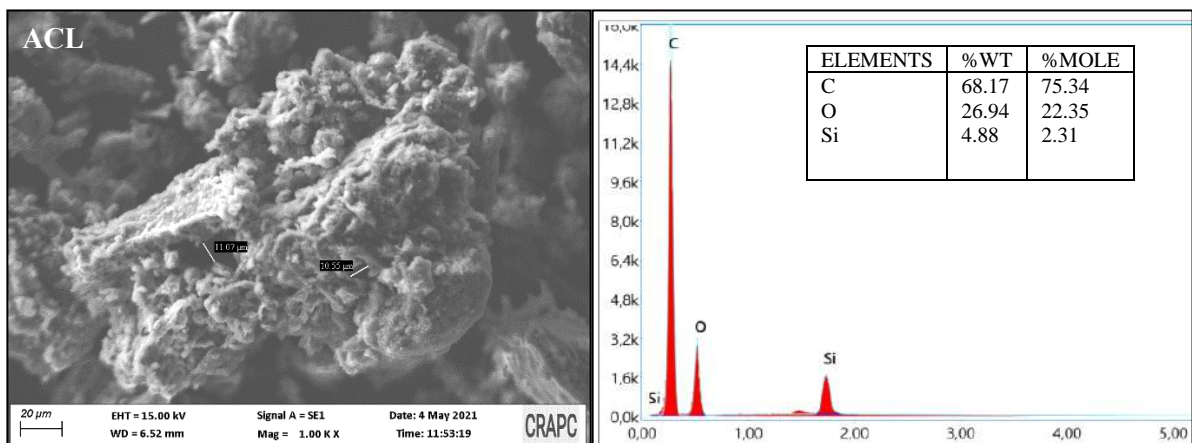


Figure V.17. Analyse SEM-EDS de ACL.

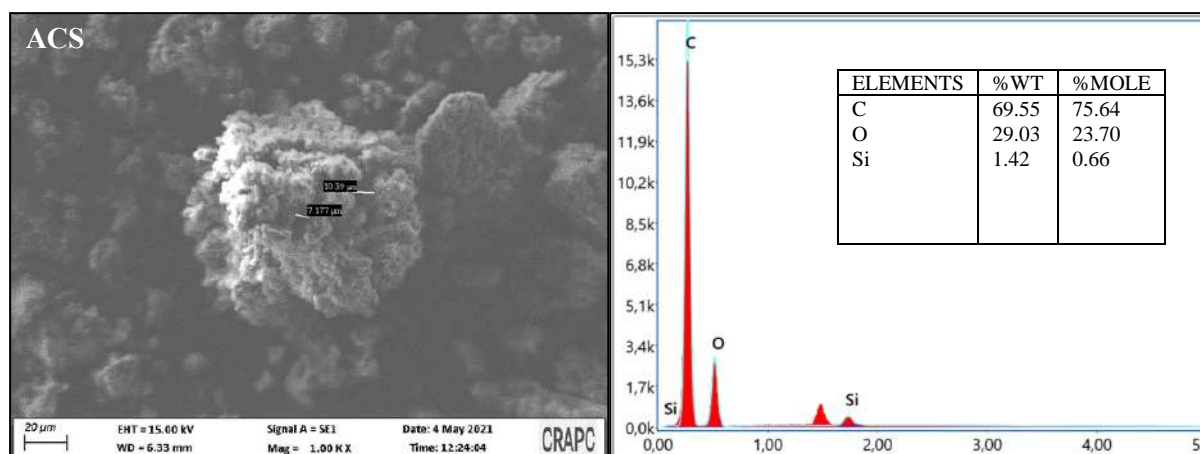


Figure V.18. Analyse SEM-EDS de ACS.

L'analyse EDS a révélé la présence de trois éléments (C, O et Si) dans tous les adsorbants. Il a été constaté que la teneur en carbone augmentait alors que l'élément oxygène diminuait. Cela peut être dû à la décomposition de la biomasse et à la carbonisation en plus du processus de volatilisation des matières premières lors de la pyrolyse [179,180]. Un petit rapport O/C signifie que le charbon actif résultant est constitué principalement de cycles aromatiques carbonés fixes et est donc chimiquement stable [181]. La présence de Si peut être attribuée à la sonde à diode de l'appareil. L'analyse EDS montre également une absence de phosphore (P) dans le charbon actif, c'est la preuve de l'efficacité du lavage.

V.2. Paramètres influençant le processus d'adsorption

V.2.1. Effet pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre critique qui influence le processus d'adsorption en raison de son effet sur la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat [182]. On peut voir sur la Figure V.19 que le pourcentage d'élimination du phénol sur les sorbants naturels et les charbons actifs augmente avec l'augmentation du pH (jusqu'à pH = 6) puis diminue après ce point.

Les capacités d'adsorption du NF et de l'ACF pour le phénol à pH 6,0 étaient de 3.018 mg/g et 5,681 mg/g avec des pourcentages d'adsorption maximum de 30.181 et 56.818 %, respectivement. De même, pour NL, ACL, NS et ACS, les capacités d'adsorption maximales observées à pH 6,0 (3.2, 6.763, 4.354 et 8.164 mg/g) tandis que les pourcentages d'adsorption maximaux étaient de 32, 67.636, 43.545 et 81.636 %, respectivement.

Le mécanisme peut être élaboré sur la base de l'ionisation de la solution et de la charge de surface des adsorbants. Cependant, à des valeurs de pH élevées ($\text{pH} > \text{pK}_a$ du phénol (9.89)),

le pourcentage d'élimination diminue en raison de l'ionisation du phénol et de la force de répulsion électrostatique entre les sites d'adsorbants négatifs et les ions phénolates négatifs ($C_6H_5O^-$). Alors qu'à $pH < pK_a$ du phénol, le pourcentage d'élimination est plus élevé car le phénol est sous forme moléculaire et l'interaction de dispersion prédomine [183,184]. L'effet du pH sur l'adsorption du phénol par les zéolites [185] et le charbon actif magnétisé dérivé de la cosse de maïs [186] a indiqué que le phénol était mieux adsorbé à $pH = 4-7$ et 6 , respectivement.

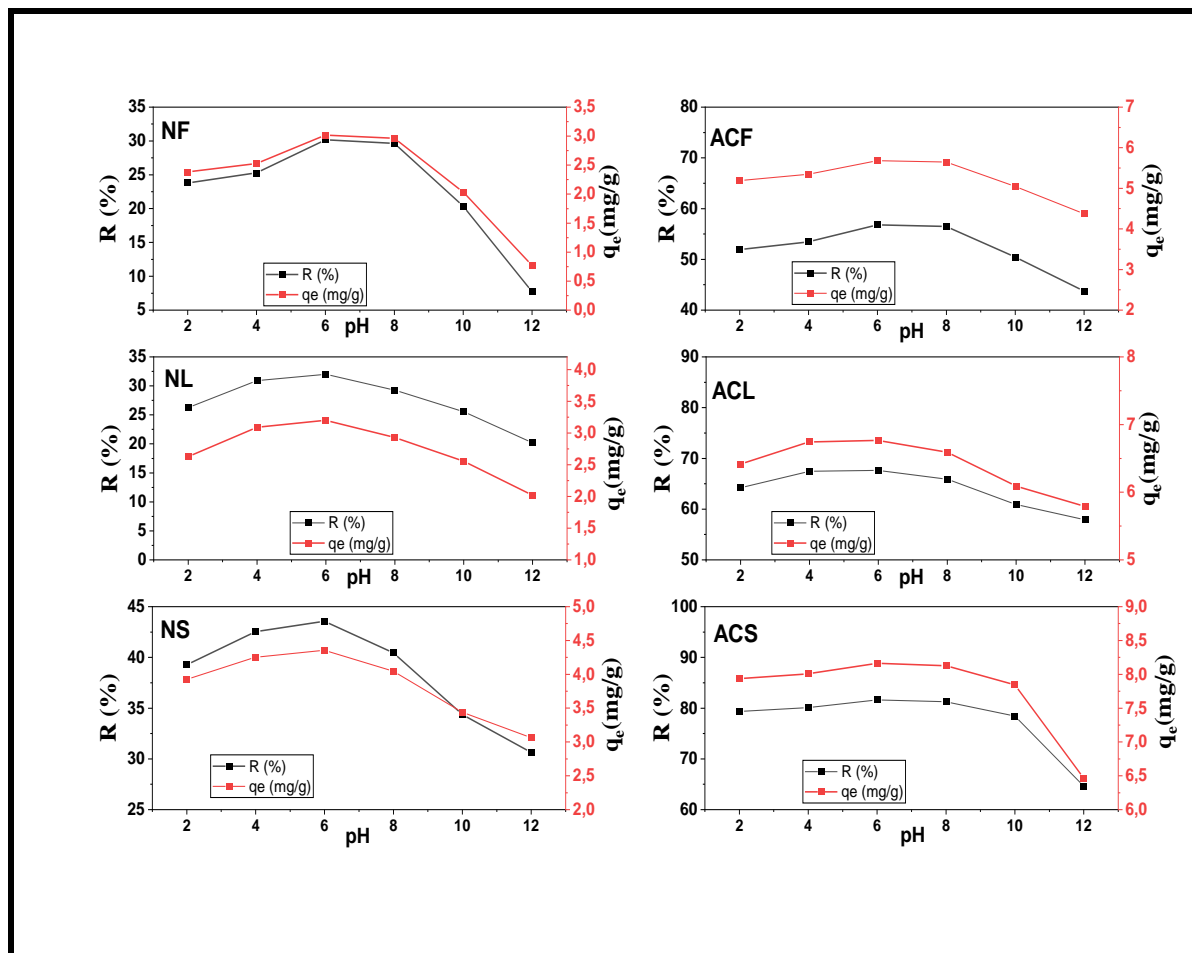


Figure V.19. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants.

(m : 0,1g, C₀ : 50 mg/L, t : 2h et T : 25°C).

V.2.2. Effet masse de l'adsorbant

La Figure V.20 montre un effet remarquable de la masse de l'adsorbant, sur la quantité adsorbée pour ces six adsorbants. Il apparaît que le pourcentage maximal de la réduction est de 45, 42.4 et 48.8% pour les adsorbants naturels NF, NL et NS à des masses optimums de 0.4, 0.4 et 0.2g, respectivement.

Les résultats indiquent également que 0,5, 0,4 et 0,3 g de ACF, ACL et ACS peuvent éliminer jusqu'à 91,9, 91,5 et 95,1% de phénol, respectivement. L'évolution de taux d'élimination peut s'expliquer par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption avec une augmentation de la dose d'adsorbant, ce qui a entraîné une efficacité d'adsorption élevée du phénol [187]. Pour NF et ACF, la capacité d'adsorption (q_e) a diminué de 3,045 mg/g à 0,75 mg/g et de 6,59 mg/g à 1,53 mg/g. En cas de NL, ACL, NS et ACS, les valeurs de q_e ont diminué de 3,163 mg/g à 0,706 mg/g, 6,836 mg/g à 1,524 mg/g, 4,345 mg/g à 0,806 mg/g et 8,164 mg/g à 1,584 mg/g, respectivement avec augmentation de la masse d'adsorbant. Les faibles pourcentages d'adsorption peuvent être attribués au fait que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites actifs qui auraient atteint la saturation au-delà d'une certaine concentration en adsorbant [105].

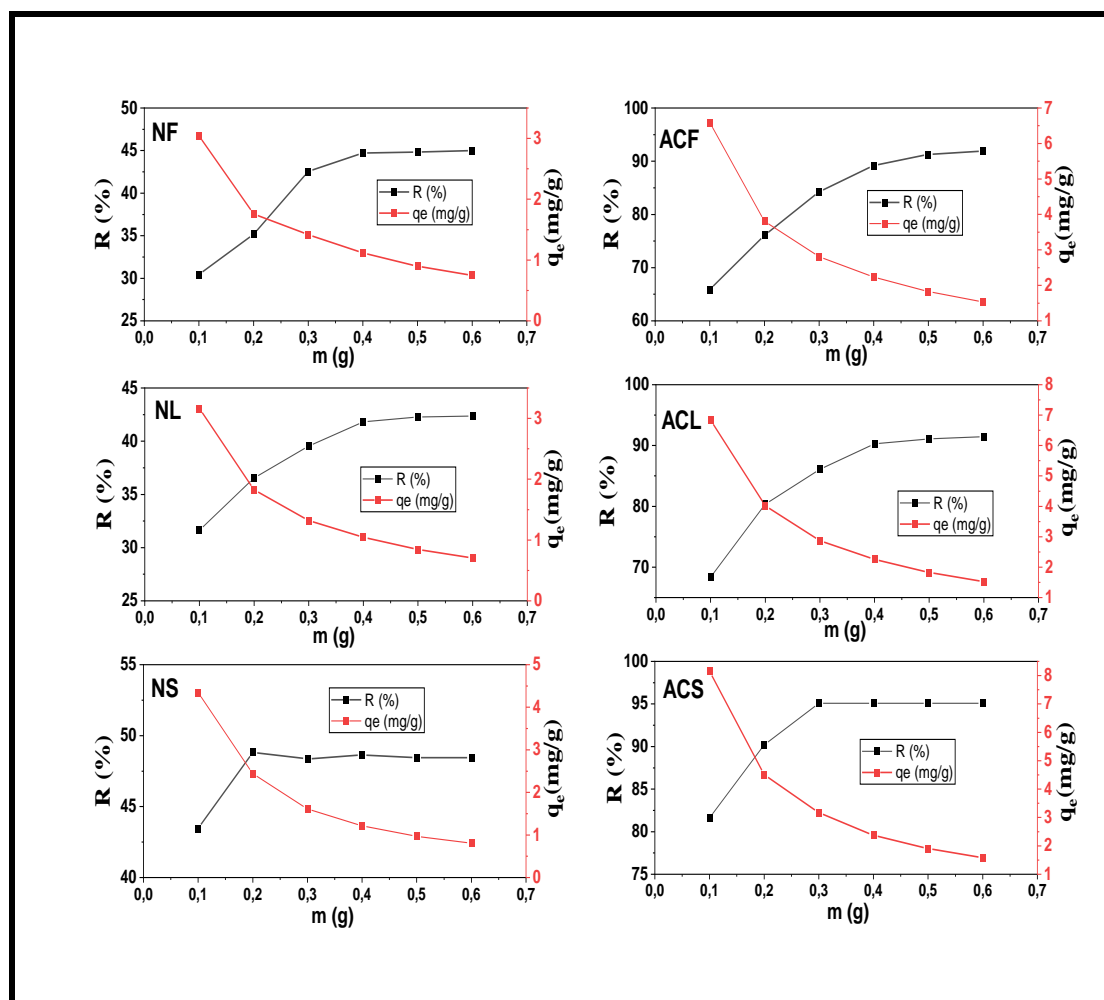


Figure V.20. Effet de la masse sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants.
(pH : 6, C_0 : 50 mg/L, t : 2h et T : 25°C).

Malgré l'augmentation du nombre de sites actifs (dose d'adsorbant) au-delà des masses optimums pour tous les adsorbants, le processus d'absorption est devenu plus difficile, et cela peut être dû au chevauchement ou à l'agrégation des sites d'adsorption [188].

V.2.3. Effet de la concentration initiale du phénol

La Figure V.21 révèle l'effet de la concentration initiale sur l'élimination du phénol sur les adsorbants. Le comportement d'adsorption dans la figure indique clairement la tendance à la baisse de l'adsorption du phénol sur NF (36.82 à 24.61 %), NL (38.18 à 26.81 %), ACL (74.55 à 57.92 %), NS (49.09 à 40.78 %) ACS (87.27 à 71.23 %) lorsque la concentration initiale en phénol est passée de 10 à 70 mg/L. Cette diminution est le résultat d'une grande quantité de phénol restant en solution en raison du nombre limité de sites actifs à des concentrations élevées.

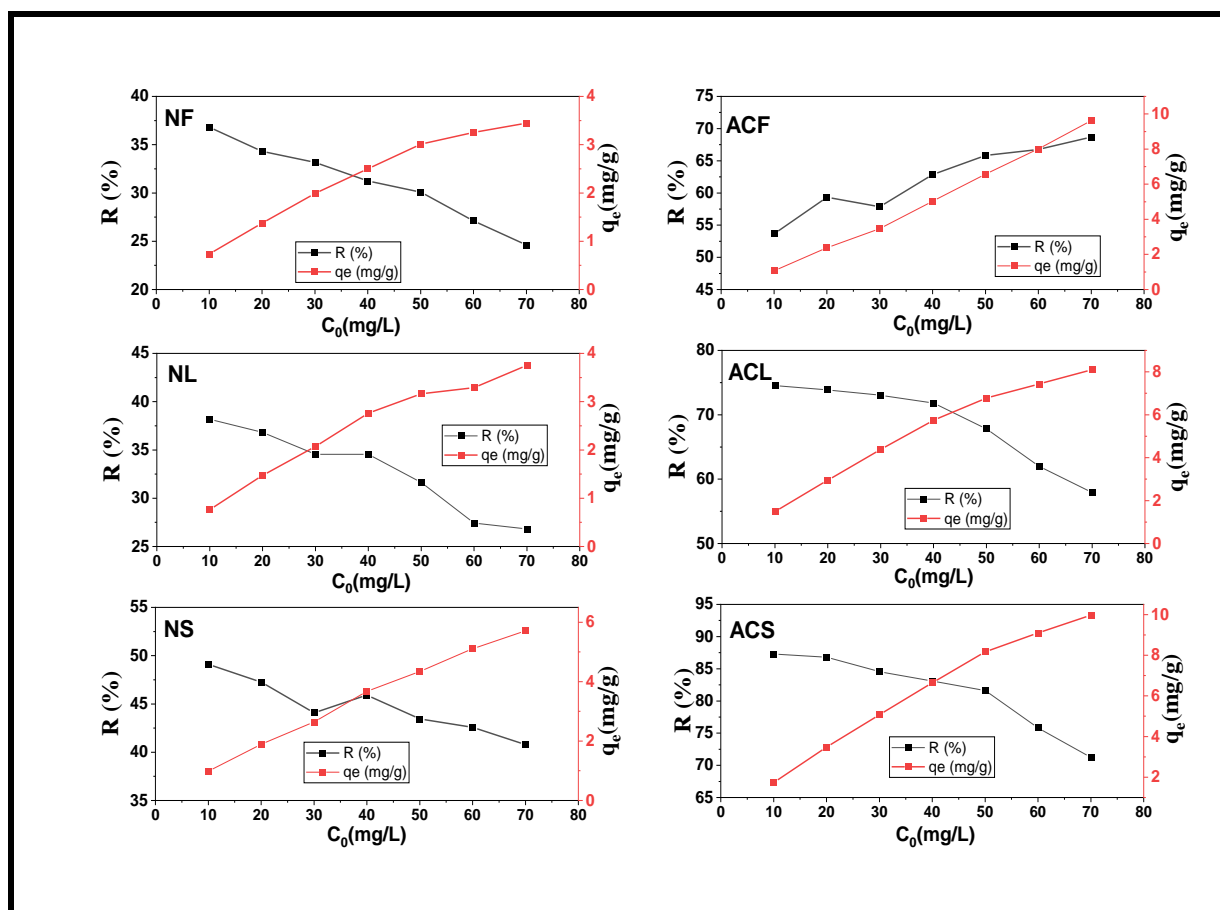


Figure V.21. Effet de la concentration initial sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants. (pH : 6, m : 0.1g, t : 2h et T : 25°C).

Une tendance dissemblable a été observée pour l'ACF, qui montre une tendance croissante de 53.63 à 68.70 % avec l'augmentation de la concentration de phénol. En effet, les sites actifs à la surface de l'adsorbant n'étaient pas entièrement occupés par le phénol [189]. Le

même phénomène a été observé lors de l'adsorption du phénol d'une solution aqueuse sur des cendres volantes d'une centrale thermique [190].

Les valeurs de q_e ont été augmentées de manière continue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol en raison d'une faiblesse de la résistance du solide au transfert de masse du phénol du liquide [191].

V.2.4. Effet du temps de contact

La Figure V.22 présente l'effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol. Selon les résultats pour six adsorbants, un pourcentage élevé de phénol (NF 26.9 %, ACF 42.5 %, NL 27 %, ACL 53.8 %, NS 40.4 %, ACS 58.9 %) a été éliminé au cours des 15 premières minutes en raison du gradient de concentration entre adsorbant et adsorbant dans la solution ainsi que la disponibilité de sites actifs [105,188].

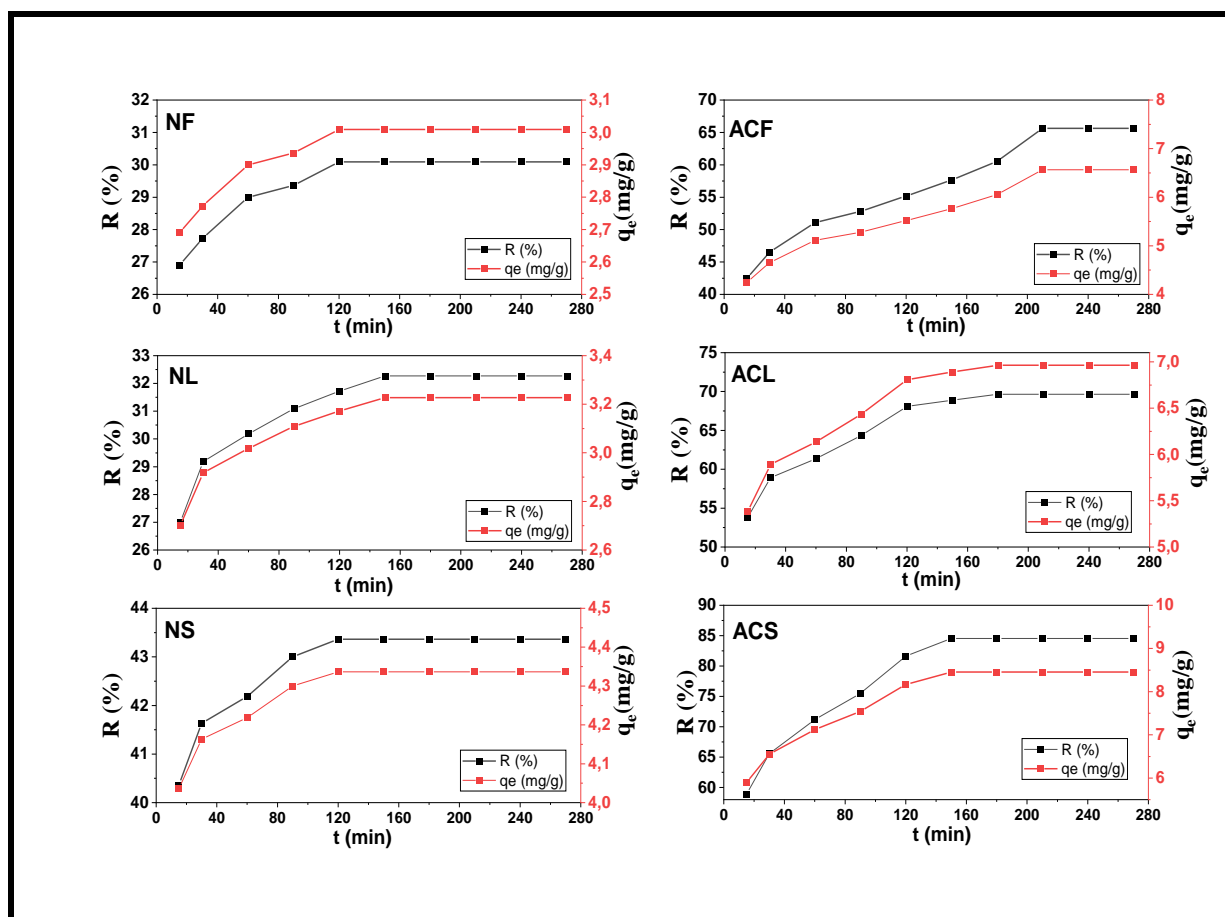


Figure V.22. Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants.

(pH : 6, m : 0.1g, t : 2h et T : 25°C).

La phase lente du processus d'adsorption (après 15 min) était peut-être due à la compétition entre les molécules d'adsorbant pour les sites de surface vacants restants ou aux

forces répulsives entre les molécules de soluté dans les phases solide et solution [188,192]. 30.1% (NF), 65.6% (ACF), 32.3% (NL), 69.6% (ACL), 43.4% (NS) et 84.5% (ACS) sont des taux d'élimination maximaux à des temps d'équilibres de 120 min, 210 min, 150 min, 180 min, 120 min et 150 min, respectivement.

V.2.5. Effet de la température

Le taux d'adsorption du phénol sur différents adsorbants à différentes températures est illustré à la Figure V.23 qui représente des taux élevés d'adsorption à 25 °C. Cependant, de faibles taux d'adsorption de phénol ont été observés à 65 °C dans la plage de température étudiée. L'adsorption du phénol sur NF, ACF, NL, ACL, NS et ACS a diminué de 30.4 à 18.1 %, 65.7 à 54.6 %, 31.9 à 26.2 %, 68.3 à 63.8%, 43.5 à 38.9 % et 81.6 à 75.8 %, respectivement avec l'élévation de la température de 25 à 65 °C. Ce phénomène pourrait être le résultat d'un affaiblissement des forces d'attraction entre les sites actifs de l'adsorbant et le phénol lorsque la température est élevée.

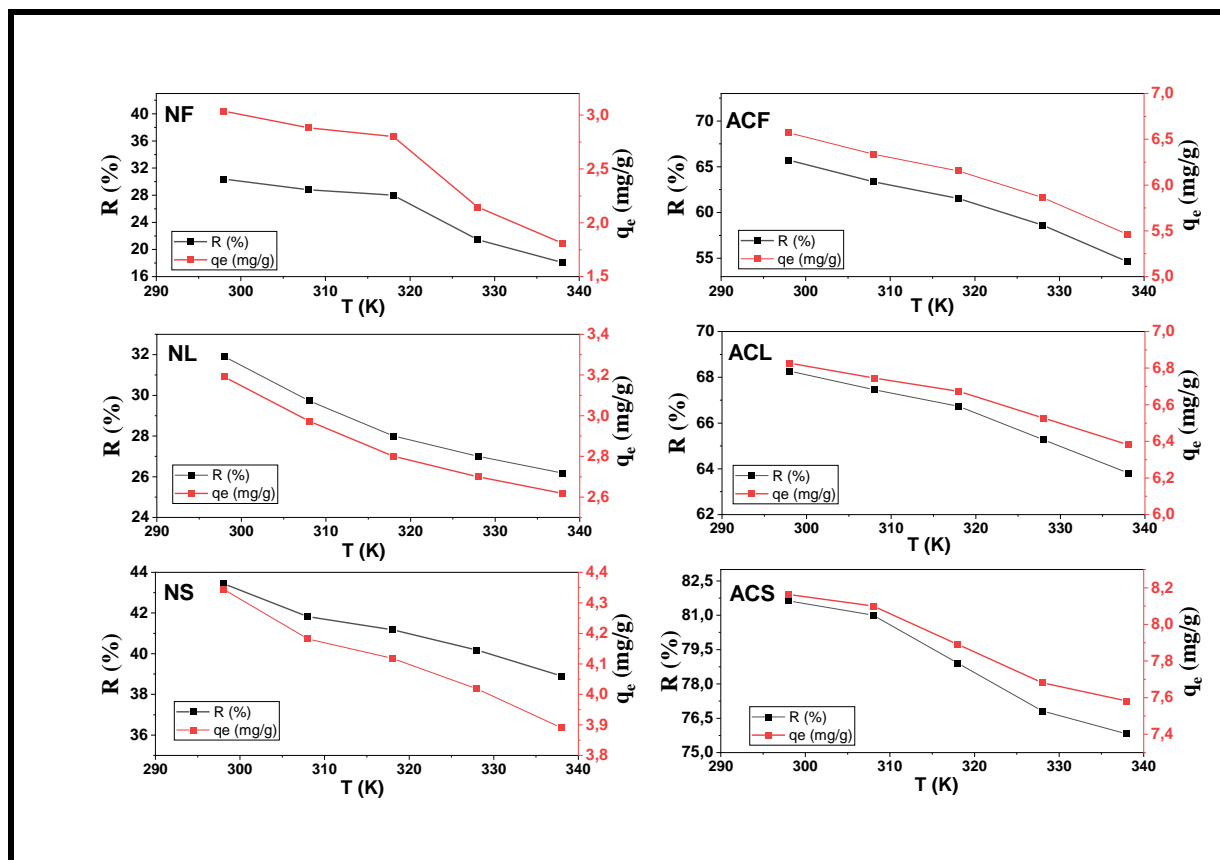


Figure V.23. Effet de la température sur l'adsorption du phénol sur les adsorbants.

(pH : 6, m : 0.1g, C₀ : 50mg/L et t : 2h).

En plus de la raison mentionnée, la température élevée a diminué l'épaisseur de la couche limite en raison de la tendance accrue de l'adsorbant à s'échapper des surfaces des adsorbants

vers la phase de solution [193, 194]. Le même comportement a été trouvé par différents chercheurs pour l'adsorption du phénol sur du charbon actif modifié [195], des fibres de luffa cylindrica [193] et des fibres de palmiste [196], respectivement. Selon ces résultats, l'adsorption du phénol était un processus exothermique sur tous les adsorbants.

V.3. Modélisation les isothermes d'adsorption

La représentation réussie de l'adsorption du phénol dépend d'une bonne description de l'équilibre entre l'adsorbant et la solution. Les isothermes d'adsorption à l'équilibre ont été représentés en traçant la concentration en phase solide (q_e) par rapport à la concentration en phase liquide (C_e) du soluté. Les données expérimentales de l'isotherme ont été analysées par des modèles mathématiques bien connus de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich, qui permettent de déterminer les paramètres associés au processus d'adsorption. Les quatre modèles sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

Isotherme de Langmuir : en 1932, le modèle d'adsorption de Langmuir a été proposé par Irving Langmuir et les principales hypothèses de ce modèle isotherme sont les suivantes :

- La surface est homogène ;
- L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites d'adsorption ;
- L'adsorption en surface est localisée ;
- Le site ne peut accueillir qu'une seule molécule ou atome [113].

L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{V-1})$$

- q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

La forme linéaire de l'équation peut s'écrire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{V-2})$$

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L :

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

- $R_L = 0$: adsorption irréversible;
- $0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable;
- $R_L = 1$: adsorption linéaire;
- $R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable [113,197]

Isotherme de Freundlich : le modèle de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes en monocouche d'abord puis en multicouche [99]. Il repose sur l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (V-4)$$

- K_F : constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-n} \text{l}^n \text{g}^{-1}$).
- n : constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption

La forme linéaire de cette isotherme peut être représentée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (V-5)$$

Il est généralement admis que :

- $n < 1$: faible adsorption ;
- $1 < n < 2$: bonne adsorption modérée ;
- $2 < n < 10$: bonne adsorption [105].

Isotherme de Temkin : l'isotherme de Temkin est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche décroît lorsque la surface de l'adsorbant est plus recouverte. Cette diminution due aux interactions entre les molécules adsorbées en surface [108,197].

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (V-6)$$

Où T est la température absolue (K), R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol K), K_T et b_T sont la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison (L/g) et la constante de Temkin (J/mol), respectivement. B est une constante liée à la chaleur d'adsorption.

Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) : l'isotherme Dubinin – Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [197]. L'équation de ce modèle s'exprime comme suit :

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (\text{V-7})$$

La forme linéaire de l'isotherme est :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{V-8})$$

Où β est la constante d'isotherme de Dubinin–Radushkevich (mol^2/kJ^2) et ε est le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (\text{V-9})$$

La constante β représente l'adsorption de l'adsorbât sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution. Ce coefficient d'activité est lié à l'énergie libre moyenne d'adsorption (E) par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{V-10})$$

- Si $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- Si E est entre 8 et 16 kJ.mol^{-1} ; le processus suit une adsorption par échange d'ions.
- Si $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$; la sorption est dominée par la diffusion intra particules [104,197]

Les résultats de la modélisation des isothermes d'équilibre sont présentés dans les Figures V.24, V.25, V.26 et le tableau V.2. D'après les résultats, l'adsorption du phénol sur NF, ACF et NS est bien décrite par le modèle de Freundlich avec les coefficients de corrélation les plus élevés $R^2 = 0.9848$, $R^2 = 0.9873$ et 0.9961 . Le meilleur ajustement de ce modèle aux données expérimentales suggère la présence de sites d'adsorption hétérogènes sur la surface de l'adsorbant [198].

Pour NL et ACL, les données d'équilibre correspondaient davantage à Temkin par rapport aux autres isothermes. Les valeurs de coefficient de corrélation plus élevées ($R^2 = 0.9811$ et 0.9899 pour NL et ACL, respectivement) pour Temkin indiquaient la distribution uniforme des énergies de liaison aux surfaces de l'adsorbant. L'isotherme de Langmuir était un bon modèle d'ajustement pour l'adsorbant ACS avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.9888 ,

suggérant une adsorption monocouche. Concernant NF et ACS, l'isotherme de Temkin montre également une bonne corrélation, avec une valeur R^2 de 0.9827 et 0.9886 indiquant un comportement d'adsorption mixte sur leurs surfaces.

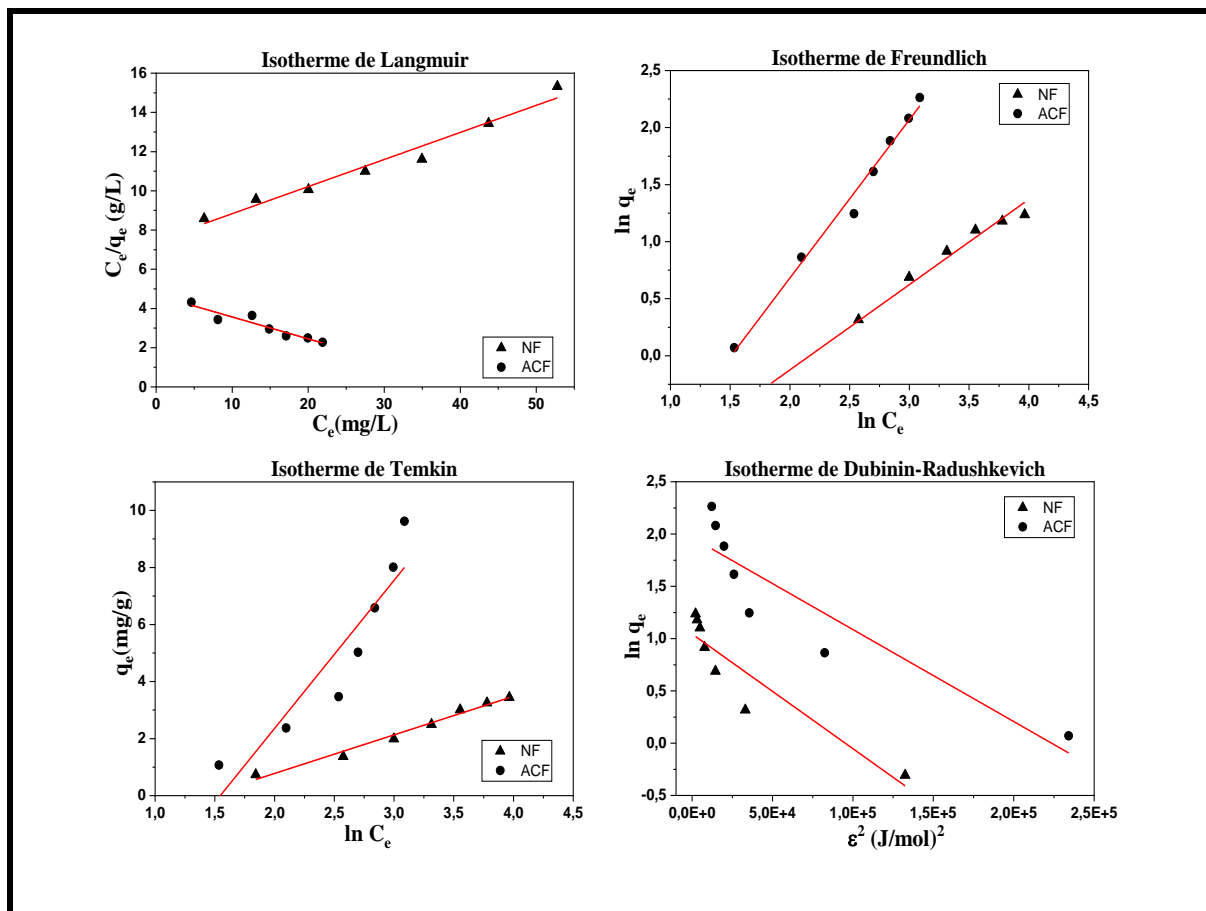


Figure V.24. Isothermes d'adsorption du phénol sur NF et ACF.

De plus, d'autres informations importantes et utiles ont pu être obtenues à partir du Tableau V.2, selon les valeurs de b_T pour tous les états étudiés, indiquent que les interactions adsorbat-adsorbant étaient de nature physique et cette supposition a été confirmée par les valeurs de l'énergie libre moyenne du modèle isotherme D-R [199]. Le signe positif pour b_T illustre que le processus d'adsorption était exothermique sur tous les adsorbants [200].

Les valeurs R_L calculées à partir du modèle de Langmuir, qui se situaient entre 0 et 1, indiquaient l'adsorption favorable du phénol sur NF, NL, ACL, NS et ACS.

Les valeurs n obtenues à partir de l'isotherme de Freundlich étaient comprises entre 1 et 2, ce qui signifie que l'adsorption était modérément bonne sur les adsorbants (NF, NL, ACL, NS et ANS). ACF avait n inférieur à 1, ce qui signifie une faible adsorption.

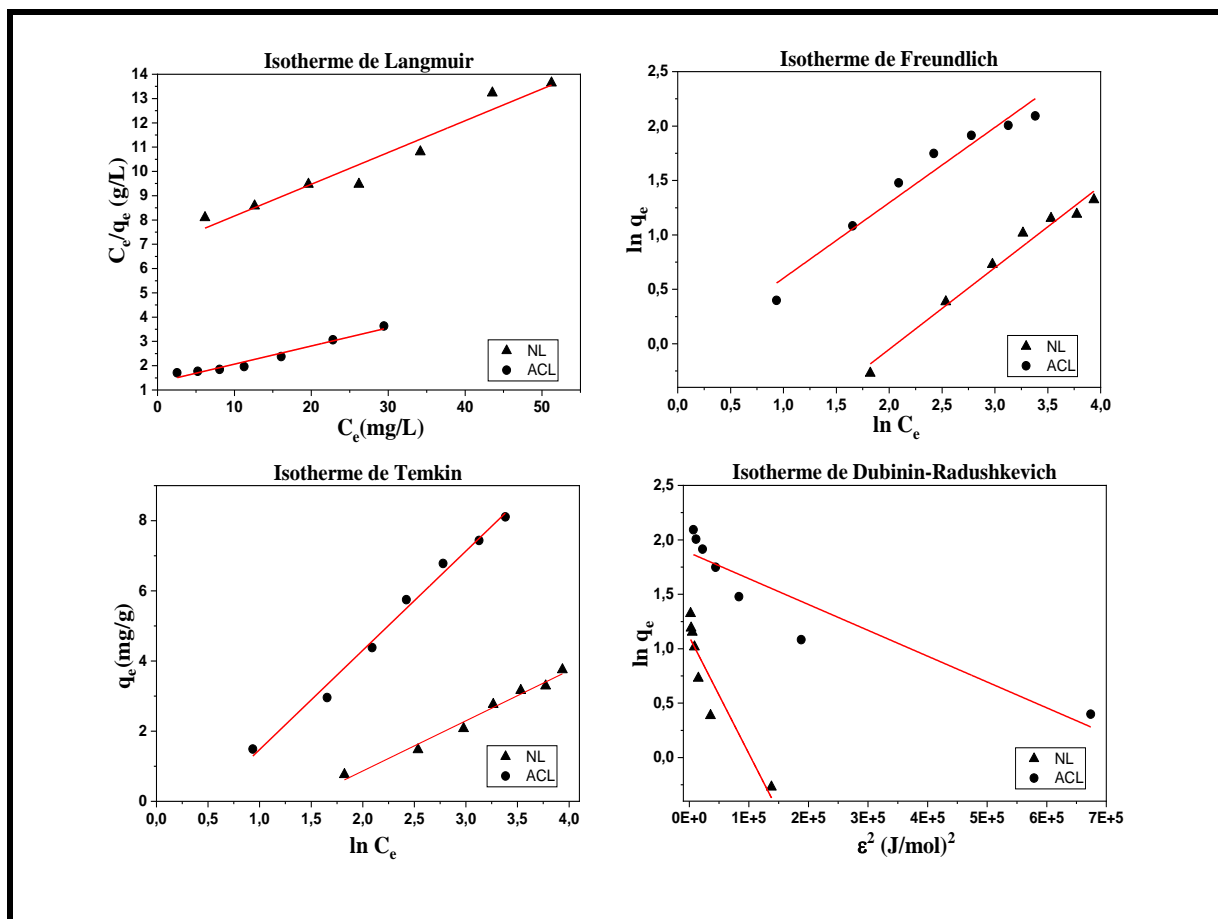


Figure V.25. Isothermes d'adsorption du phénol sur NL et ACL.

La pertinence du modèle de Freundlich pour l'absorption du phénol a également été trouvée par Mojoudi et al. ainsi que Lütke et al. en 2019 en utilisant des charbons actifs hautement microporeux préparés à partir de boues huileuses et du charbon actif préparé à partir de déchets d'écorce d'acacia noir, respectivement. En 2021, Ho et al. démontrent que l'adsorption du phénol à l'aide de charbon actif de noix de coco était mieux représentée par le modèle Temkin. Il a été constaté que les modèles de Langmuir s'ajustaient très bien aux données expérimentales pour l'adsorption de phénol sur des charbons actifs commerciaux [203]. Le tableau V.3 présente une comparaison des résultats obtenus dans cette étude avec les capacités maximales d'adsorption du phénol sur plusieurs adsorbants.

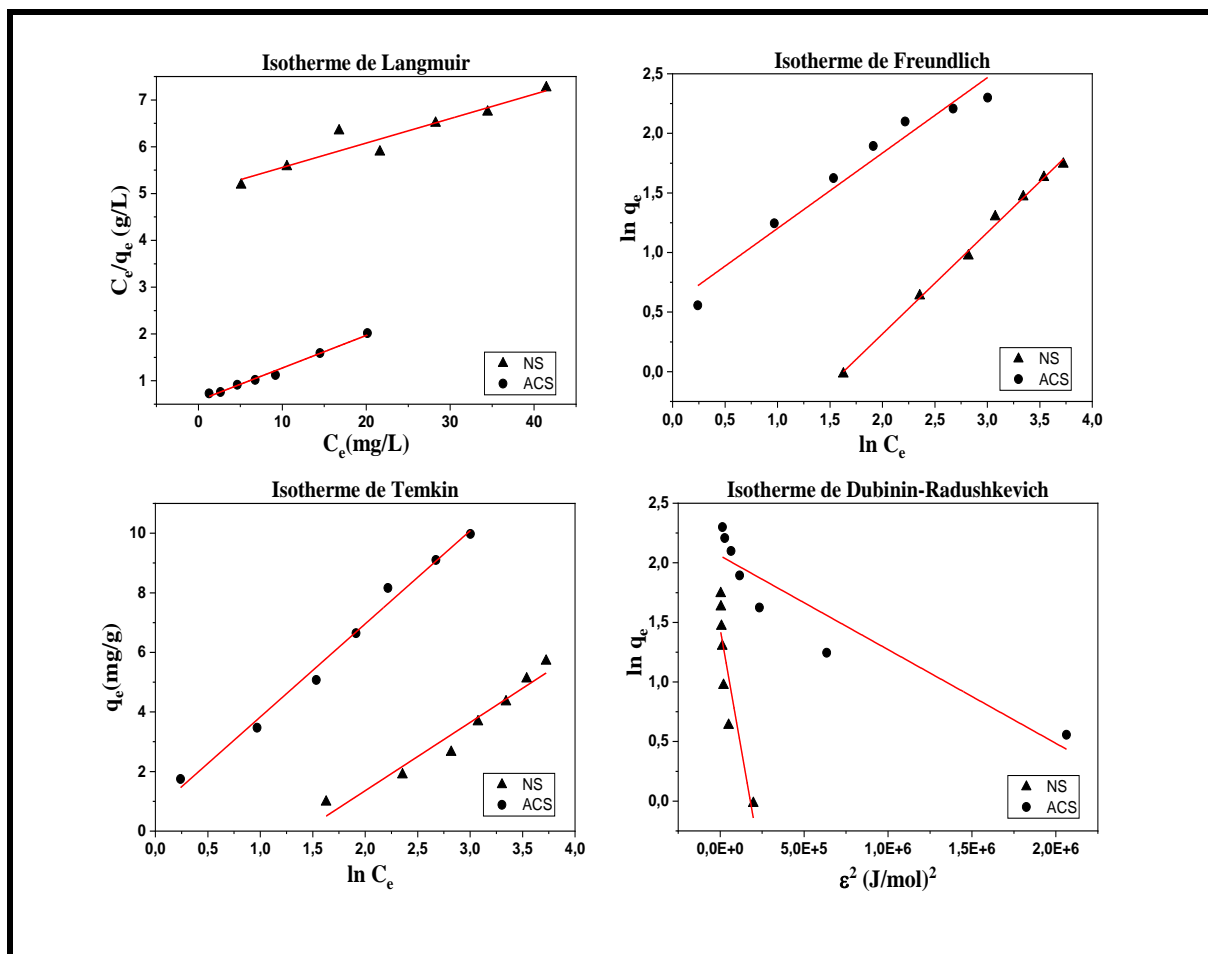


Figure V.26. Isothermes d'adsorption du phénol sur NS et ACS

Tableau V.2. Paramètres des isothermes pour l'adsorption du phénol sur les adsorbats

Isotherm	Parameters	NF	ACF	NL	ACL	NS	ACS
Langmuir	q_m (mg/g)	7.236	-8.952	7.645	13.369	19.157	14.368
	R_L	0.519	-5.206	0.512	0.26	0.659	0.142
	K_L (l/mg)	0.0185	-0.0238	0.0191	0.057	0.0104	0.1205
	R^2	0.9689	0.9012	0.9453	0.9622	0.9066	0.9888
Freundlich	K_F (l/g)	0.198	0.1234	0.212	0.914	0.250	1.768
	n	1.338	0.721	1.333	1.444	1.175	1.581
	R^2	0.9848	0.9873	0.9783	0.9538	0.9961	0.9576
Temkin	K_T (L/g)	0.241	0.213	0.248	0.62	0.245	1.255
	b_T (kJ/mol)	0.183	0.477	1.731	0.876	1.081	0.793
	B	1.3522	5.19	1.431	2.829	2.292	3.124
	R^2	0.9827	0.8586	0.9811	0.9899	0.9499	0.9886
Isotherme (D-R)	q_m (mg/g)	2.84	7.141	3.029	6.559	3.141	7.837
	β (mol ² J ⁻²)	10^{-5}	9×10^{-6}	10^{-5}	2×10^{-6}	8×10^{-6}	8×10^{-7}
	E (kJ mol ⁻¹)	0.223	0.235	0.224	0.500	0.250	0.791
	R^2	0.855	0.8366	0.8679	0.8815	0.814	0.8786

Tableau V.3. Comparaison des capacités maximales d'adsorption du phénol par différents adsorbants

Adsorbants	q_{max} (exp) (mg/g)	Reference
NF	3.450	Présente étude
ACF	9.620	Présente étude
NL	3.755	Présente étude
ACL	8.109	Présente étude
NS	5.709	Présente étude
ACS	9.973	Présente étude
Vegetal cords	6.21	[204]
GO-PNIPAM	12.742	[205]
Tea waste	7.503	[206]
Nanocomposite	5.82	[207]
Coconut Shell Activated Carbon	19.02	[202]
Luffa cylindrica fibers	9.25	[193]
Kaolinite	1.71	[208]
Metakaolinite	5.82	[208]
Corn husk activated carbon (CHAC-250)	6.468	[186]
Corn husk activated carbon (CHAC-500)	8.445	[186]
Clarified sludge	1.053	[209]

V.4. Etude cinétique

Une étude cinétique a été réalisée afin de comprendre le mécanisme de sorption du phénol sur les adsorbants. Les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été appliqués pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps.

Le modèle de pseudo-premier ordre : présenté par Lagergren est donné par l'équation suivante :
[210]

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1.t \quad (\text{V-11})$$

où q_t est la capacité d'adsorption à l'instant t et k_1 est le constant de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Le modèle de pseudo- deuxième ordre : exprimé par l'équation suivante [109,210] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{V-12})$$

k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg min)

k_1 et q_e du premier modèle peuvent être dérivés du graphique $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t tandis que k_2 et q_e du second modèle peuvent être calculés en traçant t/q_t en fonction de t .

Les résultats des modèles cinétiques avec R^2 correspondant sont présentés dans le Tableau V.4 et les graphes sont présentés dans les figures V.27, V.28 et V.29. On a pu voir que les coefficients de corrélation R^2 du modèle de pseudo-second ordre étaient beaucoup plus élevés que le pseudo-premier ordre et les capacités d'adsorption (q_e) obtenues à l'équilibre expérimentalement étaient plus proches de la valeur obtenue à partir du modèle de pseudo-second ordre par rapport aux valeurs du modèle cinétique de pseudo-premier ordre, ce qui suggère que l'adsorption du phénol sur les adsorbants (NF, ACF, NL, ACL, NS et ACS) ont suivi un modèle cinétique de pseudo-second ordre.

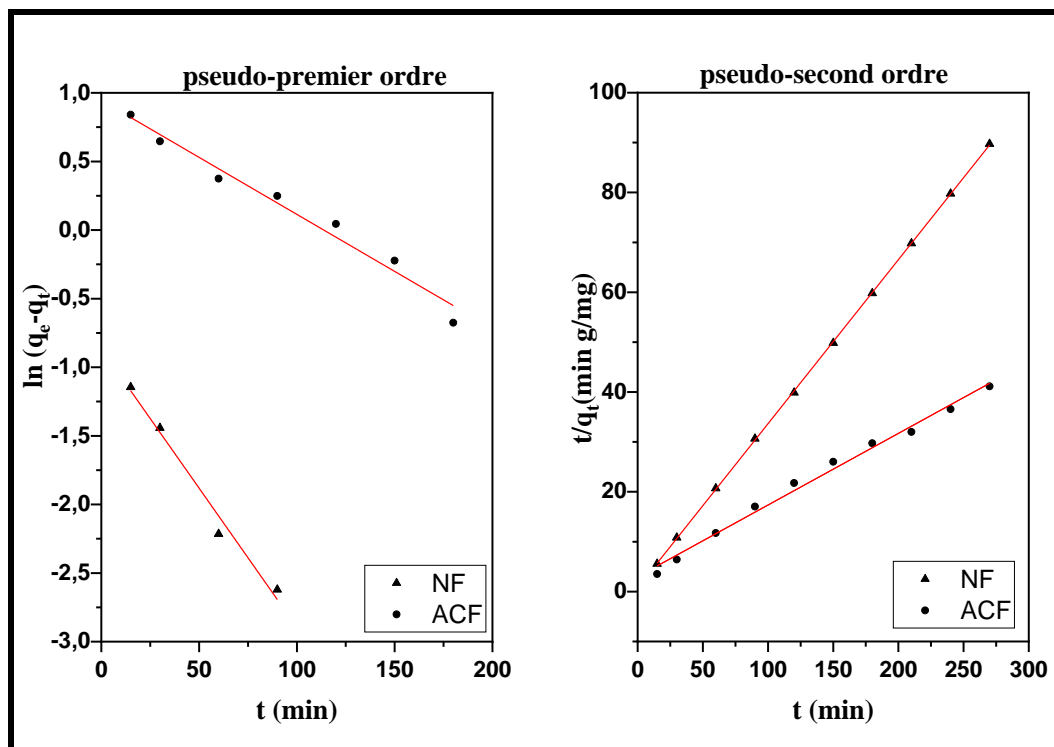


Figure V.27. Modèles cinétiques pour l'adsorption du phénol sur NF et ACF.

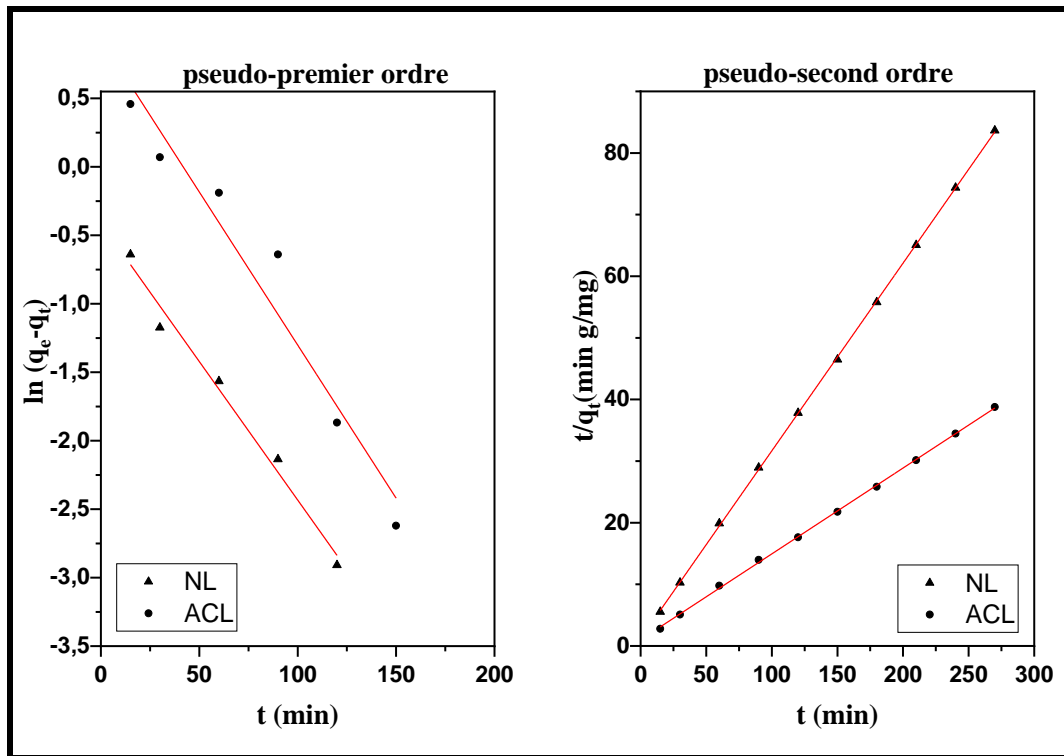


Figure V.28. Modèles cinétiques pour l'adsorption du phénol sur NL et ACL

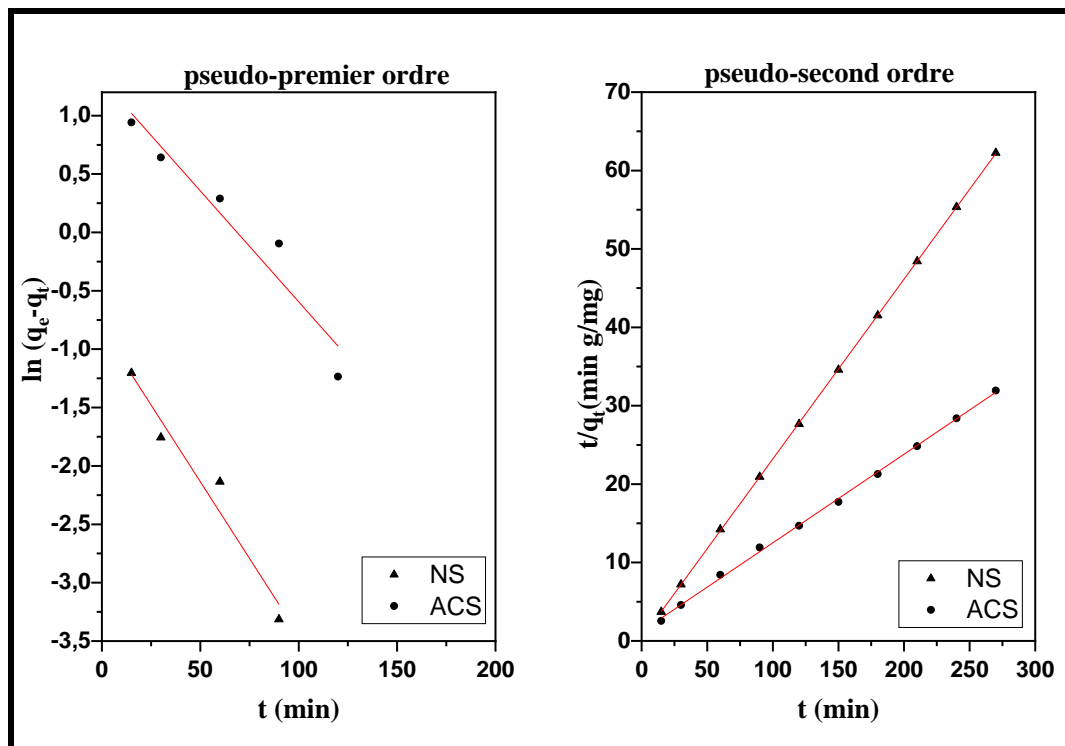


Figure V.29. Modèles cinétiques pour l'adsorption du phénol sur NS et ACS.

Ces résultats ont également illustré que le processus d'adsorption incluait le mécanisme de chimisorption [187]. De plus, la capacité de sorption est proportionnelle au nombre de sites actifs disponibles sur l'adsorbant [211]. Auparavant, l'adsorption du phénol à partir d'une solution aqueuse présentait également une tendance similaire étudiée par Dehmani et al. en 2020 ainsi que Fu et al. et Sun et al. en 2019.

Tableau V.4. Paramètres cinétiques d'élimination du phénol par différents adsorbants.

Samples	Experimental	Pseudo first order			Pseudo second order		
	$q_{e.exp}$ (mg/g)	$q_{e.cal}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e.cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
NF	3.009	0.420	0.0203	0.9826	3.057	0.117	0.9997
ACF	6.564	2.574	0.0083	0.9742	6.671	0.0089	0.9879
NL	3.163	0.664	0.0202	0.9845	3.283	0.0765	0.9999
ACL	6.781	2.547	0.0224	0.9512	7.179	0.0191	0.9996
NS	4.336	0.440	0.0263	0.9554	4.363	0.173	0.9999
ACS	8.455	3.689	0.019	0.9512	8.850	0.0105	0.9990

V.5. Étude de diffusion

Habituellement, le processus d'adsorption de liquide sur des adsorbants solides comprend quatre étapes consécutives : (i) la diffusion en vrac, où le soluté est transporté de la solution en vrac vers le film liquide entourant l'adsorbant solide ; (ii) la diffusion externe, où la diffusion du soluté a lieu à travers le film liquide de surface entourant les particules solides ; (iii) diffusion à l'intérieur des particules adsorbantes ; (iv) fixation du soluté sur les sites actifs de l'adsorbant. Le fait le plus intéressant est que le taux global d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente. La première et la dernière étape sont généralement rapides par rapport aux deuxièmes et troisièmes étapes. Ainsi, les équations cinétiques du pseudo premier et du pseudo deuxième ordre ne peuvent pas décrire l'ensemble du processus d'adsorption. Afin de comprendre les caractéristiques plus détaillées du processus d'adsorption, les modèles de diffusion dans le film liquide et intraparticulaire ont été appliqués pour déterminer l'étape limitante du processus d'adsorption [215,216].

Modèle de la diffusion dans le film liquide : en 2007, *Bhattacharyya* et *Cupta* ont proposé le modèle suivant [210]:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fd} t + C \quad (\text{V-13})$$

- k_{fd} : constante de vitesse de la diffusion dans le film liquide (min^{-1}).
- C : constante : plus la valeur de C est petite, plus la diffusion extra-granulaire gouverne le processus d'adsorption. Dans le cas où C est nulle, la diffusion extra-granulaire est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption [12].

Modèle de la diffusion intra-particule : ce modèle est représenté par l'équation suivante [95,210] :

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (\text{V-14})$$

- k_{id} : constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ($\text{mg/g min}^{0.5}$)
- C : est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite. Dans le cas où la valeur de C est nulle, la diffusion intra-granulaire est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra-granulaire et la diffusion extra-granulaire contribuent simultanément au contrôle de la cinétique. La contribution de la diffusion extra-granulaire augmente proportionnellement à la valeur de C [12].

Les Figures V.30, V.31 et V.32 représente les courbes des modèles de diffusion dans le film liquide (LFD) et de diffusion intraparticulaire (IPD). Les paramètres calculés sont présentés dans le tableau V.5. Les figures montrent que ni le graphe (IPD) ni le graphe (LFD) ne passe par l'origine, ce qui indique que le processus d'adsorption n'est pas uniquement contrôlé par la diffusion intraparticulaire ou diffusion dans le film liquide et ce pour tous les adsorbants [217].

Il est clair que tous les graphes (IPD) révèlent deux phases linéaires, indiquant que l'adsorption du phénol s'est produite en deux étapes. La partie linéaire initiale représente l'adsorption sur la surface externe (c'est-à-dire la diffusion dans le film liquide) et la deuxième étape est l'étape d'adsorption progressive où la diffusion intra-particule se produit [105,218]. De plus, les grandes valeurs de l'épaisseur C calculées à partir du modèle IPD indiquent la participation de la couche limite dans le processus d'adsorption [219].

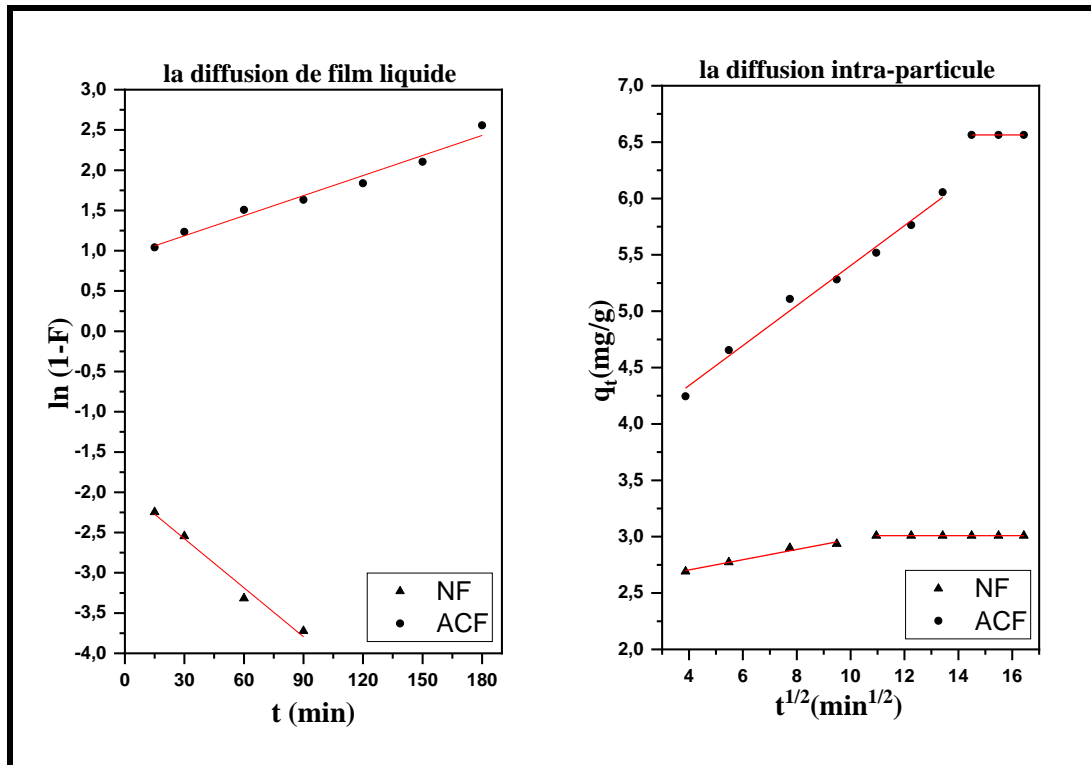


Figure V.30. Modèles de diffusion d'adsorption du phénol sur NF et ACF.

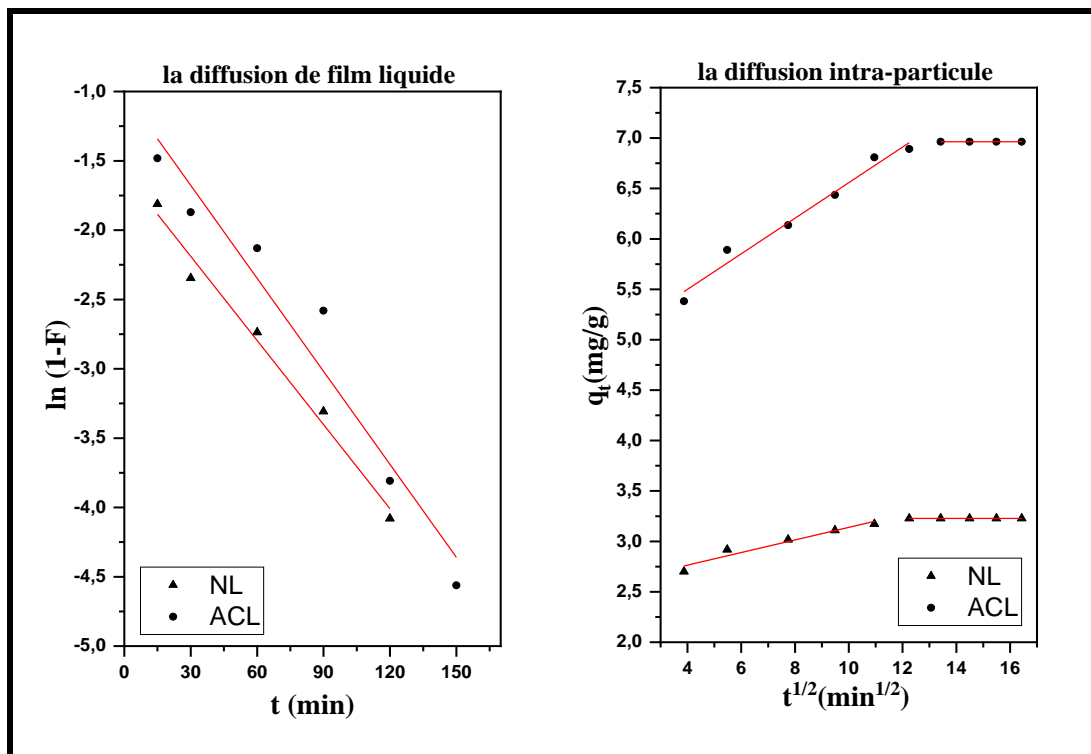


Figure V.31. Modèles de diffusion d'adsorption du phénol sur NL et ACL.

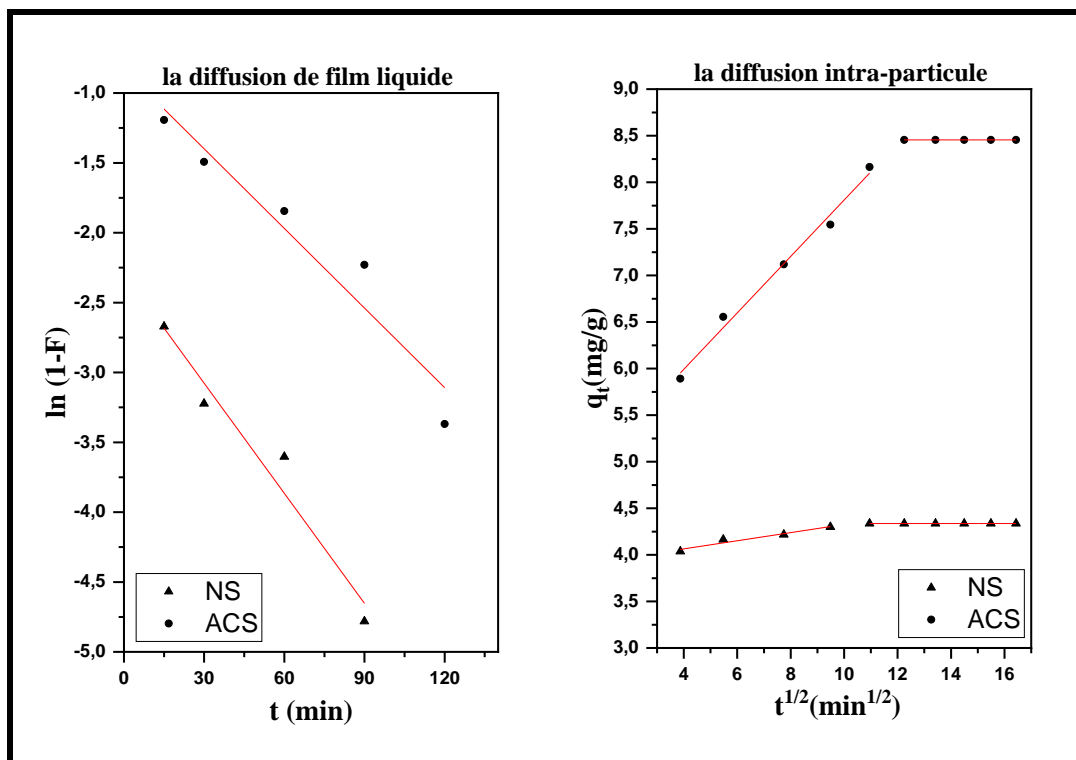


Figure V.32. Modèles de diffusion d'adsorption du phénol sur NS et ACS.

Les valeurs de régression ($R^2 = 0.9826, 0.9845, 0.9512, 0.9554$) obtenues à partir du modèle LFD étaient supérieures à celles obtenues à partir du modèle IPD ($R^2 = 0.8194, 0.8443, 0.8972, 0,786$ pour NF, NL, ACL, et NS, respectivement). Ainsi, on peut conclure que l'étape limitante de la vitesse du phénol dans les adsorbants mentionnés était principalement contrôlée par la diffusion dans le film liquide et suivie par la diffusion interne (intraparticulaire) ou par d'autres processus [220].

L'effet de la diffusion intraparticulaire sur le processus d'adsorption pour l'ACF était très important et ceci est confirmé par la valeur de $R^2 = 0.9786$ qui est très proche de $R^2 = 0.9742$ calculée à partir du modèle LFD. Grâce à ce qui précède, les deux modèles ensemble ou un autre modèle de diffusion peuvent être impliqués dans la détermination de l'étape déterminante de vitesse.

ACS avait un R^2 (0.8987 du modèle IPD et 0.9322 du modèle LFD) qui indiquent que le processus d'adsorption est contrôlé par un autre modèle de diffusion sans ignorer une infime implication de LFD dans le processus [215].

Tableau V.5. Paramètres de diffusion de l'adsorption du phénol sur les adsorbants.

Adsorbants	Liquid film diffusion			Intraparticle diffusion		
	K_{fd} (min^{-1})	C	R^2	K_{id} ($\text{mg/g min}^{0.5}$)	C_1	R^2
NF	0.0203	-1.9683	0.9826	0.0245	2.6665	0.8194
ACF	0.0083	0.9362	0.9742	0.1909	3.5391	0.9786
NL	0.0202	-1.5819	0.9845	0.0384	2.684	0.8443
ACL	0.0224	-1,0059	0.9512	0.125	5.169	0.8972
NS	0.0263	-2,2889	0,9554	0,0215	4,0384	0,786
ACS	0,019	-0,8293	0,9322	0,2095	5,4584	0,8987

V.6. Analyse thermodynamique

L'étude thermodynamiques d'adsorption est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur le processus l'adsorption. Ainsi, les essais d'adsorption du phénol sur les six adsorbants ont été réalisés à différentes températures (25, 35, 45, 55 et 65 °C). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles définies dans les expériences à l'équilibre où la concentration initiale était de 50 mg/L et le temps de contact était de 120 min.

La nature de l'adsorption du phénol sur les adsorbants préparés a été prédite en estimant les paramètres thermodynamiques (ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0) en utilisant les équations suivantes [105,113]:

$$\Delta G^0 \text{ (KJ/mole)} = - RT \ln K_c = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{V-15})$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{V-16})$$

Où, K_c est la constante d'équilibre et calculée par la relation suivante :

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad (\text{V-17})$$

C_a (mg/g) et C_e (mg/L) sont les concentrations d'équilibre du soluté sur l'adsorbant et dans le solution, respectivement.

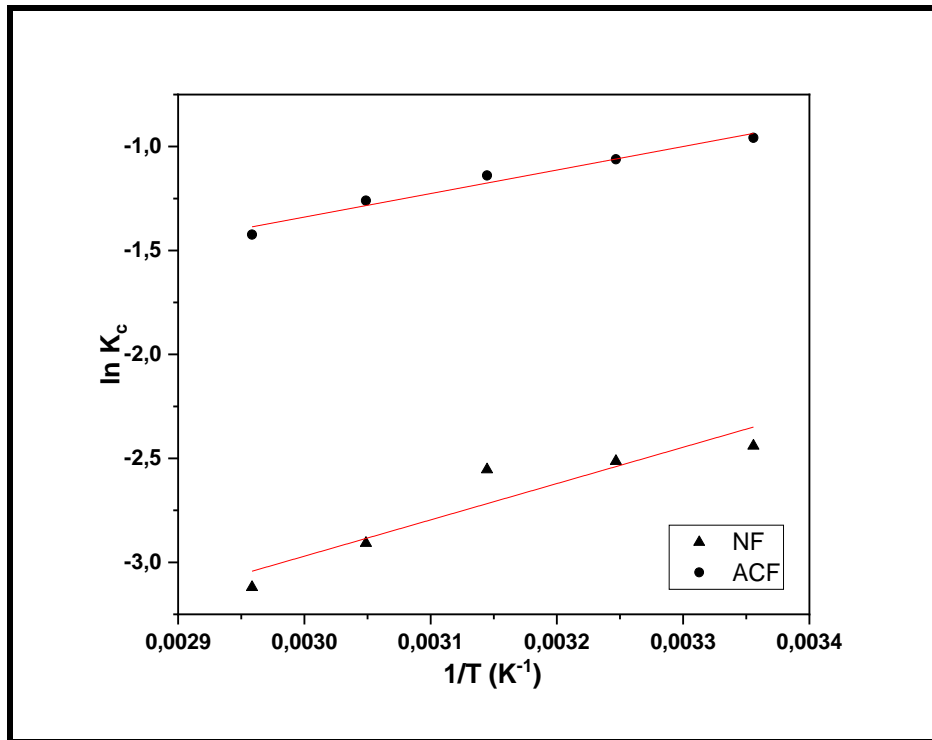


Figure V.33. Variation de $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du phénol sur NF et ACF

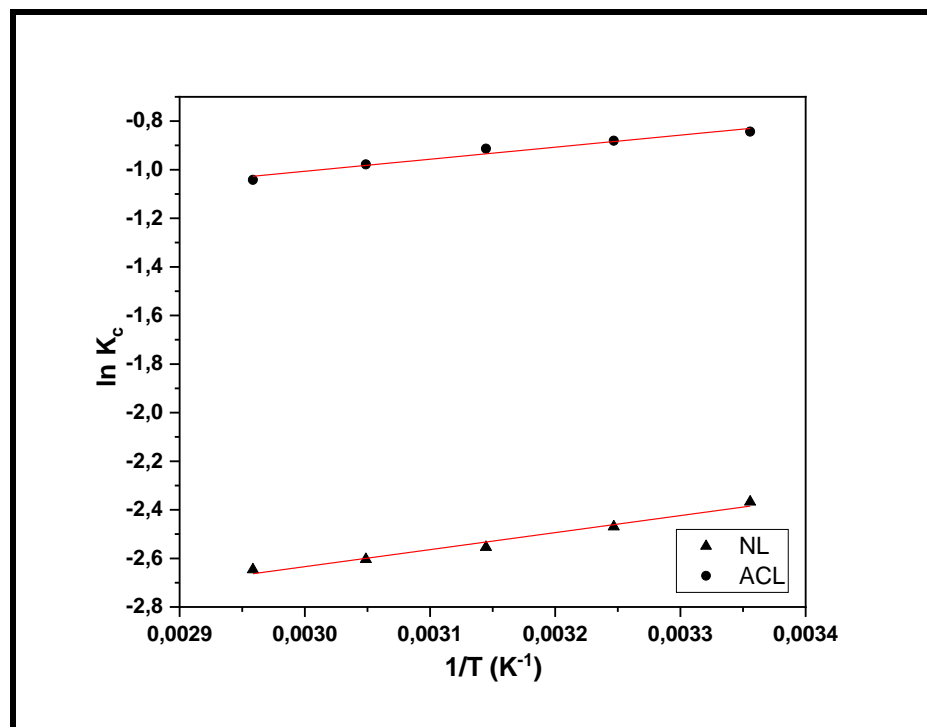


Figure V.34. Variation de $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du phénol sur NL et ACL.

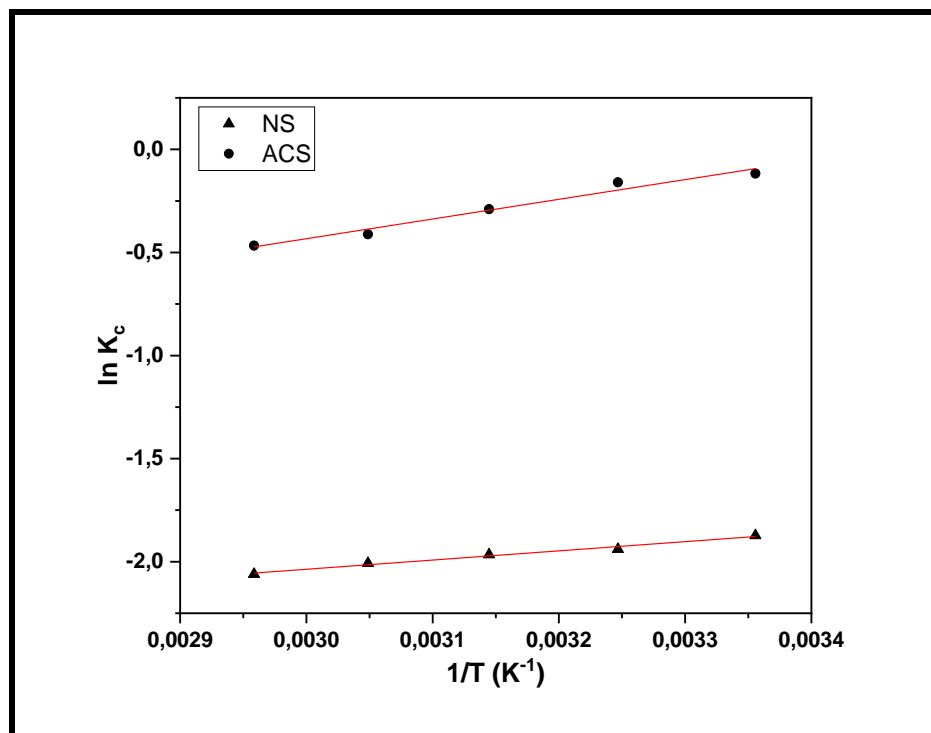


Figure V.35. Variation de $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du phénol sur NS et ACS.

ΔH^0 et ΔS^0 ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln K^0 = f(1/T)$ (Figures 33,34 et 35) et les valeurs ΔG^0 ont été calculées à partir de l'équation V.15. Ces paramètres sont rapportés dans le tableau V.6. Les valeurs positives ΔG^0 ont confirmé que l'adsorption du phénol sur tous les adsorbants n'était pas spontanée [221].

De plus, l'augmentation de la température de 25 °C à 65 °C a entraîné une augmentation des valeurs ΔG^0 , ainsi l'adsorption n'était pas favorable à des températures élevées. Cela a été mis en évidence par des valeurs négatives de ΔH^0 , ce qui a confirmé la nature exothermique de l'adsorption sur les sorbants et soutenu par la diminution des valeurs de taux d'adsorption du phénol, avec l'augmentation de la température. Toutes les valeurs de ΔH^0 étaient inférieures à 40 kJ/mole, ce qui a suivi un comportement de physisorption [216]. Les valeurs négatives de ΔS^0 ont démontré une diminution du caractère aléatoire à l'interface adsorbant-phénol au cours du processus d'adsorption [220]. Des résultats similaires ont été trouvés en 2020 par Yadav et al., ayant travaillé sur l'adsorption du phénol sur du charbon actif magnétique synthétisé à partir de déchets de chou-fleur.

Tableau V.6. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du phénol sur les adsorbants préparés

Températures (K)	NF			ACF		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	6.044			2.374		
308	6.437			2.718		
318	6.752	-14.519	-0.068	3.012	-9.406	-0.039
328	7.928			3.437		
338	8.767			4.000		
<hr/>						
Températures (K)	NL			ACL		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	5.865			2.089		
308	6.324			2.255		
318	6.752	-5.825	-0.0394	2.415	-4.124	-0.0207
328	7.101			2.668		
338	7.436			2.928		
<hr/>						
Températures (K)	NS			ACS		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	4.640			0,291		
308	4.967			0,408		
318	5.198	-3.713	-0.028	0,767	-7.945	-0.027
328	5.474			1,122		
338	5.790			1,311		

V.7. Mécanisme d'adsorption du phénol

Les affinités de l'adsorbant envers le phénol peuvent être déterminées à partir de la teneur en groupes fonctionnels de surface et des effets du pH de la solution. On sait également qu'il existe trois hypothèses pour interpréter l'absorption du phénol sur les adsorbants : le complexe donneur-accepteur d'électrons (adsorption chimique), les interactions de dispersion π - π (adsorption physique) et les effets du solvant (l'hydrogène-formation de liaisons) [201,223].

La formation d'un complexe donneur d'électrons-accepteur apparaît principalement lorsque le phénol est ionisé dans les conditions expérimentales utilisées [224]. Dans cette réaction, le donneur et l'accepteur sont respectivement les groupes oxygène de surface de

l'adsorbant et les cycles aromatiques du phénol [223,203]. Selon l'étude thermodynamique, l'adsorption du phénol sur ces adsorbants était principalement physique, ce qui élimine la prise en compte de ce mécanisme comme force majeure. Comme le montre l'étude du pH, le degré d'adsorption du phénol par ionisation sur les matériaux est plus faible à $\text{pH} < \text{phénol pK}_a$ et la forme moléculaire du phénol entraîne une augmentation de son adsorption. Ainsi, la dispersion $\pi - \pi$ dérive des interactions entre les électrons π dans les cycles aromatiques des molécules de phénols et les électrons π délocalisés dans les couches de graphite sont dominants [224].

Sur la base des analyses mentionnées ci-dessus, ce mécanisme pourrait être considéré comme une force principale et cela a été prouvé par une analyse thermodynamique (adsorption physique). Les effets du solvant se produisent lorsque certains sites actifs sont occupés par des molécules d'eau plutôt que par des molécules de phénol. Ce phénomène se produit en surface des groupements oxygène par une liaison hydrogène qui peut boucher une partie des pores. Il est probable que l'une des raisons de la différence entre la capacité d'adsorption maximale expérimentale (q_e) et la capacité d'adsorption monocouche (q_m) [223]. On peut conclure que l'adsorption du phénol sur les adsorbants était principalement physique ($\pi - \pi$ dispersion) avec possibilité d'adsorption chimique (complexe donneur-accepteur d'électrons), sans ignorer les effets de l'eau dans la réduction du taux d'absorption.

Les résultats obtenus relatifs à l'adsorption de phénol sur les adsorbants NF, ACF, NL et ACL sont publiés sous forme d'articles dans le journal *Desalination and water treatment* (voir annexe 07 et annexe 08).

Conclusion générale

Le sujet de cette thèse présente un double aspect, d'une part celui de la chimie des matériaux pour la synthèse et la caractérisation des adsorbants et d'autre part celui de la protection de l'environnement notamment les milieux aqueux par le processus d'adsorption et la réduction des déchets en les valorisant.

Suivant cette démarche, nous avons tout d'abord récolté les sous-produits du palmier dattier, variété Ghars de la région de région de Ouargla. Ces sous-produits notamment fibres, feuilles et noyaux constituent trois déchets agricoles largement disponibles dans la région d'étude. Ils ont été utilisés comme précurseur pour préparer des biosorbants et des charbons activés. La production de charbons actifs a été réalisée par activation chimique des précurseurs par l'acide phosphorique suivie d'une calcination. La capacité d'absorption des sorbants pour le phénol a été également estimée dans l'eau à des faibles concentrations.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés en utilisant diverses méthodes d'analyse (Analyse par méthode de BET DRX, IRTF et MEB couplées à EDS). L'influence d'activation chimique par l'acide phosphorique et calcination sur les matériaux bruts ont été confirmées par les mesures texturales (BET). En effet, les biosorbants ont donné des surfaces spécifiques très faibles pour NF ($S_{BET}=1.108 \text{ m}^2/\text{g}$), NL ($1.731 \text{ m}^2/\text{g}$) et NS ($6.143 \text{ m}^2/\text{g}$), et plus importantes pour ACF ($269.543 \text{ m}^2/\text{g}$), ACL ($306.338 \text{ m}^2/\text{g}$) et ACS (m^2/g). Cette augmentation des surfaces est dû au fait qu'il y a plus de pores contenus dans les charbons activés par rapport à les échantillons bruts et cela a été observé par de la méthode de MEB.

Les résultats de BET aussi ont montré que le ACS a présenté les meilleures valeurs pour le volume des pores ($0.225 \text{ cm}^3/\text{g}$), la surface des micropores ($253.511 \text{ m}^2/\text{g}$) et le volume des micropores ($0.125 \text{ cm}^3/\text{g}$). De plus, les valeurs du diamètre moyen des pores indiquent que tous les adsorbants préparés sont caractérisés comme mésoporeux.

En revanche, la structure chimique des échantillons analysées par spectroscopie FTIR ont révélé que les surfaces des adsorbants contiennent principalement des groupes hydroxyle et carbonyle, et a également illustré une disparition pour la partie inorganique après l'activation chimique. La DRX a donné une indication confirmant la présence de deux région cristalline et amorphe pour tout adsorbants.

L'étude de l'adsorption de phénol sur les adsorbants préparés nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en phénol, le temps de contact, et la température. L'ensemble des résultats ont enregistrés des capacités d'adsorption maximales à pH 6,0.

L'un des résultats les plus importants obtenus lors l'étude l'effet de la concentration initiale, et la tendance différente qui a été observée pour l'ACF, qui montre une croissance du pourcentage d'élimination avec l'augmentation de la concentration de phénol contrairement aux autres adsorbants, le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol.

L'élimination de phénol la plus élevée était de 95,1 %, et elle a été observée sur l'ACS à (pH : 6,0, concentration de phénol : 50 mg/L, dose d'adsorbant : 0,3 g/L, température :25 °C et temps de contact : 2 h), tandis que la capacité d'adsorption la plus élevée est de 9,973 mg/g obtenue expérimentalement dans des conditions de (pH :6,0, concentration de phénol : 70 mg/L, dose d'adsorbant : 0,1 g/L, température :25 °C et temps de contact :2 h).

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich est parfaitement adapté aux données expérimentales pour décrire l'adsorption du phénol sur NF, ACF et NS, alors que le modèle Temkin explique mieux l'adsorption sur NL et ACL et le modèle de Langmuir convient bien l'adsorption sur ACS.

Concernant l'étude cinétique, les résultats obtenus sont parfaitement décrits par le modèle cinétique du deuxième ordre pour tous adsorbants.

L'étude thermodynamique indique que le processus de sorption de phénol sur les six sorbants est non-spontané et exothermique ($\Delta G^\circ > 0$ et $\Delta H^\circ < 0$), et ce dernier a été confirmé par la diminution de taux d'élimination lors l'élévation de température de 25 à 65 °C. En revanche, les valeurs négatives de l'entropie standard ($\Delta S^\circ < 0$) sont signes d'une diminution du caractère aléatoire à l'interface adsorbant-phénol au cours du processus d'adsorption.

En fin, on peut dire d'une part, que cette étude démontre l'efficacité des matériaux élaborés vis-à-vis du polluant modèle, en tant qu'adsorbants moins coûteux pour le traitement économique des effluents. D'autre part, elle ouvre certains nombres de perspectives relatives à la recherche et développer des matériaux applicables au traitement des eaux usées soit industriels ou domestiques. Pour une éventuelle amélioration et continuité de cette étude, nous recommandons ce qui suit :

- ✓ L'utilisation de ces adsorbants pour traiter d'autres polluants (organiques et inorganiques).
- ✓ Augmentation la concentration de phénol jusqu'à des valeurs supérieures à 70 mg/L, afin de définir les capacités maximales de sorption.

- ✓ Tester l'efficacité ces matériaux dans un milieu réel où l'effet des interactions entre les molécules existe.
- ✓ Étudier la possibilité de régénération de ces adsorbants
- ✓ Préparer d'autres adsorbants en utilisant d'autres agents d'activation (acide, base ou sels) ou par activation physique à des températures élevées sous un courant de la CO₂ et N₂.

Références bibliographiques

- [1] Lladó Valero, J. (2016). Adsorption of organic and emerging pollutants on carbon materials in aqueous media: environmental implications (Thèse de doctorat, Political University of Catalonia).
- [2] Pirzadeh, K., & Ghoreyshi, A. A. (2014). Phenol removal from aqueous phase by adsorption on activated carbon prepared from paper mill sludge. *Desalination and water treatment*, 52(34-36), 6505-6518.
- [3] Rahdar, S., Ahamadabadi, M., Khaksefidi, R., Saeidi, M., Narooie, M. R., Salimi, A., & Baneshi, M. M. (2017). Evaluation of phenol removal from aqueous solution by banana leaf ash. *Journal of Global Pharma Technology*, 9(3), 20-28.
- [4] Pavithra, K. G., Sundarajan, P., Arun, J., Brindhadevi, K., Le, Q. H., & Pugazhendhi, A. (2023). A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook. *Environmental Research*, 117005.
- [5] Issabayeva, G., Hang, S. Y., Wong, M. C., & Aroua, M. K. (2018). A review on the adsorption of phenols from wastewater onto diverse groups of adsorbents. *Reviews in chemical engineering*, 34(6), 855-873.
- [6] Foroutan, R., Peighamardoust, S. J., Mohammadi, R., Peighamardoust, S. H., & Ramavandi, B. (2022). Development of new magnetic adsorbent of walnut shell ash/starch/Fe₃O₄ for effective copper ions removal: treatment of groundwater samples. *Chemosphere*, 296, 133978.
- [7] Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in colloid and interface science*, 143(1-2), 48-67.
- [8] Owa, F. W. (2014). Water pollution: sources, effects, control and management. *International Letters of Natural Sciences*, 3,1-6.
- [9] Arefin, M. A., & Mallik, A. (2018). Sources and causes of water pollution in Bangladesh: A technical overview. *Bibechana*, 15, 97-112.
- [10] Loague, K., & Corwin, D. L. (2006). Point and nonpoint source pollution. *Encyclopedia of hydrological sciences*.1-13.
- [11] Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M., & Ledin, A. (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban water*, 4(1), 85-104.

- [12] Chaouch, N. (2014). Utilisation des sous -produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées (Thèse de doctorat, Université de Batna).
- [13] De Gisi, S., & Notarnicola, M. (2017). Industrial wastewater treatment. In *Encyclopedia of sustainable technologies* (pp. 23-42). Elsevier.
- [14] EPA SITE. (<https://www.epa.gov/sourcewaterprotection/urbanization-and-storm-water-runoff>)
- [15] Mukherjee, S., Chakraborty, S., Sur, S., Ahmad, M. I., & Guin, A. (2015). Urban waste water: Treatment & re-use: A theoretical perspective. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2, 1255-1259.
- [16] Adu, J. T., & Kumarasamy, M. V. (2018). Assessing non-point source pollution models: a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(5),1913-1922.
- [17] Kamarudzaman, A. N., Feng, V. K., Aziz, R. A., & Ab Jalil, M. F. (2011). Study of point and non point sources pollution –A case study of Timah Tasoh Lake in Perlis, Malaysia. In *International Conference on Environmental and Computer Science*,19, 84-88.
- [18] Jamwal, P., Mittal, A. K., & Mouchel, J. M. (2011). Point and non-point microbial source pollution: A case study of Delhi. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts a/b/c*, 36(12), 490 - 499.
- [19] Mohajan, H. (2018). Acid rain is a local environment pollution but global concern. *Open Science Journal of Analytical Chemistry*, 3, 47-55.
- [20] Burns, D. A., Aherne, J., Gay, D. A., & Lehmann, C. (2016). Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances. *Atmospheric Environment*, 146, 1-4.
- [21] Wiens, J. H. (1980). Agricultural runoff and water pollution. *Canadian Water Resources Journal*, 5(3), 78-89.
- [22] Wato, T., Amare, M. (2020). The agricultural water pollution and its minimization strategies—A review. *Journal of Resources Development and Management*, 64, 10-22.
- [23] Ghangrekar, M. M., & Chatterjee, P. (2018). Water pollutants classification and its effects on environment. In *Carbon nanotubes for clean water*, 11-26. Springer
- [24] World Health Organisation, Microbial aspects n.d. (no date). https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_7.pdf

- [25] Srivastav, A. L., & Ranjan, M. (2020). Inorganic water pollutants. In *Inorganic pollutants in water* (pp. 1-15). Elsevier.
- [26] Ahamed, M. I., & Lichtfouse, E. (2021). *Water pollution and remediation: organic pollutants* (Vol. 54). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
- [27] Summers, J. K. (Ed.). (2020). *Water Quality Parameters*. In *Water Quality: Science, Assessments and Policy*. (pp. 1-15). Intech Open.
- [28] Mccaffrey, S. *Water Quality Parameters & Indicators. Namoi Catchment Management Authority, New South Wales (Australia)*. 1 -6
https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/MCCAFFREY%20ny%20Water%20Quality%20Parameters%20&%20Indicators.pdf
- [29] De Villers, J., Squilbin, M., & Yourassowsky, C. (2005). *Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface : cadre général*, Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement. Bruxelles (Belgique).
https://document.environnement.brussels/opac_css/electfile/Eau%20#:~:text=L'appri%C3%A9ciation%20de%20la%20qualit%C3%A9,bonne%20qualit%C3%A9%20de%20l'eau.
- [30] *The Clean Water Team Guidance Compendium for Watershed Monitoring and Assessment* (2010). State Water Resources Control Board. California, United States.
https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/310.pdf
- [31] United Nations Environment Programme (UNEP) & Mediterranean Action Plan (MAP), 2011. *Development Of Performance Indicators For The Operation And Maintenance Of Wastewater Treatment Plants And Wastewater Reuse*. Athens (Greece),
https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/6623/11wg357_inf9_eng.pdf?sequence=1
- [32] Akcin, G., Alp, Ö., Gulyas, H., & B. Büst, *Lesson A1 Characteristic, Analytic and Sampling of Wastewater. Efficient Management of Wastewater* (project funded by the european union). https://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/wbt/emwater/documents/lesson_a1.pdf
- [33] Von Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal: Biological Wastewater Treatment Series (Volume 1)* IWA, Federal University of Minas Gerais, Brazil. 60.
<http://iwaponline.com/ebooks/book-pdf/1075/wio9781780402086.pdf>

- [34] Tiemann, M. (2013). Fluoride in Drinking Water: A Review of Fluoridation and Regulatory Issues. Congressional Research Service. <https://sgp.fas.org/crs/misc/RL33280.pdf>
- [35] Chubaka, C. E., Whiley, H., Edwards, J. W., & Ross, K. E. (2018). Lead, zinc, copper, and cadmium content of water from South Australian rainwater tanks. *International journal of environmental research and public health*, 15(7), 1551.
- [36] WHO. (2011). Hardness in Drinking Water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality. https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/hardness-bd.pdf?sfvrsn=a13853a9_4
- [37] Bozorg-Haddad, O., Delpasand, M., & Loáiciga, H. A. (2021). Water quality, hygiene, and health. In *Economical, political, and social issues in water resources* (pp. 217-257). Elsevier.
- [38] Jain, S. K., Singh, V. P. (2003). Water Quality Modeling. In *Developments in Water Science: Water Resources Systems Planning and Management* (pp.743–786). Elsevier.
- [39] Wasewar, K. L., Singh, S., & Kansal, S. K. (2020). Process intensification of treatment of inorganic water pollutants. In *Inorganic pollutants in water* (pp. 245-271). Elsevier.
- [40] R. K. Gautam, S. K. Sharma, S. Mahiya, M. C. Chattopadhyaya, (2014). Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. In *Heavy Metals In Water* (pp.1–24). Royal Society of Chemistry Journals.
- [41] Sidana, N., Kaur, H., & Devi, P. (2020). Organic linkers for colorimetric detection of inorganic water pollutants. In *Inorganic Pollutants in Water* (pp. 135-152). Elsevier.
- [42] Tsang, D. C., Iris, K. M., & Xiong, X. (2019). Novel application of biochar in stormwater harvesting. In *Biochar from biomass and waste* (pp. 319-347). Elsevier.
- [43] Borah, P., Kumar, M., & Devi, P. (2020). Types of inorganic pollutants: metals/metalloids, acids, and organic forms. In *Inorganic pollutants in water* (pp. 17-31). Elsevier.
- [44] Mandal, S., Kunhikrishnan, A., Bolan, N. S., Wijesekara, H., & Naidu, R. (2016). Application of biochar produced from biowaste materials for environmental protection and sustainable agriculture production. In *Environmental Materials and Waste* (pp. 73–89). Academic Press.
- [45] Posudin, Y. (2014). Radioactive Pollution. In *Methods of Measuring Environmental Parameters* (pp.380–384). Wiley

- [46] Ashbolt, N. J., Grabow, W. O. K., & Snozzi, M. (2001). Indicators of microbial water quality. In *Water quality - guidelines, standards and health. Assessment of risk and risk management for water-related infectious disease* (pp289-316). IWA Publishing
- [47] Praveen, P. K., Ganguly, S., Kumar, K., & Kumari, K. (2016). Water pollution and its hazardous effects to human health: A review on safety measures for adoption. *International Journal of Science, Environment and Technology*, 5(3), 1559-1563.
- [48] Some, S., Mondal, R., Mitra, D., Jain, D., Verma, D., & Das, S. (2021) Microbial pollution of water with special reference to coliform bacteria and their nexus with environment. *Energy Nexus*, 1, 100008.
- [49] Simon-Oke, I. A., Afolabi, O. J., & Obimakinde, E. T. (2020). Parasitic contamination of water sources in Akure, Ondo State, Nigeria. *The Journal of Basic and Applied Zoology*, 81, 1-8.
- [50] World Health Organization & International Programme on Chemical Safety. (1994). *Phenol: health and safety guide*. World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/39958>
- [51] Central Pollution Control Board. (2016). *phenols & phenolic compounds*, (ministry of environment, forests & climate change). delhi.
https://cpcb.nic.in/uploads/News_Letter_Phenols_Phenolic_Compounds_2017.pdf
- [52] Anku, W. W., Mamo, M. A., & Govender, P. P. (2017). Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic compounds - natural sources, importance and applications*, 419-443.
- [53] Lochab, B., Shukla, S., & Varma, I. K. (2014). Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers. *RSC advances*, 4(42), 21712-21752.
- [54] World Health Organization. *coal tar creosote*. Concise International Chemical Assessment Document 62. Geneva, 2004.
<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42943/9241530626.pdf>
- [55] Bruce, R. M., Santodonato, J., & Neal, M. W. (1987). Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 3(4), 535-568.
- [56] Hussain, A., Dubey, S. K., & Kumar, V. (2015). Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater. *Water Resources and industry*, 11, 81-90.

[57] Fini, E. H., Ayat, S., & Pahlavan, F. (2022) Phenolic Compounds in the Built Environment In Phenolic Compounds -Chemistry, Synthesis, Diversity, Non-Conventional Industrial, Pharmaceutical and Therapeutic Applications (pp1-17).

[58] Barrico, M. L., Nabais, C., Martins, M. J., & Freitas, H. (2006). Sources of phenolic compounds in two catchments of southern Portugal—Effect of season, land use and soil type. *Chemosphere*, 65(3), 482-488.

[59] Kurata, Y., Ono, Y., & Ono, Y. (2008). Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. *Journal of material cycles and waste management*, 10, 144-152.

[60] Abouri, M., Taleb, A., Souabi, S., & Pala, A. Y. Ş. E. G. Ü. L. (2016). Removal of phenol and colour of leachate of municipal solid waste by physico-chemical treatment using a liquid waste as a coagulant. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7, 4290-4298.

[61] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2008). Toxicological Profile for Phenol. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. <https://deq.mt.gov/files/Land/hazwaste/documents/phenols.pdf>

[62] التكاوي، ط. ق. ، قصير، و. ع. ، الداودي، أ. ج. ن. (٢٠١٣). فصل وتشخيص بعض المركبات الفينولية من المستخلص الايثانولي الخام للقشرة والخشب العصارى والقلبي لأشجار السبج *L. azedarach* النامية في الموصل. مجلة التقني، المجلد ال سادس والعشرون، العدد الاول

[63] Gami, A. A., Shukor, M., Khalil, K. A., Dahalan, F. A., Khalid, A., & Ahmad, S. A. (2014). Phenol and its toxicity. *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology*, 2(1), 11-23.

[64] Babich, H., & Davis, D. L. (1981). Phenol: A review of environmental and health risks. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1(1), 90–109.

[65] U.S. Environmental Protection Agency. (updated in January 2000). Integrated Risk Information System (IRIS) on Phenol. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/phenol.pdf>

[66] Public england health. (February 2016). Phenol Toxicological Overview. Compendium of Chemical Hazards: Phenol. PHE publications gateway number: 2014790

https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/500822/Phenol_PHE_TO_120216.pdf

- [67] Feng, D. (2019). Traitements d'effluents complexes et de polluants émergents par couplage d'un procédé d'OVH et d'un procédé biologique (thèse de doctorat, Ecole centrale de Marseille).
- [68] Priac, A., Morin-Crini, N., Druart, C., Gavaille, S., Bradu, C., Lagarrigue, C., Torri, G., Winterton, P. and Crini, G., (2017). Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: a review of options for their elimination. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3749-S3773.
- [69] Saputera, W. H., Putrie, A. S., Esmailpour, A. A., Sasongko, D., Suendo, V., & Mukti, R. R. (2021). Technology advances in phenol removals: Current progress and future perspectives. *Catalysts*, 11(8), 998.
- [70] Mohammadi, S., Kargari, A., Sanaeepur, H., Abbassian, K., Najafi, A., & Mofarrah, E. (2015). Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*, 53(8), 2215-2234.
- [71] Zaviska, F. (2011). Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. (thèse de doctorat, Université du Québec).
- [72] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.
- [73] Ehtash, M. (2011). Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants (thèse de doctorat, National Institute of Applied Sciences of Rouen).
- [74] Camargo-Perea, A. L., Rubio-Clemente, A., & Peñuela, G. A. (2020). Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water. *Water*, 12(4), 1068.
- [75] Zhou, H., & Smith, D. W. (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28(S1), 49-66.
- [76] G.R. Rapaumbya Akaye. (1994). Mise au point d'un procédé de dépollution d'effluent industriel aqueux contenant des traces de cations métalliques par membrane liquide émulsionnée (thèse de doctorat, université de Paris 6).
- [77] Béchiri, O., Abbessi, M., Samar, M. E., & Belghiche, R. (2007). Extraction du complexe $(\alpha\text{P}2\text{W}17\text{O}61\text{Fe}) 7-$, par membrane liquide émulsionnée. *Afrique Science*, 3(1), 90-108.

- [78] Villegas, L. G. C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K. E., & Biswas, N. (2016). A short review of techniques for phenol removal from wastewater. *Current Pollution Reports*, 2, 157-167.
- [79] Figoli, A., Santoro, S., Galiano, F., & Basile, A. (2015). Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application. In *Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation* (pp. 19-63). Woodhead Publishing.
- [80] Curcio, E., & Drioli, E. (2005). Membrane distillation and related operations — a review. *Separation and Purification Reviews*, 34(1), 35-86.
- [81] Singh, R. (2014). Hybrid Membrane Systems – Applications and Case Studies. In *Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation* (pp.179–281). Butterworth-Heinemann.
- [82] Al-Asheh, S., Bagheri, M., & Aidan, A. (2021). Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100109.
- [83] Zhao, Y., Qiu, Y., Mamrol, N., Ren, L., Li, X., Shao, J., Yang, X. & van der Bruggen, B. (2022). Membrane bioreactors for hospital wastewater treatment: recent advancements in membranes and processes. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 1-27.
- [84] Kochkodan, V. M., Rolya, E. A., & Goncharuk, V. V. (2009). Photocatalytic membrane reactors for water treatment from organic pollutants. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 31(4), 227-237.
- [85] Yu, Q. M. W. (2012). Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène : Application au glucose, glycérol et bio-glycérol (thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT).
- [86] Jiang, Z., Li, Y., Wang, S., Cui, C., Yang, C., & Li, J. (2020). Review on mechanisms and kinetics for supercritical water oxidation processes. *Applied Sciences*, 10(14), 4937.
- [87] Gökkaya, D. S., Saglam, M., Yüksel, M., & Ballice, L. (2015). Supercritical water gasification of phenol as a model for plant biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11133-11139.
- [88] Pradeep, N. V., Anupama, S., Navya, K., Shalini, H. N., Idris, M., & Hampannavar, U. S. (2015). Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review. *Applied Water Science*, 5, 105-112.

- [89] Wepuaka, C. A., & Aloba, I. O. (2021). Review On Studies of Different Methods for The Removal of Phenol from Waste Water. *International Journal of Innovative Research and Advanced Studies* ,8(5),13-17.
- [90] Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.
- [91] Weber Jr, W. J., McGinley, P. M., & Katz, L. E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water research*,25(5), 499-528.
- [92] Lemlikchi, W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de coprécipitation (thèse de doctorat, Université de Tizi Ouzou).
- [93] Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD -OX d'élimination de polluants organiques (thèse de doctorat, Université de Toulouse).
- [94] Sancey, B. (2011). Développement de la bio -adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental (thèse de doctorat, Université de Besançon).
- [95] Chouchane, T. (2009). Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques (thèse de doctorat, Université de Annaba).
- [96] Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., & Moreno-Castilla, C. (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, 14(7), 1880-1886.
- [97] Ouakouak, A. (2017). Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux (thèse de doctorat, Université de Biskra).
- [98] Blais, J. F., Salvano, E., Hammy, F., & Mercier, G. (2002). Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(4), 265-273.
- [99] Edeline, F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux (Théorie et technologie) 4^{ème} édition, CEBEDOC. SPRI liège.

- [100] Abdelbaki, R. (2017). 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, Grenoble en cotutelle avec université de Constantine)
- [101] Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling (Vol. 10). De Gruyter
- [102] Mohamed, E. F. (2011). Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT).
- [103] Garcia-Araya, J. F., Beltran, F. J., Alvarez, P., & Masa, F. J. (2003). Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater. *Adsorption*, 9, 107-115.
- [104] Belaid, O. (2017). Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes (Thèse de doctorat, Université de Ouargla).
- [105] Gottipati, R. (2012). Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase (Thèse de doctorat, Institut national de technologie Rourkela).
- [106] Zeghache, H. (2019). Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif (Thèse de doctorat, Université de Oum El Bouaghi).
- [107] Boudia, R. (2021). Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé (Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbès).
- [108] Kecili, R., & Hussain, C. M. (2018). Mechanism of adsorption on nanomaterials. In *Nanomaterials in chromatography* (pp. 89-115). Elsevier.
- [109] Mustapha, D. (2014). Argile de Maghnia: Purification et Adsorption des Polluants (Thèse de doctorat, Université d'Oran)
- [110] Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M., & Palmisano, G. (2019). (Photo) catalyst characterization techniques: adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. In *Heterogeneous photocatalysis* (pp. 87-152). Elsevier.

- [111] Didi, A. (2019). Synthèses de composites à bases de nano particules de TiO₂ dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse (Thèse de doctorat, Université d'Oran).
- [112] Faust, S. D., & Aly, O. M. (2013). Adsorption processes for water treatment. Elsevier.
- [113] Chilev, C., Dicko, M., Langlois, P., & Lamari, F. (2022). Modelling of single gas adsorption isotherms. *Metals*, 12(10), 1698.
- [114] Çeçen, F., & AKTAS, Ö. (2011). Activated carbon for water and wastewater treatment.
- [115] Wang, L., Shi, C., Pan, L., Zhang, X., & Zou, J. J. (2020). Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. *Nanoscale*, 12(8), 4790-4815.
- [116] Gupta, V. K. (2009). Application of low cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- [117] Weitkamp, J., & Puppe, L. (Eds.). (2013). Catalysis and zeolites: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media.
- [118] Earl, D. J., & Deem, M. W. (2006). Toward a database of hypothetical zeolite structures. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(16), 5449-5454.
- [119] Bouaziz Karime, I. (2014). Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique (Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3).
- [120] Bhatnagar, A., & Minocha, A. K. (2006). Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water -A review. *Indian journal of chemical technology*, 13(3), 203-217.
- [121] Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). Chemistry of the Elements. Elsevier.
- [122] Lima, S. P. B. D., Vasconcelos, R. P. D., Paiva, O. A., Cordeiro, G. C., Chaves, M. R. D. M., Toledo Filho, R. D., & Fairbairn, E. D. M. R. (2011). Production of silica gel from residual rice husk ash. *Química Nova*, 34 (1), 71-75.
- [123] Sowa, M., Sztékler, K., Mlonka-Mędrala, A., & Mika, Ł. (2023). An Overview of Developments In Silica Gel Matrix Composite Sorbents for Adsorption Chillers with Desalination Function. *Energies*, 16(15), 5808.

- [124] Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of clay minerals and their characteristic properties. In *Clay and Clay Minerals* (15-36). Intech open
- [125] Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., & Li, A. (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment*, 746, 141094.
- [126] Naji, S. Z., & Tye, C. T. (2022). A review of the synthesis of activated carbon for bio-diesel production: Precursor, preparation, and modification. *Energy Conversion and Management: X*, 13, 100152.
- [127] Sarıci-Özdemir, Ç., & Önal, Y. (2018). Synthesis of new activated carbons produced from polymer waste. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26(7), 451-457.
- [128] Jang, E., Choi, S. W., & Lee, K. B. (2019). Effect of carbonization temperature on the physical properties and CO₂ adsorption behavior of petroleum coke-derived porous carbon. *Fuel*, 248, 85-92.
- [129] Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., & Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.*, 164, 47-54.
- [130] Yuan, Y., Chen, Z., Qin, H. L., & Han, Z. W. (2014). The new technology of preparation of activated carbon from lignite. *Applied Mechanics and Materials*, 483, 42-46.
- [131] Tsubouchi, N., Nishio, M., Shinohara, Y., Bud, J., & Mochizuki, Y. (2018). Production of activated carbon from peat by with natural soda ash and effect of nitrogen addition on the development of surface area. *Fuel processing technology*, 176, 76-84.
- [132] Gao, S., Ge, L., Rufford, T. E., & Zhu, Z. (2017). The preparation of activated carbon discs from tar pitch and coal powder for adsorption of CO₂, CH₄ and N₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 238, 19-26.
- [133] Yorgun, S., & Yıldız, D. (2015). Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 122-131.
- [134] Hazzaa, R., & Hussein, M. (2015). Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 4, 36-51.

- [135] Nayak, A., Bhushan, B., Gupta, V., & Sharma, P. (2017). Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *Journal of colloid and interface science*, 493, 228-240.
- [136] Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Bouchekima, B., Lallam, A., Modarressi, A., & Rogalski, M. (2015). Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 112-121.
- [137] Ayrat, C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif (Thèse de doctorat, Université DE Toulouse).
- [138] Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(9), 1966-2005.
- [139] Guo, S., Peng, J., Li, W., Yang, K., Zhang, L., Zhang, S., & Xia, H. (2009). Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. *Applied Surface Science*, 255(20), 8443-8449.
- [140] Turmuzi, M., Daud, W. R. W., Tasirin, S. M., Takriff, M. S., & Iyuke, S. E. (2004). Production of activated carbon from candlenut shell by CO₂ activation. *Carbon*, 42(2), 453-455.
- [141] Khalil, L. B., Girgis, B. S., & Tawfik, T. A. M. (2001). Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 76(11), 1132-1140.
- [142] Sekirifa, M. L. (2013). Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux (Thèse de doctorat, Université de Annaba).
- [143] Hernández-Montoya, V., García -Servin, J., & Bueno -López, J. I. (2012). Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. In *Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon characterization techniques and applications in the wastewater treatment* (pp19-36). Intech open

- [144] Al-Degs, Y. S., El -Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A., & Walker, G. M. (2006). Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water research*, 40(14), 2645-2658.
- [145] Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Carbon Molecular Sieves. In *Activated carbon adsorption* (pp1-42). CRC press.
- [146] Jaichuedee, J., Sinyoung, S., Suttinun, O., & Musikavong, C. (2022). Characterization of ultra-micropore powder activated carbon for use in removing regulated disinfection by-product precursors. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103049.
- [147] Lee, T., Ooi, C. H., Othman, R., & Yeoh, F. Y. (2014). Activated carbon fiberthe hybrid of carbon fiber and activated carbon. *Rev. Adv. Mater. Sci*,36(2), 118-136.
- [148] Activated Carbon and its Applications . Donau Carbon world-wide
<https://www.donau-carbon.com/getattachment/76f78828-2139-496f-9b80-6b6b9bdc6acc/aktivkohle.aspx>
- [149] Koehlert, K. (2017). Activated Carbon: Fund amentals and New Applications. *Chemical Engineering*, 124(7),1-32.
- [150] Iwanow, M., Gärtner, T., Sieber, V., & König, B. (2020). Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 16(1), 1188-1202.
- [151] El Gamal, M., Mousa, H. A., El -Naas, M. H., Zacharia, R., & Judd, S. (2018). Bio - regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 197, 345-359.
- [152] Lobato-Peralta, D. R., Duque-Brito, E., Ayala-Cortés, A., Arias, D. M., Longoria, A., Cuentas-Gallegos, A. K., Sebastian, P.J., & Okoye, P. U. (2021). Advances in activated carbor modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for e nhanced wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105626.
- [153] Benras, H., Guezoul, O., Neffar, S., & Chenchouni, H. (2023). Disclosing the determinants, drivers and predictors of bird depredation on date palm (*Phoenix dac tylifera L.*) production. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 22(4), 231-244.

- [154] Achour, H. Y., Mamar, A. S., Saadi, S. A., Bouras, N., & Khali, M. (2022). Chemical characterization of date seeds (*Phoenix dactylifera* L.) cultivated in Algeria for its application as functional ingredients. *Acta Universitatis Cibinensis, Series E: Food Technology*, 26(2), 147-156.
- [155] Leng, Y. (2013). *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. John Wiley & Sons.
- [156] Serna, F., Lagneau, J., & Carpentier, J. M. (2014). La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 1-12.
- [157] Nordine, N. (2018). *Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique* (Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbès)
- [158] Pham, H. T. (2014). *Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs* (Thèse de doctorat, Université d'Orléans).
- [159] Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of scanning electron microscopy–energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). In *Comprehensive analytical chemistry* (Vol. 75, pp. 153-168). Elsevier.
- [160] Dunlap, M., & Adaskaveg, J. E. (1997). *Introduction to the scanning electron microscope. Theory, practice, & procedures*. Facility for Advance Instrumentation, UC Davis, pp1-52.
- [161] Ouzaouit, K. (2007). *Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite* (Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var).
- [162] Asnaoui, H., Dehmani, Y., Khalis, M., & Hachem, E. K. (2022). Adsorption of phenol from aqueous solutions by Na⁺-bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(13), 3043-3057.
- [163] Maziarka, P., Sommersacher, P., Wang, X., Kienzl, N., Retschitzegger, S., Prins, W., Hedin, N., & Ronsse, F. (2021). Tailoring of the pore structures of wood pyrolysis chars for potential use in energy storage applications. *Applied Energy*, 286, 116431.

- [164] Aljumaili, M. M. N., & Abdul -Aziz, Y. I. (2023). High surface area peat moss biochar and its potential for Chromium metal adsorption from aqueous solutions. *South African Journal of Chemical Engineering*, 46, 22-34.
- [165] Samuel, O. S. , & Adefusika, A. M. (2019). Influence of size classifications on the structural and solid-state characterization of cellulose materials. In *Cellulose* (pp1 -16). Intech Open
- [166] Jain, J., Jain, S., & Sinha, S. (2019). Characterization and thermal kinetic analysis of pineapple leaf fibers and their reinforcement in epoxy. *Journal of Elastomers & Plastics*, 51(3), 224-243.
- [167] O. Basheer, A., M. Hanafiah, M., Abdulhakim Alsaadi, M., Al-Douri, Y., Malek, M. A., Mohammed Aljumaily, M., & Saadi Fiyadh, S. (2019). Synthesis and characterization of natura extracted precursor date palm fibre -based activated carbon for aluminum removal by RSM optimization. *Processes*, 7(5), 249.
- [168] Nasir, M.I., Hossain, M.Z., & Charpentier, P.A. Synthesis and characterization of date palm fiber -based bio -char and activated carbon and its utilization for environmental remediation. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 8 (2018) 209-222.
- [169] Ding, M., Li, C., & Chen, F. (2017). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from cloth hairs and evaluation of their compatibility with PLLA. *Cellulose*, 24, 4785-4792.
- [170] Ma, Z., Yang, Y., Wu, Y., Xu, J., Peng, H., Liu, X., Zhang, W., & Wang, S. (2019). In-depth comparison of the physicochemical characteristics of bio -char derived from biomass pseudo components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 195-204.
- [171] Alcaraz, L., Saquina, D. N., Alguacil, F. J., Escudero, E., & López, F. A. (2021). Application of activated carbon obtained from spent coffee ground wastes to effective terbium recovery from liquid solutions. *Metals*, 11(4), 630.
- [172] Yan, Y., Manickam, S., Lester, E., Wu, T., & Pang, C. H. (2021). Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73, 105519.

- [183] Bousba, S., & Meniai, A. H. (2014). Removal of phenol from water by adsorption onto sewage sludge based adsorbent. *Chemical engineering transactions*, 40, 235-240.
- [184] Hameed, B. H., & Rahman, A. A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of hazardous materials*, 160(2-3), 576-581.
- [185] Koubaissy, B., Toufaily, J., ElMurr, M., Jean Daou, T., Hafez, H., Joly, G., Magnoux, P. & Hamieh, T. (2012). Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites. *Open Engineering*, 2(3), 435-444.
- [186] Mishra, S., Yadav, S. S., Rawat, S., Singh, J., & Koduru, J. R. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para -nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *Journal of environmental management*, 246, 362-373.
- [187] Mandal, A., Mukhopadhyay, P., & Das, S. K. (2020). Adsorptive removal of phenol from wastewater using guava tree bark. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 23937-23949.
- [188] Mushtaq, M., Bhatti, H. N., Iqbal, M., & Noreen, S. (2016). Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies. *Journal of environmental management*, 176, 21-33.
- [189] Muhammad, A. S. (2020). Adsorption of methylene blue onto modified agricultural waste. *Moroccan Journal of Chemistry*, 8(2), 8-2.
- [190] Sharan, R., Singh, G., & Gupta, S. K. (2009). Adsorption of phenol from aqueous solution onto fly ash from a thermal power plant. *Adsorption Science & Technology*, 27(3), 267-279.
- [191] Ingole, R. S., Lataye, D. H., & Dh orabe, P. T. (2017). Adsorption of phenol onto banana peels activated carbon. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 21, 100-110.
- [192] Nirmala, G., Murugesan, T., Rambabu, K., Sathiyarayanan, K., & Show, P. L. (2021). Adsorptive removal of phenol using bany an root activated carbon. *Chemical Engineering Communications*, 208(6), 831-842.
- [193] Abdelwahab, O., & Amin, N. K. (2013). Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 39(4), 215-223.

- [194] Horsfall Jr, M., & Spiff, A. I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(2), 43-50.
- [195] Lin, J. Q., Yang, S. E., Duan, J. M., Wu, J. J., Jin, L. Y., Lin, J. M., & Deng, Q. L. (2016). The adsorption mechanism of modified activated carbon on phenol. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 67, p. 03040). EDP Sciences.
- [196] Ofomaja, A. E., & Ho, Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 74(1), 60-66.
- [197] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017, 1-11.
- [198] Lütke, S. F., Igansi, A. V., Pegoraro, L., Dotto, G. L., Pinto, L. A., & Cadaval Jr, T. R. (2019). Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103396.
- [199] Laçin, O., Demir, F., & Bastaban, B. (2019). Determined of equilibrium adsorption isotherm model perchlorate oxoanion onto activated carbon. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(1), 37-46.
- [200] Zand, A. D., & Abyaneh, M. R. (2020). Adsorption of Lead, manganese, and copper onto biochar in landfill leachate: implication of non-linear regression analysis. *Sustainable Environment Research*, 30, 1-16.
- [201] Mojoudi, N., Mirghaffari, N., Soleimani, M., Shariatmadari, H., Belver, C., & Bedia, J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1), 19352.
- [202] Ho, Z. H., & Adnan, L. A. (2021). Phenol removal from aqueous solution by adsorption technique using coconut shell activated carbon. *Tropical Aquatic and Soil Pollution*, 1 (2), 98-107.
- [203] Xie, B., Qin, J., Wang, S., Li, X., Sun, H., & Chen, W. (2020). Adsorption of phenol on commercial activated carbons: modelling and interpretation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 789.
- [204] Cherifi, H., Hanini, S., & Bentahar, F. (2009). Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent. *Desalination*, 244(1-3), 177-187.

- [205] Gong, Z., Li, S., Han, W., Wang, J., Ma, J., & Zhang, X. (2016). Recyclable graphene oxide grafted with poly (N -isopropylacrylamide) and its enhanced selective adsorption for phenols. *Applied Surface Science*, 362, 459-468.
- [206] Gupta, A., & Balomajumder, C. (2015). Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *Journal of environmental chemical engineering*, 3(2), 785-796.
- [207] Alam Khan, M., & Ahmad, A. (2016). Kinetics and thermodynamic studies of phenol adsorption on nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11255-11265.
- [208] Ghogomu, J. N., Noufame, D. T., Tamungang, E. B. N., Ajifack, D. L., N di, J. N., & Ketcha, J. M. (2014). Adsorption of phenol from aqueous solutions onto natural and thermallymodified kaolinitic materials. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 8(5), 2325-2338.
- [209] Mandal, A., & Das, S. K. (2019). Phenol adsorption from wastewater using clarified sludge from basic oxygen furnace. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103259.
- [210] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 122156.
- [211] Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., & Aydın, S. (2018). Modelling of adsorption kinetic processes —errors, theory and application. In *Advanced sorption process applications* (pp1-19). BoD—Books on Demand.
- [212] Dehmani, Y., Alrashdi, A. A., Lgaz, H., Lamhasni, T., Abouarnadasse, S., & Chung, I. N (2020). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto hematite (α -Fe₂O₃): mechanism exploration from both experimental and theoretical studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(5), 5474-5486.
- [213] Fu, Y., Shen, Y., Zhang, Z., Ge, X., & Chen, M. (2019). Activated biochars derived from rice husk via one-and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. *Science of the Total Environment*, 646, 1567-1577.
- [214] Sun, J., Liu, X., Zhang, F., Zhou, J., Wu, J., Alsaedi, A., ... & Li, J. (2019). Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different

oxidation degrees. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 563, 22-30.

[215] Fu, L., Li, J., Wang, G., Luan, Y., & Dai, W. (2021). Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217, 112207.

[216] Wakkal, M., Khiari, B., & Zagrouba, F. (2019). Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 439-452.

[217] Chittoo, B. S., & Sutherland, C. (2019). Adsorption using lime-iron sludge-encapsulated calcium alginate beads for phosphate recovery with ANN and RSM-optimized encapsulation. *Journal of Environmental Engineering*, 145(5), 04019019.

[218] Naidu, D., Pattanaik, P., Das, A. A., & Sahoo, N. K. (2019) Kinetic of Phenol Adsorption by Mesoporous MCM-41 Nanoparticles. *International Journal of Innovative Technology & Exploring Engineering*, 8, 316-323.

[219] Ojediran, J. O., Dada, A. O., Aniyi, S. O., David, R. O., & Adewumi, A. D. (2021). Mechanism and isotherm modeling of effective adsorption of malachite green as endocrine disruptive dye using Acid Functionalized Maize Cob (AFMC). *Scientific reports*, 11(1), 21498.

[220] Rincón-Silva, N. G., Moreno-Piraján, J. C., & Giraldo, L. (2016). Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (*Eucalyptus Globulus* labill seed). *Adsorption*, 22, 33-48.

[221] Shehu, Z., Danbature, W. L., Magaji, B., Yakubu, Y. S., & Balarak, D. (2021) Adsorption of Phenol from Wastewater using Copper Oxide Supported on Activated Carbon Obtained from Coal: Thermodynamics and Kinetics Studies. *Chemical Science & Engineering Research*, 3(7), 16-23.

[222] Yadav, N., Maddheshiaya, D. N., Rawat, S., & Singh, J. (2020). Adsorption and equilibrium studies of phenol and para-nitrophenol by magnetic activated carbon synthesised from cauliflower waste. *Environmental Engineering Research*, 25(5), 742-752.

[223] Kong, X., Gao, H., Song, X., Deng, Y., & Zhang, Y. (2020). Adsorption of phenol on porous carbon from *Toona sinensis* leaves and its mechanism. *Chemical Physics Letters*, 739, 137046.

[224] Zhang, D., Huo, P., & Liu, W. (2016). Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(4), 446-452.

Annexes

Annexe 01

Produits chimiques employés dans l'activation chimique du charbon [12].

Classe de composés	Produits d'activation
Sels	ZnCl ₂ CaCl ₂ K ₂ S MgCl ₂ NaCl KCl AlCl ₃ K ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ ZnO
Bases	NaOH KOH
Acides	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ HNO ₃ HF HCl H ₃ BO ₃ H ₂ O ₂ CH ₃ COOH

Annexe 02



Broyeur



Tamiseur électrique

Four à moufle

Annexe 03



Incubateur à agitateur orbital



Échantillons avant et après la calcination

Annexe 04



Microscope électronique à balayage avec spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie



Analyseur de surface Micromeritics

Annexe 05



Spectromètre FTIR



Spectrophotomètre UV- Visible

Annexe 06



Desalination and Water Treatment

www.deswater.com

doi: 10.5004/dwt.2022.29056

278 (2022) 182–194

December

Comparative adsorption study of phenol removal using *Phoenix dactylifera* fiber and its chemically activated carbon

Abderrahim Khelfaoui^{a,*}, Noura Chaouch^b

^aProcess Engineering Department, Faculty of Applied Sciences, Kasdi Merbah University, 30000 Ouargla, Algeria, Tel. +213662221602; email: khe_rahim@yahoo.com

^bProcess Engineering Laboratory, Process Engineering Department, Faculty of Applied Sciences, Kasdi Merbah University, 30000 Ouargla, Algeria, Tel. +213776657101; Fax: +213 29 711975; email: amirchaouch@gmail.com

Received 13 June 2022; Accepted 18 October 2022

ABSTRACT

Phoenix dactylifera waste is a burden on farm owners, the state as well as the environment, if it is not treated appropriately. Thus, to reduce this burden and its impact on the society, we have valorised these wastes by their transformation in the form of adsorbents. This study presents a comparative study of phenol removal from water solution by natural *Phoenix dactylifera* fiber (NF) and *Phoenix dactylifera* fiber chemically activated with H_3PO_4 (ACF). The sorbents were characterized by Brunauer–Emmett–Teller (BET) isotherms, Barrett–Joyner–Halenda, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy. NF and ACF showed a predominantly mesoporous structure with a BET surface area of 1.108 and 269.543 m^2/g , respectively. Batch adsorption experiments were carried out to study the effect of pH, contact time, adsorbent mass, initial phenol concentration and temperature on phenol adsorption. Under an optimum pH value of 6.0, the maximum adsorption capacities based on experimental results was 3.45 mg/g (with equilibrium time of 120 min) for NF, while it was 9.62 mg/g (with equilibrium time of 210 min). The adsorption isotherm of phenol on NF and ACF fits the Freundlich model well. The kinetic study showed that the adsorption data follow a pseudo-second-order kinetic model. The thermodynamic parameters namely Gibbs free energy (ΔG°), standard enthalpy (ΔH°) and standard entropy (ΔS°) were also calculated. The results show that adsorption of phenol onto NF and ACF was non spontaneous and exothermic.

Keywords: Adsorption models; Phenol; *Phoenix dactylifera*; Activated carbon; Thermodynamics; Kinetics

* Corresponding author.

1944-3994/1944-3986 © 2022 Desalination Publications. All rights reserved.

Annexe 07

Equilibrium, kinetics, and thermodynamics study of phenol adsorption onto *Phoenix dactylifera* leaf adsorbents

Abderrahim Khelfaoui^{a,*}, Noura Chaouch^b

^aProcess Engineering Department, Faculty of Applied Sciences, Kasdi Merbah University, 30000 Ouargla, Algeria, Tel.: +213671362328; email: khe_rahim@yahoo.com

^bProcess Engineering Laboratory, Process Engineering Department, Faculty of Applied Sciences, Kasdi Merbah University, 30000 Ouargla, Algeria, Tel.: +213776657101; Fax: +213 29 711975; email: amirchaouch@gmail.com

Received 28 May 2023; Accepted 5 September 2023

ABSTRACT

Phenol is known to be toxic pollutant causing adverse impact on human health and environment. Thus, the present study aimed to remove the phenol from aqueous solutions utilising natural palm date natural leaf (NL) and palm date leaf chemically activated with H_3PO_4 activated carbon leaf (ACL). Brunauer–Emmett–Teller analysis, Fourier-transform infrared, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy are techniques used to characterize the sorbents. The phenol removal capacity of NL and ACL was investigated in batch experiments taking phenol content (10–70 mg/L), time (15–240 min), pH (2–12), adsorbent dose (0.1–0.6 g), and temperature (25°C–65°C). The maximum decontamination efficiencies of (42.4%) and (91.5%) on NL and ACL, respectively, were obtained at a pH of 6, temperature 25°C and adsorbent dose of 0.4 g for each. The kinetic and equilibrium adsorption data of phenol fit well to the pseudo-second-order model and Temkin isotherm, respectively. Furthermore, the utmost phenol sorption capacity of 7.645 and 13.369 mg/g was attained for NL and ACL, respectively. The results of studied diffusion models revealed that the mechanism of phenol adsorption onto NL and ACL was not only controlled by film diffusion but also by intraparticle diffusion. Also, a thermodynamic study identified the non-spontaneous and exothermic nature of adsorption. The research determined that NL and ACL could be promising and potential adsorbents for the removal of phenol from contaminated water.

Keywords: Adsorption models; Phenol; Activated carbon; Thermodynamics; Kinetics

* Corresponding author.