

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Chimie

Filière : Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master

Option : Chimie appliquée



Thème :

***Comparaison entre deux adsorbants
naturels pour l'élimination du phénol.***

Présenté par :

- ABBOUD Sarra

Devant le jury composé de :

Mr.KADIA MAA Université de Mostaganem

Président

Mme. BOURAHLA.S MCB Université de Mostaganem

Examinatrice

Mme. BELAYACHI.H MCA Université de Mostaganem

Encadrant

Année universitaire 2022-2023

Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH le tout puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donné la force de concevoir cet humble travail jusqu'à la fin.

Ce travail qui a fait l'objet du présent mémoire a été réalisé au laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université de Mostaganem. C'est à ce double titre que je tiens à exprimer ma gratitude à Madame NEMCHI Fadela; d'abord pour la bienveillance dont il a fait preuve en m'accueillant au sein de ce laboratoire dont elle est directrice, mais également pour l'intérêt qu'elle porte à nos travaux.

Mes sincères remerciements vont à **M^{me}. BELAYACHI Hanane** d'avoir accepté de m'encadrer, je la remercie pour sa disponibilité, ses conseils, son guide, sa tolérance et sa gentillesse tout le long de ce modeste travail, qu'elle trouve ici toutes mes gratitude.

Mes sincères remerciements vont aussi à **Mr.KADDI Abdelkader**, Maitre assistant A à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait **M^{me}.BOURAHLA Sarra**, Maitre de Conférence B à l'université de Mostaganem, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à ce jury. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de mes sincères reconnaissances.

Je suis aussi très reconnaissante à toute l'équipe du laboratoire de pédagogie de la faculté pour leur aide et sympathie : Très spécialement **M^{elle}. RAHMANI Touatia** et **Mr.GHERIBI Hmida** pour leur collaboration et leurs conseils.

Mes remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Enfin je remercie tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail aux êtres qui me sont les plus chers, à commencer par
ma très chère maman, à laquelle va ma gratitude pour ses sacrifices
consentis pour mon éducation en implorant dieu de lui accorder bonne
santé et longue vie.

A Mon père, que d'Allah le garde pour moi, qu'i peut être fier et trouve
ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider
à avancer dans la vie.

A mes chères sœurs. En témoignage des liens qui nous unissent et pour
leurs soutiens et encouragements en leur souhaitant un avenir plein de
succès et de bonheur, sans oublier À mes chers frères.

À tous mes amis.

À tous mes enseignants et collègues.

Résumé

Ce travail rentre dans le cadre général de la dépollution des eaux par des procédés conventionnels et émergents. Cette étude est une contribution à l'étude de la valorisation de deux matériaux naturels : le premier est le marc de raisin MR, et le deuxième est le marc de café MC pour être utilisé dans l'adsorption du phénol en solution aqueuse.

La caractérisation des biosorbants s'est faite par plusieurs techniques à savoir : Indice d'iode, Indice de bleu de méthylène, Surface spécifique au Bleu de Méthylène, pH_{pcz} et spectroscopie IRTF.

Le polluant en question a fait l'objet de réactions en présence des deux matériaux pour vérifier leurs propriétés d'adsorption.

Les bio-matériaux ont montré d'importantes capacités d'adsorption et caractéristiques structurales. Ceci présente un grand avantage pour le traitement des eaux.

Liste des figures

Figure I.1. Structure de phénol

Figure II.1. Représentation particulière de l'adsorption

Figure II.2. Les type d'adsorption

Figure II.3. Typologie des isothermes

Figure II.4. Modèle d'une monocouche

Figure II.5. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Figure IV.1.a) raisin **b,c)** marc du café

Figure IV.2. Procédés du prétraitement des biosorbants

Figure IV.3. Spectrophotomètre FTIR

Figure IV.4. Schéma d'un spectrophotomètre

Figure IV.5. Spectre de balayage

Figure IV.6. courbe d'étalonnage du phénol

Figure IV.7. valeur de l'indice d'iode des divers matériaux .

Figure IV.8. valeur de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbant étudiés

Figure IV.9. la valeur de la surface spécifique accessible au bleu de méthylène des deux matériaux étudiées .

Figure IV.10 . représentation graphique du PH_{PCZ} des deux absorbant Natural

Figure IV.11 . études des états de surface par IRTF.

Figure IV.12. Isothermes d'adsorption, du phénol

Figure IV.13. Représente des isothermes d'adsorption du phénol ² par les .différents systèmes étudiés , ils montrent que tous les adsorptions étudiés ont presque un comportement similaire

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol

Tableau II.1 : Différence entre l'adsorption physique et chimique

Tableau III.1 : Les principales caractéristiques physiques de quelques Biosorbants.

Tableau III.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants

Tableau IV.1 : Détermination de l'indice d'iode des deux matériaux étudiés.

Tableau IV.2 : Valeur de l'indice de bleu de

Tableau IV.3 : Surface disponible en bleu méthylène pour les différents matériaux.

Tableau IV.4 : Point de charge des deux matériaux.

Tableau IV.5 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du phénol par les deux matériaux étudiés

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
liste des figures	
Listes des tableaux	
Sommaire	
Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : Le Phénol	
I.1 Introduction :.....	4
I.2 Etats de l'art sur les phénols	4
I.2.1 Historiques :.....	4
I.2.2 Définition :.....	4
I.2.3 Utilisation :.....	5
I-3.1 Classification des phénols :.....	5
I-3.1.1 Les phénols simples :.....	5
I-3.1.2. Les polyphénols :.....	6
I-4.1 Propriétés du phénol.....	7
I-4.1.1 Propriétés physique et chimique de phénol :.....	7
I-4.1.2. Propriétés acido-basiques :.....	7
I-4.1.3 Propriétés oxydantes :.....	8
I-5.1.Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité :	8
I-5.2.Impact sur les eaux :	8
I.5.3. Impact sur l'atmosphère :	9
CHAPITRE II : Adsorption	
II .1. Introduction :	11
II. 2. Le phénomène d'adsorption :	11
II. 2.1. Définition de l'adsorption :	11
II.2.2. Types d'adsorption :	11
II.2.2.1. Adsorption chimique :.....	11
II.2.2.2. Adsorption physique :	12

Sommaire

II.3.Caractérisation de la molécule	13
a)Taille des molécules adsorbées.....	13
b) Solubilité.....	13
c)pKa.....	13
d)Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée	14
II.4. Concept d'isotherme d'adsorption	14
II.4.2 Classification des isothermes d'adsorption :.....	14
Classe L.....	14
Classe S	14
Classe C.....	15
Classe H.....	11
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
II.5.1 Modèle de Freundlich.....	11
II.5.2. Modèle de Langmuir	11
II.6. Cinétique d'adsorption	11

CHAPITRE III : Les Biosorbants

III.1. Introduction.....	20
III.2. Définitions.....	20
III.3. Origines des biosorbants	20
III.4. classification des biosorbants.....	20
a) Biosorbants d'origine aquatique :.....	21
b) Biosorbants d'origine agro-industrielle :.....	21
III.5. Propriétés des biosorbants :.....	21
III.5.1.1. La structure poreuse :.....	21
III.5.1.2. Surface spécifique :.....	21
III.5. 2. Propriétés chimiques	22
III.5.2 .1. Composition élémentaire :	22
III.5.2.2 Chimie de surface :.....	23
III.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants	23
III.6. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants :.....	20

Sommaire

III.6.1. La capacité d'adsorption :.....	20
III.6.2. La cinétique d'adsorption	20
<i>Chapitre IV : Partie expérimentale</i>	
IV.1. Introduction.....	20
IV.2. Adsorbants naturels :.....	20
IV.2.1. Qu'est-ce que le marc de raisin ?.....	20
IV.2.1.1. Principales utilisations	20
IV.2.2. Marc de café :.....	20
IV.2.2.1. Principales utilisations :.....	20
IV.3. Préparation des biosorbants :	20
IV.4. Description des techniques de caractérisation :.....	20
IV.4.1. Indice d'iode	20
IV.4.1.1. Définition	20
IV.4.1.2. Méthode iodométrique.....	30
IV.4.1.3. Réactifs.....	30
IV.4.1.4. Préparation des solutions	30
IV.4.1.5. Détermination de l'indice d'iode.....	31
IV.4.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....	31
IV.4.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène	32
IV.4.4. pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz})	33
IV.4.4.2. Protocole expérimental	33
IV.5. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	33
IV.6. Choix de la molécule étudiée :.....	34
IV.7.1. Caractéristiques physico-chimiques du phénol :	34
IV.7.1.1. Caractéristiques physiques.....	34
IV.7.2 Risques.....	35
IV.8. Méthodologie expérimentale	35
IV.8.1. Préparation des solutions aqueuses de phénol	35
IV.8.2. Dosage par spectrophotométrie	35
IV.8.3. Loi d'absorption.....	36

Sommaire

IV.8.4. Etalonnage des solutions.....	37
IV.8.5. Spectre d'absorption du phénol :	38
IV.9. Etude de l'effet du pH.....	39
IV.10. Procédure d'adsorption :	40
IV.10.1 Isothermes d'adsorption.....	41
IV.11. Résultats et discussions :	41
IV.11 .1Caractérisation des matériaux :	41
IV.11.1.1.Indice d'iode :	41
IV.11.1.2. Indice de Bleu de Méthylène :	420
IV.12. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})	44
IV.11. Etudes des états de surface par IRTF :.....	46
IV.13. Influence du pH.....	47
IV.14Les isothermes d'adsorption.....	48
Conclusion	51
Référence bibliographique	53

Introduction Générale

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) ou agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [2].

Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement. La protection des sols et des nappes aquifères contaminées par les composés organiques exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement des polluants organiques [3].

L'adsorption est la méthode la plus avantageuse pour éliminer les contaminants et est devenue la méthode analytique de choix, étant très efficace et simple à utiliser [4]. Il existe plusieurs adsorbants (argile, zéolithe, alumine activée, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) [5].

Notre étude a porté sur l'élimination d'un phénol par l'adsorption en utilisant des supports poreux à base de déchets végétaux (marc du café ; marc du raisin).

L'objectif de ce travail est de comparer l'efficacité de deux *adsorbats* naturels pour l'élimination du phénol. Notre travail a deux dimensions environnementales de base, d'une part, l'exploitation de produits naturels et peu coûteux tels que le marc de café et le marc du raisin qui peuvent être exploités dans la purification des effluents industriels, d'autre part, la valorisation des déchets végétaux et la protection de l'environnement.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une mise au point de la bibliographie en présentant des généralités sur le phénol et son utilisation dans l'industrie. Dans le deuxième chapitre, nous avons complété l'étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Dans le troisième chapitre nous présenterons succinctement les biosorbants, nous verrons ses modes de fabrication et ses principales caractéristiques.

Introduction Générale

Une partie expérimentale, concernant la présentation des adsorbants naturels en question marc de raisin et marc de café, la caractérisation des adsorbants est obtenue par quelques paramètres physico- chimiques tels que l'indice d'iode, l'indice du Bleu de méthylène, la surface accessible au Bleu de Méthylène, le pH_{pcz} et la spectroscopie IRTF. L'étude de la performance des biosorbants est déterminée en étudiant l'isotherme d'adsorption du phénol afin de déterminer la capacité d'adsorption maximale de chaque matériau.

Chapitre I

Le Phénol

I.1 Introduction :

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Toutefois, la dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée à partir de l'application de plusieurs types de procédés de traitements destructifs. Dans ce chapitre, nous commençons par un état d'art sur le phénol et ses dérivés en mettant en évidence la pollution de l'eau liée aux phénols et ses toxicités. Nous nous intéressons aussi à présenter quelques procédés de traitement servant à la dégradation du phénol. [1].

I.2 Etats de l'art sur les phénols

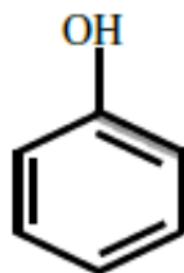
I.2.1 Historiques :

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique" (Karbolsäure). Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier à préparer le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhard inventa le nom de « phénol », nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot « phénol » est tout à fait conforme à la nomenclature officielle [2]. Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés : sous-produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants... [3].

I.2.2 Définition :

Le phénol est un polluant organique de l'eau. La plus simple molécule de la famille des phénols. Il a comme formule C_6H_5OH , il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH-), le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une

dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/l [4].



FigureI.1. Structure de phénol

I.2.3 Utilisation :

Le phénol est un produit largement employé dans l'industrie, on le rencontre dans :

- L'industrie des matières plastiques.
- L'industrie des fibres synthétiques.
- L'industrie pétrolière.
- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie des détergents.
- L'industrie des pesticides.
- L'industrie des colorants et des additifs pour huiles [5].

I-3.1 Classification des phénols :

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [6]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux.

I-3.1.1 Les phénols simples :

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol, les chlorophènes, les alkyl phénols, les acides hydroxy benzoïque, les nitrophénols [7]. ...

I-3.1.2. Les polyphénols :

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [8]. Les polyphénols regroupent un vaste ensemble de substances chimiques. Les polyphénols naturels sont des familles de substances chimiques largement distribués dans les végétaux. Ils ne sont pas directement impliqués dans un processus métabolique quelconque et sont donc considérés comme des métabolites secondaires. Ils sont présents dans diverses substances naturelles : sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de pro anthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l'épi gallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, ...etc. [9]. Le polyphénol se présente comme un composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants,

Les plastiques et les résines à base de bisphénol. Au-delà de leur implication reconnue dans « l'effet-santé » de l'aliment, les polyphénols naturels participent aussi pleinement aux caractéristiques organoleptiques des denrées et jouent un rôle important sur la durée de vie des aliments. Ils peuvent générer des problèmes de couleurs ou d'instabilité colloïdale au cours du temps. Concernant les polyphénols simples, dans une perspective écologique, le pyrocatechol et l'hydroquinone sont dangereux pour les écosystèmes et notamment pour les eaux car ils sont peu biodégradables et en partie toxiques pour les poissons. Le contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone provoque une dermatite eczémateuse chez l'homme. Une respiration de fortes doses de catéchol peut entraîner une dépression du système nerveux et l'ingestion répétée de l'hydroquinone à faible quantité n'entraîne qu'une affection oculaire. Dans le cas de polyphénols polymériques, par exemple le bisphénol nuit beaucoup au système hormonal de l'organisme. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement [10,11].

I-4.1 Propriétés du phénol

I-4.1.1 Propriétés physique et chimique de phénol :

Le phénol est un solide incolore cristallisé sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes habituelles. Dans le tableau I.1 sont regroupées certaines propriétés du phénol :

Propriétés chimiques	
Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire	$94,1112 \pm 0,0055 \text{ g mol}^{-1}$
	C:76,57%, H:6,43%, O:17%
Pka	10
Moment dipolaire	$1,22 \pm 0,008 \text{ D}$
Diamètre moléculaire	0,55 nm
Propriétés physiques	
T fusion	43 °C
T ébullition	182 °C
Solubilité à 20 °C	$97, \text{g l}^{-1}$
Masse volumique	$1,073 \text{ g cm}^{-3}$
T d'auto-inflammation	715 °C
Point d'éclair	79 °C
Limites d'explosivité dans l'air	1,36-10%vol
Pression de vapeur saturante à 20 °C	47 Pa
Point critique	61,3bar, 421,05 °C
Temps de demi-vie dans l'air	env.20 h
Temps de demi-vie dans l'eau	env.55 h

Tableau I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol [12].

I-4.1.2. Propriétés acido-basiques :

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance, il est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la figure I.2. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi localisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool ou la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton immédiatement après. Cet acide est toutefois un acide relativement faible, en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. En effet, le pK_a du couple phénol/phénolate est de 9,9 à 25°C [13].

I-4.1.3 Propriétés oxydantes :

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous O_2 . Elle conduit à la formation de radicaux phényles qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air [14].

I-5.1.Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité :

Généralement, le phénol entre comme intermédiaire dans plusieurs procédés de synthèse et de fabrication et parfois il est produit au cours de différentes réactions de transformation. Par conséquent, on le trouve dans les rejets des raffineries du pétrole, des industries de papetiers, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, cosmétiques, des industries pharmaceutiques...etc. Il est trouvé même dans les cokeries et toutes les usines de transformation du charbon. Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents. Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé [15].

I-5.2.Impact sur les eaux :

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Il peut avoir aussi des effets négatifs sur les différents processus biologiques et ce par accumulation. La bioaccumulation du phénol a été étudiée. Des poissons ont été exposés dans un système continu à une concentration en phénol de 2 mg/L. Il est prouvé qu'il peut également causer des dommages génétiques pour les poissons car ces derniers sont très sensibles. La concentration maximale en phénol admissible est de 35 mg/kg. Les phénols chlorés aussi sont très toxiques pour les hommes et les animaux. En présence de chlore, le phénol forme des chlorophènes qui sont facilement absorbés par tractus gastrointestinal provoquant une toxicité aiguë. Ils augmentent aussi la fréquence respiratoire, suivie de vomissements et de nausées. Même pour des concentrations aussi faibles de l'ordre de 0,1 mg /L, les chlorophènes produisent un goût désagréable lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau potable [15]. La toxicité augmente avec le degré de chloration qui pourrait générer des composés de chlorophènes mutagènes et cancérigènes [16].

I.5.3. Impact sur l'atmosphère :

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel. Une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits. Une exposition excessive au phénol peut causer des effets sur la santé, du cerveau, du système digestif, les yeux, le cœur, les reins, le foie, les poumons, les nerfs périphériques, la peau et l'enfant à naître. Le phénol est classé comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique. Une étude a consisté à déposer du phénol à des concentrations égales à 2,5-5-10 g/l sur les bras de personnes volontaires. Le phénol est absorbé de façon constante pendant une heure avec un flux égal à 0,08 mg.cm⁻².h⁻¹. L'application du phénol concentré sur la peau peut provoquer des lésions cutanées sévères. Il existe des cas d'intoxications mortelles [17].

CHAPITRE II :

Adsorption

II .1. Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. La substance qui se fixe et appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [1,2].

L'adsorption c'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur [3].

II. 2. Le phénomène d'adsorption :

II. 2.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe et appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [4].

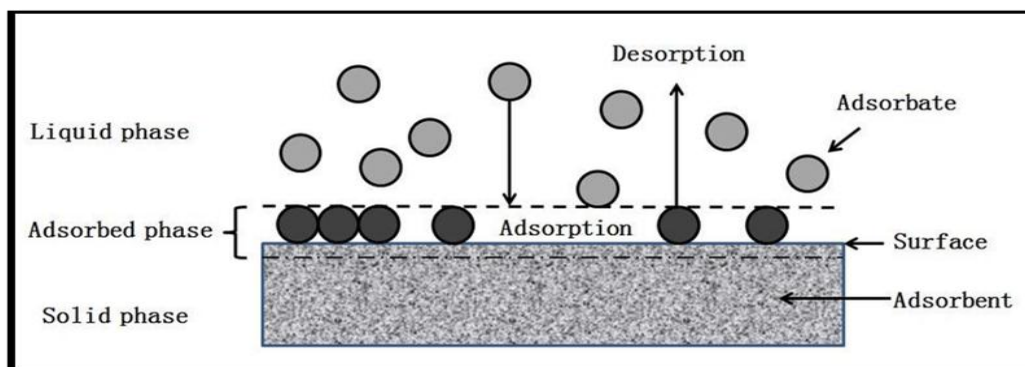


Figure II.1. Représentation particulière de l'adsorption.

II.2.2. Types d'adsorption :

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mise en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [5, 6].

II.2.2.1. Adsorption chimique :

La chimisorption : est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [7]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. [8].

II.2.2.2. Adsorption physique :

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide [9].

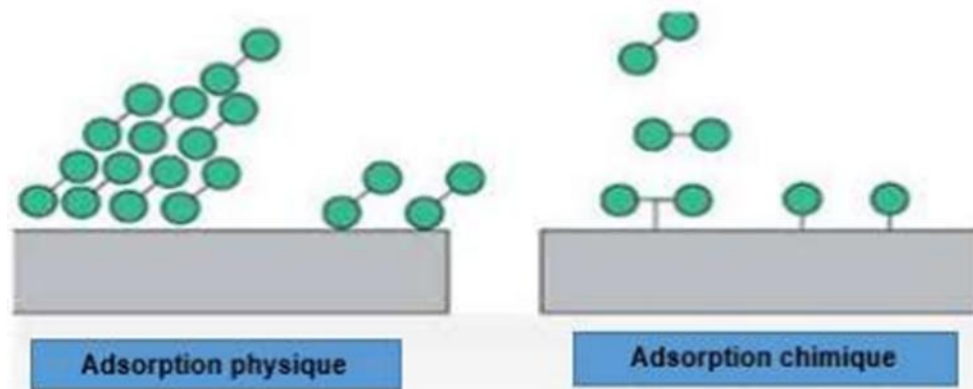


Figure II. 2. Les types d'adsorption.

Tableau II.1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Vander Waals	Covalente
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

II.3. Caractérisation de la molécule

a) Taille des molécules adsorbées : qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons comme exemple la fixation, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyde (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat. Il en résulte une forte solubilité du substrat, de sorte que la taille de la particule doit être inférieure au diamètre des pores de l'adsorbant, ce qui fait diffuser rapidement dans la taille des pores et atteindre le site [10].

b) Solubilité : certains chercheurs ont montré que la constante d'adsorption a tendance à augmenter lorsque la solubilité du composé diminue. Autre chercheur, ont proposé une relation entre certaines constantes d'adsorption et propriétés diverses des molécules organiques.

c) pKa : caractéristique d'un certain nombre de produits organiques acides faibles ou bases faibles. Le pH détermine donc la forme sous laquelle trouver des molécules (ionisées ou neutres). Ce ne sont donc pas les mêmes éléments la matrice va interférer avec le mécanisme d'adsorption. La plupart des études, indique une rétention maximale lorsque le pH est égal à

pKa. Cependant, le pH de l'eau ne doit pas être confondu avec le pH sédiments [11]. D'une manière générale, ce dernier est inférieur d'environ deux unités car il dépend de la masse des groupes carboxyle et phénolique [12]. Cependant, le pH reste un facteur limite à partir du milieu car il ne peut pas être facilement changé.

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée : L'adsorption sera fortement influencée par la taille du composé à capter (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels des molécules (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, les amines, le soufre, les halogènes etc. Provoquent des effets plus ou moins polarisants moins marqué. Des recherches approfondies ont été menées pour déterminer les relations quantitatives structure moléculaire et paramètres d'adsorption, énergie interaction) la forte réactivité de certaine molécule peut provoquer une réaction d'oxydation se produit à la surface de l'adsorbat, qui agit alors comme un catalyseur [13,14].

II.4. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent la variation (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) [15,16]. Elles permettent essentiellement :

- ❖ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ❖ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la réaction de l'adsorbat.
- ❖ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.

II.4.2 Classification des isothermes d'adsorption :

La forme de l'isotherme varie selon le couple adsorbat –adsorbant étudié. Gilles et coll. ont classé les isothermes d'adsorption pour les solutés à solubilité limitée [17].

Classe L : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur à mesure de la progression de l'adsorption [18].

Classe S : les isothermes de classe S indiquent une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant [19].

Classe C : les isothermes de classe C présente une linéarité à faibles concentration. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y'a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [20].

Classe H : la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [21].

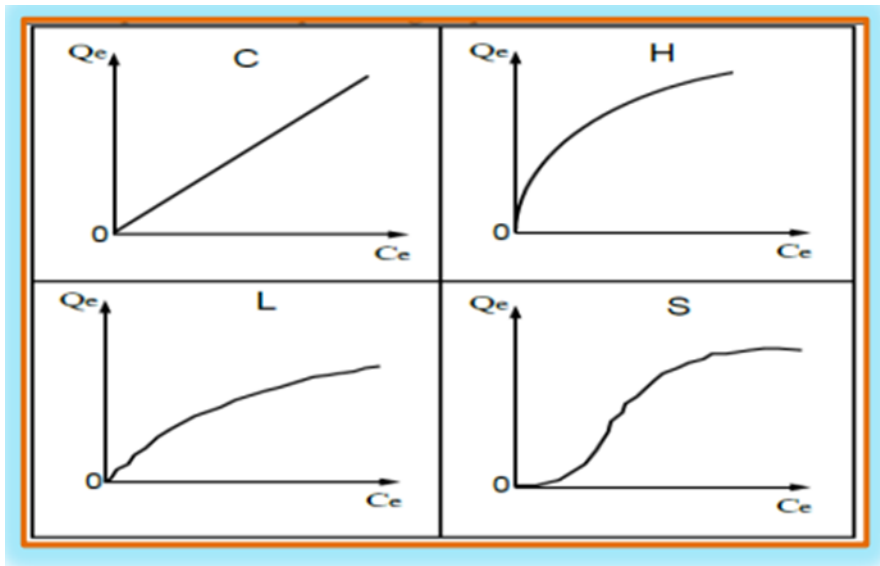


Figure II.3. Typologie des isothermes [22].

II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.5.1 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique à deux paramètres (K_f et $1/n$), utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat [23]. :

Elle se présente sous la forme :

Eq. II-2

$$Q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^{1/n}$$

Tel que :

K_f : constante de Freundlich.

n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit.

C_{eq} : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption en mg/L.

Q_{eq} : quantité adsorbée en mg d'adsorbant par gramme d'adsorbant

La forme linéaire de cette équation $\log Q_{eq} = \log K_f + 1/n \log C_{eq}$ permet la détermination de K_f et de $1/n$ en représentant :

Eq.II-3

$$\log Q_{eq} = f(\log(C_{eq}))$$

II.5.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de type I. Il est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogène [24] et est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est uniforme.
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée.
- Chacun de ces sites à la même affinité pour les impuretés en solution (une énergie d'adsorption constante).
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

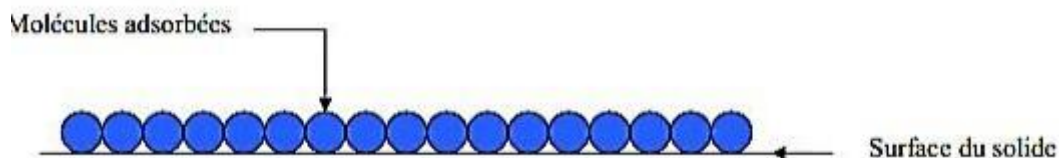


Figure II.5. Modèle d'une monocouche.

Présentation par :

$$Q_{eq} = Q_m \frac{K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$$

Eq. II-4

Avec :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

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

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

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La forme linéaire de l'isotherme de LANGMUIR est représentée par l'équation

Suivante :

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_{eq}}{Q_m}$$

Eq. II-5

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_{eq}/Q_{eq} = f(C_{eq})$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m \cdot K_L)$

II.6. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support [25].

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [26], représenté par la figure (II.5) fait intervenir les étapes suivantes

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [27] :

- 1) De l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile.

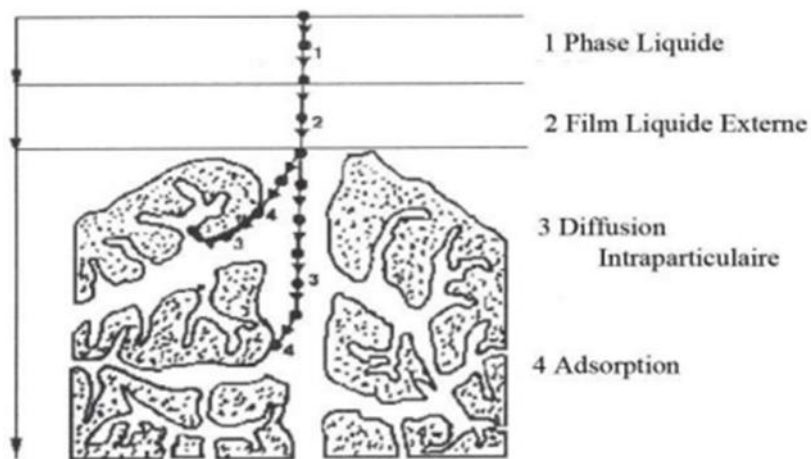


Figure II.5. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [28].

CHAPITRE III : Les Biosorbants

III.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption avec des espèces naturelles constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Depuis la mise en évidence des matériaux adsorbant vers la fin du 18^{ème} siècle, la préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique [1].

III.2. Définitions

La biosorption est un mécanisme important de détoxification de certains écosystèmes et d'organismes. Elle est aussi un processus physico-chimique naturel et passif (c'est-à-dire qu'il ne requiert pas d'énergie). Agissant chez certaines espèces de bactéries, champignons, plantes ou animaux, leur permettant de bioconcentrer passivement certains métaux, radionucléides, minéraux ou molécules organiques toxiques [2]. Bien que l'utilisation de la biomasse dans le nettoyage de l'environnement a été en pratique pendant un certain temps, les scientifiques et les ingénieurs espèrent que ce phénomène fournira une alternative économique pour éliminer les métaux lourds toxiques des eaux usées industrielles et aider à l'assainissement environnemental.

III.3. Origines des biosorbants

Les biosorbants sont majoritairement des déchets agricoles et industriels dont les propriétés intrinsèques leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux comme les écorces de pin, de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, la pulpe de betterave, les fibres de jute, la noix de coco, le coton, les graines de tamarin, le sagou, les balles de riz ; ou déchets animaux, tels que la biomasse bactérienne vivante ou morte, les algues, les levures, les champignons, les mousses [3].

III.4. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

a- Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [4]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture car sont alors éliminés [5].

b- Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanins qui, grâce aux groupements poly hydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants [6]. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [7].

III.5. Propriétés des biosorbants :**III.5.1. Propriétés physiques :****III.5.1.1. La structure poreuse :**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en m^2/g et cm^3/g respectivement [8]. Le tableau (III.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents [9].

III.5.1.2. Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les

travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N₂) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77K [8].

Tableau III.1. Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants [10].

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	V _{t pore} (cm ³ /g)	ρ (kg/m ³)
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	-
Fibre de noix de coco	1.186x 10 ²⁵	3.9	0.62
Peau des tiges du tournesol	1.6-3.9	-	-
Ecorce de pin	22-25	-	-
Écorce de cyprès	11-18	-	-
Déchet de maïs	37-43	0.31-0.65	-
Noyau d'olive	0.187	-	1.25
Enveloppe de blé	0.67	-	0.036
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038
Écorce de bois dur	25-32	-	-
Coquilles de graine	614.01	0.4722	-

III.5. 2. Propriétés chimiques

III.5.2 .1. Composition élémentaire :

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le tableau (II.2). Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences

significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation [10].

Tableau III.2. Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.

Biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46,1± 0.04	6,1± 0,04	/	1,2± 0,02 [29]
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30 [30]
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	[31]
Charbon actif	97.05	/	1.48	1.625
Charbon actif commercial	88.17	0.80	3.34	[32]

III.5.2.2 Chimie de surface :

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [12].

III.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbants est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la ligninesous forme d'un complexe ligno cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes [12].

III.6. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants :

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants. [12].

III.6.1. La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption [12].

III.6.2. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée par un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire [12].

Chapitre IV :
Partie
expérimentale

IV.1. Introduction

Dans le cadre de la valorisation des déchets agricoles, il nous a semblé utile d'utiliser le Marc de café et le marc de raisin dont l'abondance au niveau des rejets et des ordures. L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons exploités pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation des produits chimiques, du polluant et des biosorbants suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

IV.2. Adsorbants naturels :

IV.2.1. Qu'est-ce que le marc de raisin ?

Le marc de raisin est le sous-produit obtenu lors de la fabrication du vin et du jus de raisin. Il constitue un ensemble de résidus secs qui peuvent avoir différentes utilisations, notamment en phytothérapie. Il concentre en effet de nombreux principes actifs du raisin dont une grande variété de polyphénols, des composés réputés pour leur puissant pouvoir antioxydant. Le marc de raisin est également connu pour son action minceur et anticellulite.

IV.2.1.1. Principales utilisations

- Le Marc de raisin est largement utilisé en phytothérapie pour ses bienfaits santé.
- Draineur naturel, il aide à réduire la cellulite et favorise l'amincissement.
- Il contribue également à une bonne santé cardiovasculaire et vasculaire et a un effet bénéfique sur la tension.
- Enfin, Il a des propriétés antioxydantes, favorise la circulation veineuse et la bonne santé des vaisseaux sanguins.
- Chaque effet bénéfique dépend d'un dosage journalier précis et spécifique. Chacun de nos produits respecte ce dosage, dosage que vous retrouvez dans les listes d'ingrédients.



Figure IV.1.a) raisin. b, c) marc du raisin

IV.2.2. Marc de café :

Le marc de café est le reste du café après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Il est souvent utilisé en tant qu'engrais en jardinage, mais également dans le domaine de la divination, plus spécifiquement de la cafédomancie. Et c'est un matériau 100% naturel aux multiples bienfaits et usages. Pour les plus curieux, sa composition chimique est la suivante : Azote 2,28 %, Phosphore 0,06 %, Potassium 0,6 %, pH 6,2.

IV.2.2.1. Principales utilisations :

✓ Un excellent produit nettoyant

Le marc de café peut vous servir de produit ménager ! Il est peu abrasif, et en raison de ses propriétés antibactériennes, il peut vous servir par exemple pour vos recettes de savon maison. Sa texture granuleuse donne un effet gommage et peut donc vous aider à récurer vos casseroles brûlées.

Naturellement dégraissant, nettoyant et désodorisant, il peut aussi remplacer votre produit vaisselle ! Pour déboucher vos tuyaux, vous pouvez déposer régulièrement une cuillère de marc de café mélangées à de l'eau tiède, il empêchera les odeurs et les dépôts de graisse.

✓ **Astuces Beauté**

On est toujours à la recherche de bons produits de beauté pour nous aider à briller au quotidien et à prendre soin de notre corps. Et bien le marc de café, c'est aussi excellent pour les secrets de beauté !

✓ **Faire un gommage**

On ne vous apprend rien, le marc de café a une texture granuleuse. Et c'est donc un ingrédient tout indiqué pour vos gommages de peau! Vous pouvez l'utiliser pour le corps ou le visage.

Pour votre visage, vous pouvez vous préparer un mélange à base d'une cuillère de marc de café, une cuillère de miel et une cuillère d'huile d'amande, et l'appliquer doucement sur votre visage en massant doucement pour exfolier votre peau.

✓ **Adoucir les lèvres**

Le coté granuleux du marc de café est parfait pour exfolier et gommer. Pour les lèvres gercées, mélanger une demi cuillère de marc de café à une demi cuillère de miel et on obtient un gommage idéal pour les lèvres abimées.

IV.3. Préparation des biosorbants :

Les déchets sont lavés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée plusieurs fois avant utilisation, puis séchés dans une étuve à 105 °C pendant 24h. Ainsi les adsorbants sont broyés et tamisés (tamis à mailles $\leq 250\mu\text{m}$) pour avoir une poudre fine. La caractérisation préliminaire des biosorbants ainsi obtenu comprenait la détermination de pH_{PCZ} (pH au point de charge potentiel zéro), l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, la surface accessible au Bleu de Méthylène et finalement la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La figureIV.2 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

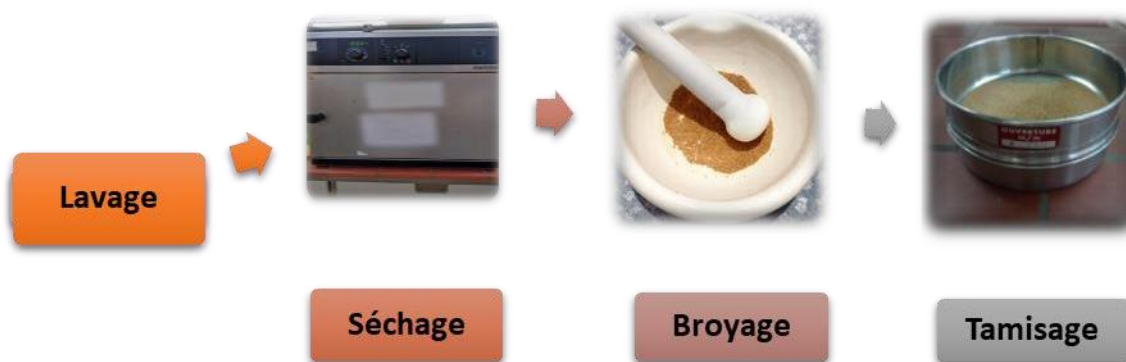


Figure IV.2. Procédés du prétraitement des biosorbants.

IV.4. Description des techniques de caractérisation :

IV .4 .1. Indice d'iode

IV.4.1.1. Définition

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode

ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 \AA . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores [1].

IV.4.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



IV.4.1.3. Réactifs

- Solution d'iode (0,1N);
- Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N) ;
- Solution d'amidon (1%) dans l'eau bouillante ;
- Acide chlorhydrique (5% v/v) ;
- Solution bichromate de potassium (0,1N) ;
- Solution d'iodure de potassium (0,1N).

IV.4.1.4. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

I.4.1.5. Détermination de l'indice d'iode

Peser 1 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150 °C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{Éq. IV.3})$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (\text{Éq. IV.4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{Éq. IV.5})$$

IV.4.2. Indice de Bleu de Méthylène

IV.4.2.1. Définition

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [2]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 Å² [3]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [4-6].

IV.4.2.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

IV.4.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2.5 mL d'acide acétique fumant dans 900 mL d'eau distillée et diluer jusqu'à 1 L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1,2 g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100 mL d'acide acétique (50%) et diluer à 1L.

Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 mL) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Pipeter 10-7,5-5 et 2,5 mL de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 mL et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000,6000 et 3000 µg/L qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda = 620$ nm.

***Procédure :**

Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25mL de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes.

Filtrer et analyser à $\lambda=620$ nm.

***Calculs :**

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{eq}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{Éq. IV.6})$$

I.4.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de matériau étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On applique l'isotherme de Langmuir pour calculer la capacité d'adsorption maximale (b). La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante [7]:

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (\text{Éq. IV.7})$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g) ;

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

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

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (119Å^2) ;

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène (319.86 g/mol).

IV.4.4. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

IV.4.4.1. Définition

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

IV.4.4.2. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du charbon.

IV.5. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Cette technique est utilisée pour l'identification de molécules à partir de longueurs d'onde d'absorption dans le domaine de l'infrarouge moyen. La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ compris entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu = 1/\lambda$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ compris entre 2,5 et 25 μm soit ν compris entre 0,04 et 0,4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent [8].

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre de transformée de Fourier de type IR Prestige-21 Shimadzu FTIR (Figure B.I.10). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de longueur d'onde 4000-400 cm^{-1} .

***Protocole expérimental :**

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 10 mg d'échantillon sont mélangés à 100 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur.



Figure IV.3. Spectrophotomètre FTIR.

IV.6. Choix de la molécule étudiée :

Notre choix s'est porté sur le phénol, Le phénol est un xénobiotique, appartenant aux composés aromatiques, qui représentent la deuxième classe de composés organiques les plus abondants dans la nature [9]. C'est un produit majeur de la grande industrie, en servant de précurseur pour la fabrication d'une variété de résines (phénolique, époxy, polycarbonate et polyamide) [10]. Le phénol et ses dérivés sont généralement trouvés dans les rejets d'eaux industrielles provenant des industries de produits chimiques, pesticides, conversion du charbon, papiers, raffinage du pétrole etc.

IV.7.1. Caractéristiques physico-chimiques du phénol :**IV.7.1.1. Caractéristiques physiques**

Dans des conditions normales de température et de pression, Le phénol est une masse solide, incolore, hygroscopique, cristalline ou en forme d'aiguille, qui vire au rose ou au rouge en présence d'impuretés, d'eau ou de lumière. A 25°C, Le phénol est moyennement soluble dans l'eau (environ 80g/L) pour un total de 65°C. Il est également extrêmement soluble dans de nombreux solvants organiques courants tels que l'acétone, l'éthanol, l'éther ...[11].

IV.7.2 Risques

Le phénol est un composé toxique facilement transporté par la peau, les voies respiratoires et le tube digestif. Il est connu pour affecter le système nerveux central et causer des dommages au foie et aux reins. Le contact avec la peau peut provoquer des brûlures au même un empoisonnement pouvant entraîner la mort. Le contact avec les yeux peut causer des blessures graves, voire la cécité. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut également provoquer une intoxication. Le phénol libère des fumées toxiques lorsqu'il est chauffé. Ce qui présente un risque d'incendie. Le phénol doit être stocké à l'abri des oxydants forts dans un endroit frais et bien ventilé, à l'abri de la lumière et de toute source d'inflammation. La réaction du phénol avec le formaldéhyde est à éviter car la réaction est violente voire explosive [12].

IV.8. Méthodologie expérimentale

IV.8.1. Préparation des solutions aqueuses de phénol

Une quantité de la poudre du phénol est pesée et diluée dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

IV.8.2. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de d'intensité lumineuse absorbé par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiomètre a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants :

- ✚ Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- ✚ C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- ✚ Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un

instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

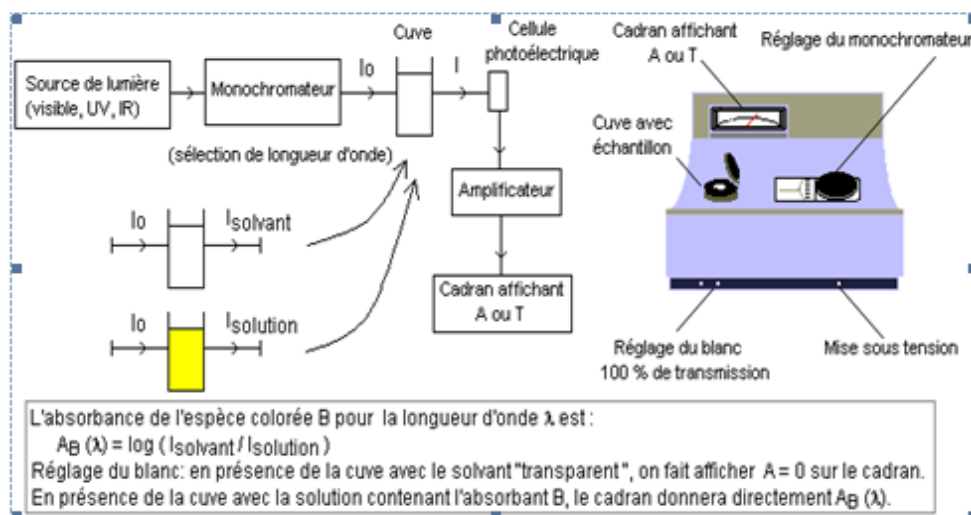


Figure IV.4. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

IV.8. 3. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

a. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur L de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ϵ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon l C \quad (\text{Éq.IV.8})$$

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident

ϵ : Coefficient d'extinction moléculaire.

l: Epaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance

. Le coefficient ϵ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et de la nature du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes tautomères qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini [0-1,2], les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant [13-15].

IV.8.4. Etalonnage des solutions

Nous avons préparé d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration (C).

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil *Shimadzu 1240 UV-Vis* permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1cm de longueur.

IV.8.5. Spectre d'absorption du phénol :

Le spectre de balayage UV/visible du phénol en solution aqueuse est montré sur la figure IV.5

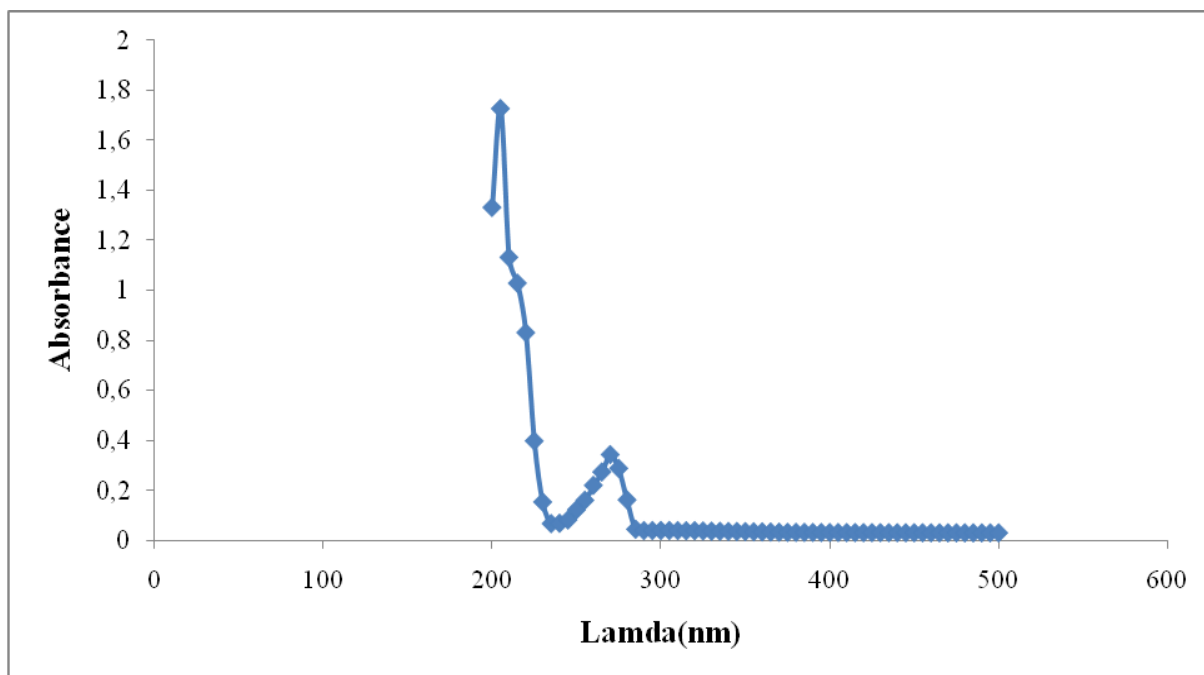


Figure IV.5. Spectre de balayage du phénol

On remarque, que le spectre d'absorption du phénol présente deux bandes principale :

- La bande principale étant centrée à 270nm
- Et la bande secondaire sur 200nm

C'est à partir de ces résultats qu'on a pu savoir que le phénol possède deux formes structurales. Une forme moléculaire (correspondant à la bande sur 270nm) et une forme anionique (correspondant à celle sur 200nm).

On remarque également que le phénol absorbe jusqu'à 290nm au-delà de laquelle il absorbe très faiblement.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/L, la courbe d'étalonnage du phénol est donnée par la courbe de la figure IV.6.

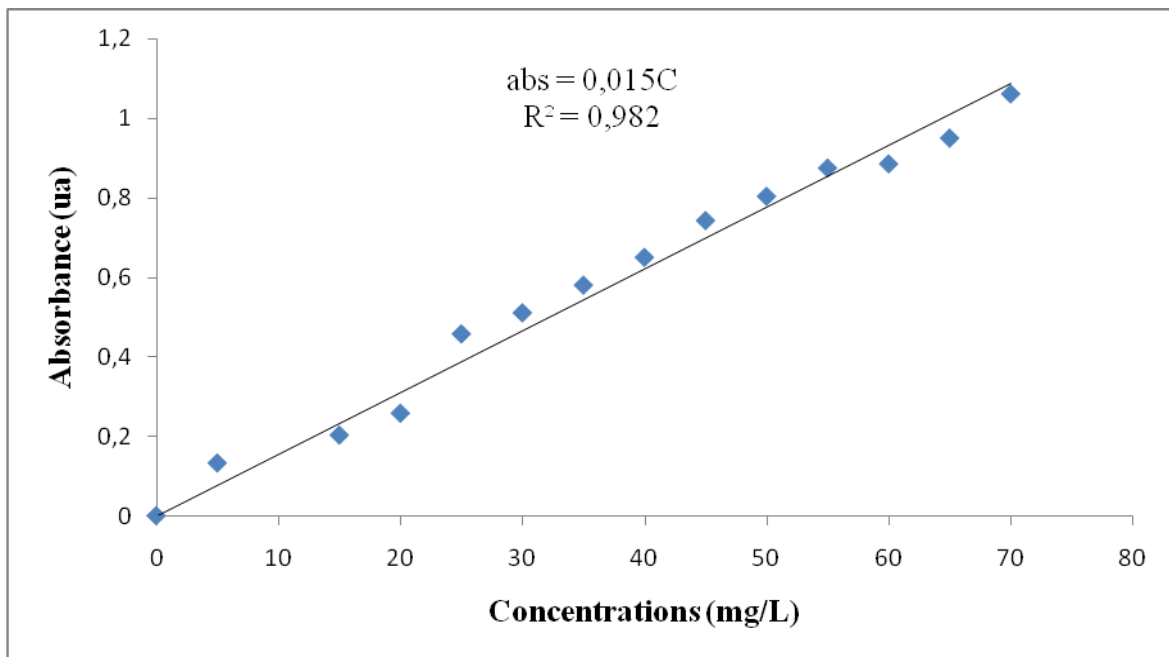


Figure IV.6. Courbe d'étalonnage du phénol.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est : $A=0.015 * C$ pour le phénol, avec un coefficient de régression $R^2=0.98$; ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations d'une solution donnée du phénol

IV.9. Etude de l'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques et des sels [16-17].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux aux pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux aux pH plus élevés. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [81], [16,19].

Cependant, la charge de surface de l'adsorbant peut être modifiée par le pH de la solution externe. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution de Pentachlorophénol, la gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une dose déjà déterminée de chaque matériau. Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Nous avons étudié trois gammes de pH pour l'adsorption du PCP, une gamme de pH acide de 2, 4, une gamme de pH basique de 8, 10 et 11 qui est le pH de la solution du PCP et finalement le pH neutre.

IV.10. Procédure d'adsorption :

Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer la capacité d'adsorption maximale des matériaux synthétisés.

Dans ce but, des volumes de 25mL prélevés de la solution du phénol de concentrations choisies arbitrairement (100 à 1000 mg/L). Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1 g de chacun des matériaux utilisés (marc de raisin MR et marc de café MC). Les solutions ont été analysées au bout de 120min. La centrifugation en vue de la séparation du matériau et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_{eq}) / R \quad (\text{Éq IV.9})$$

Et pour le pourcentage d'élimination :

$$P (\%) = 100 * (C_0 - C_{eq}) / C_0 \quad (\text{Éq IV.10})$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg de colorant/g d'adsorbant ;

C_0 : Concentration initiale en mg/L ;

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L ;

R : masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).

IV.10.1 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liante, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.

✓ Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant Q_{ads} (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution $C_{\text{éq}}$ (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide de l'équation (Éq IV.9).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées par le modèle classique de Langmuir, avec une qualité statistique satisfaisante, des coefficients de corrélation acceptables étant en général supérieurs à 0,99.

IV.11. Résultats et discussions :

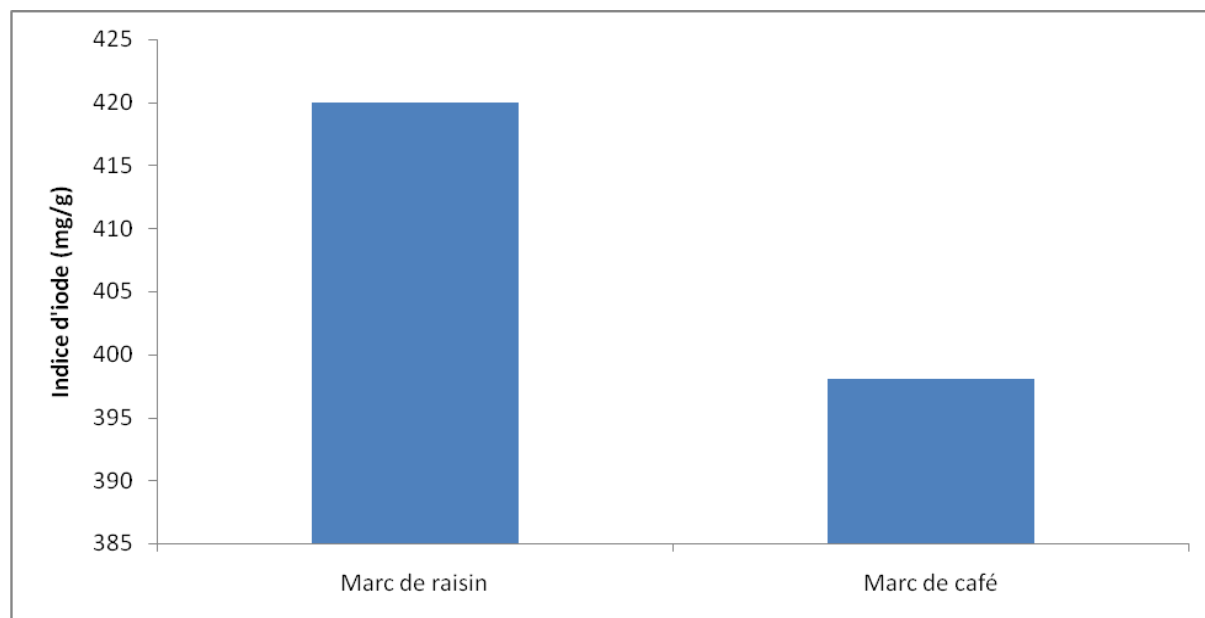
IV.11.1 Caractérisation des matériaux :

IV.11.1.1. Indice d'iode :

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier. Afin de comparer les matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour les deux matériaux et les avons regroupés dans le tableau. La figure IV.1 les représente sous forme d'histogrammes.

Tableau IV.1. Détermination de l'indice d'iode des deux matériaux étudiés.

Adsorbants	MR	MC
Indice d'iode (mg/g)	420	398

**Figure IV.7.** Valeurs de l'indice d'iode des divers matériaux.

La représentation graphique montre les valeurs de l'indice d'iode des deux biosorbants : Marc de raisin et marc de café. Les valeurs de l'indice d'iode sont 420 et 398 mg/g respectivement.

Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu par le marc de raisin. Ces valeurs d'indice d'iode traduisent bien que nos matériaux contiennent une microporosité moyenne et non négligeable pour des adsorbants naturels car un bon charbon actif doit avoir un indice d'iode $> 900\text{mg/g}$.

Ces valeurs indiquent aussi les bonnes capacités d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires.

IV.11.1.2. Indice de Bleu de Méthylène :

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon

Company méthode TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec l'adsorbant. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 2, la représentation graphique est mentionnée ci-dessous.

Tableau IV.2. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène.

Matériau	MR	MC
Indice de BM (mg/g)	119	98

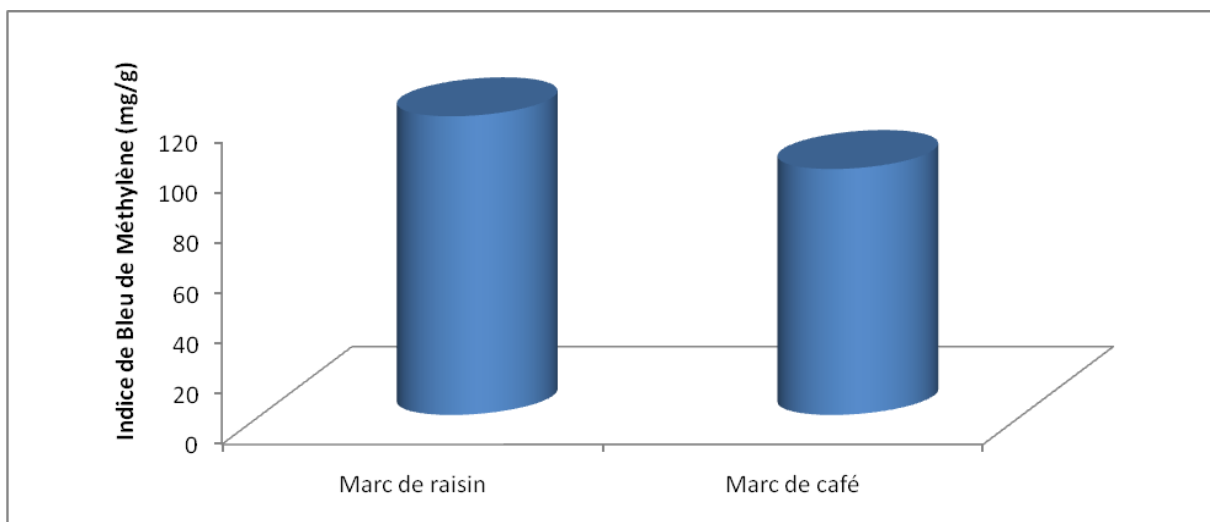


Figure IV .8. Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés.

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 119 et 98 mg/g respectivement pour marc de raisin et le marc de café. Ces valeurs montrent que le marc de raisin a une mésoporosité plus importante que le marc de café.

IV.11.1.3. Surface accessible au Bleu de Méthylène :

Le Bleu de Méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs [20].

La concentration du Bleu de Méthylène à l'équilibre est calculée par l'équation

$A=0.169 C_{\text{éq}}$ à la longueur d'onde $\lambda = 665 \text{ nm}$ puis on applique le modèle de Langmuir. La surface accessible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux est calculée par l'équation (IV.7), les résultats sont tabulés dans le tableau IV.3:

Tableau IV.3. Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.

Matériaux	$S_{(\text{BM})} (\text{m}^2/\text{g})$
MR	612
MC	545

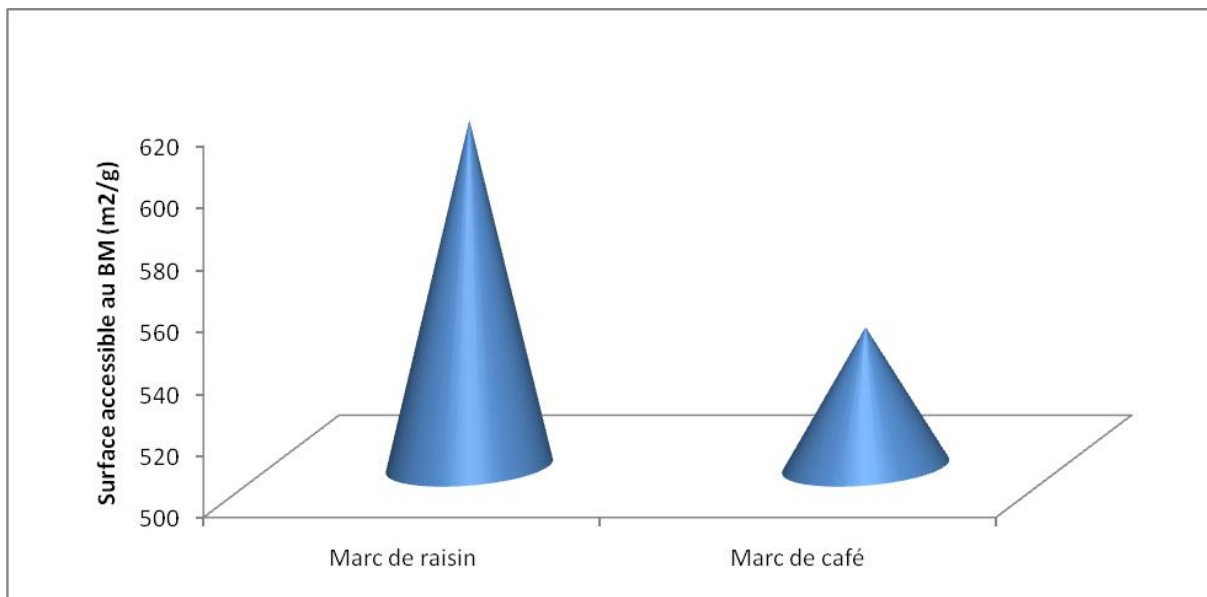


Figure IV.9. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des deux matériaux étudiés.

La surface spécifique (disponible pour le Bleu de Méthylène) est de $612 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le marc de raisin et 545 pour le marc de raisin, ce qui est appréciable. La capacité d'adsorption vis-à-vis du Bleu de Méthylène est déterminée pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que cette molécule occupe une surface de 119 \AA^2 .

IV.12. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ}

Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau et leur représentation graphique est sur la figure.

Tableau IV.4. Point de charge zéro des deux matériaux.

matériaux	pH_{pcz}
Marc de raisin	6.40
Marc de café	6.80

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($pH < pH_{pcz}$), la surface du matériau étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($pH > pH_{pcz}$), la surface étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{pcz} , il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH_{pcz} , il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [21-23].

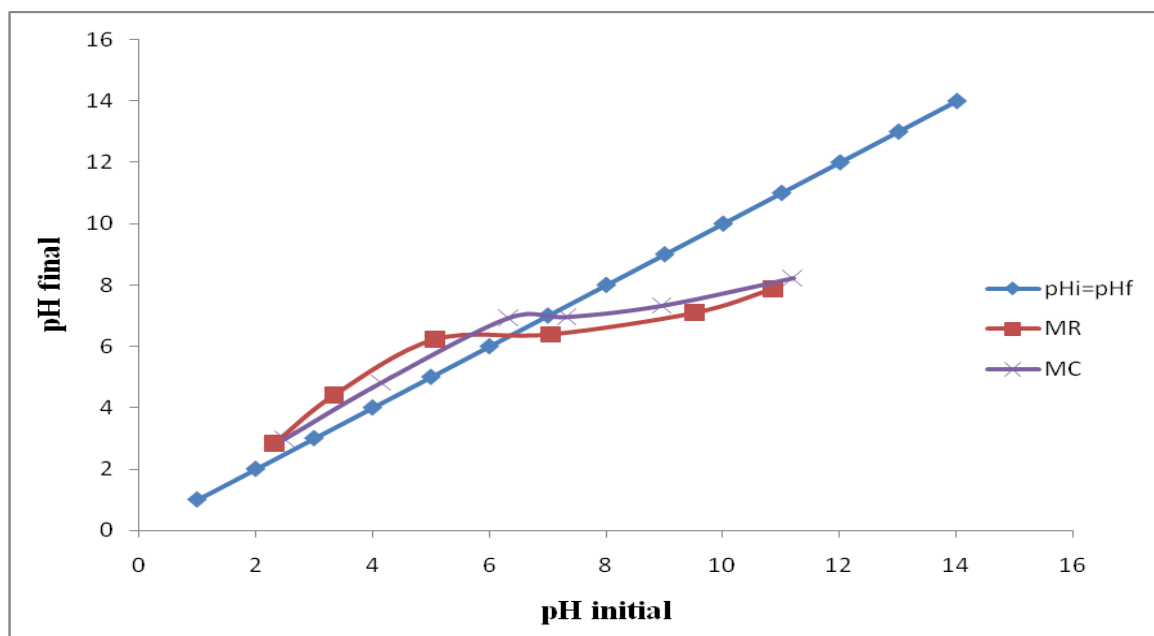
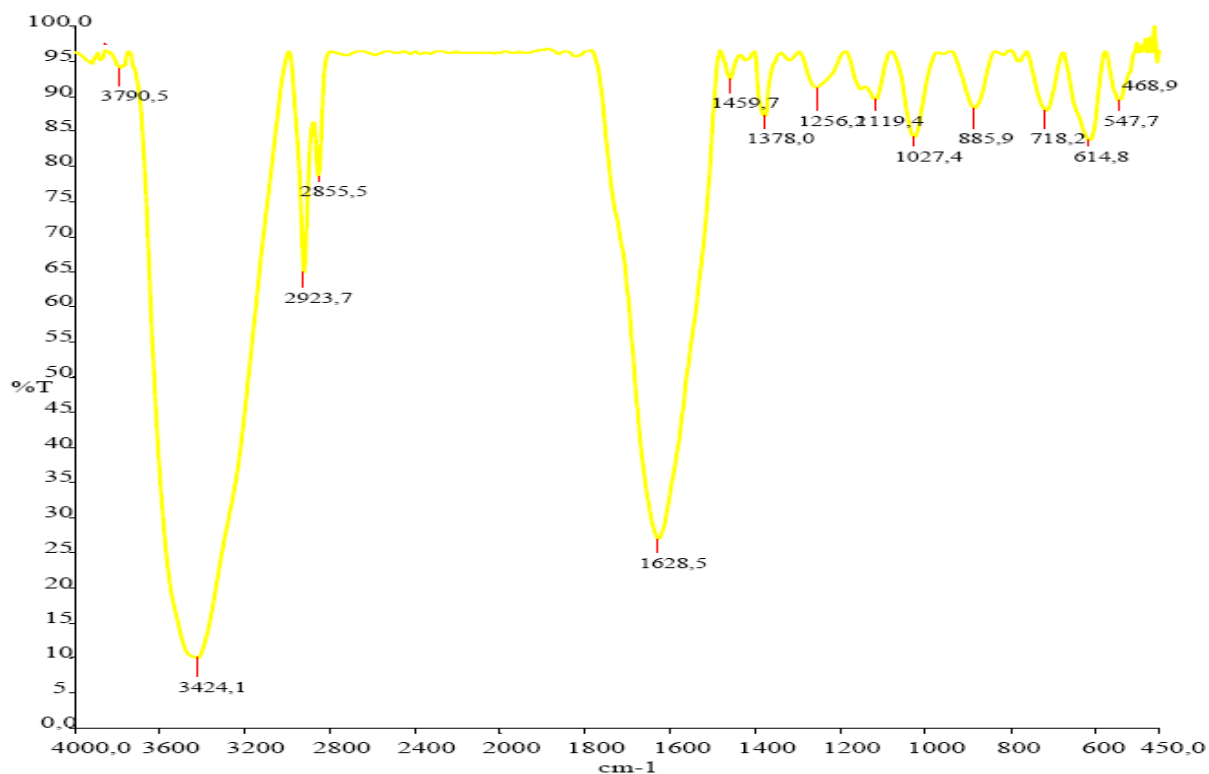


Figure.IV.10. Représentation graphique du pH_{pcz} des deux adsorbants naturels.

IV.11. Etudes des états de surface par IRTF :

Le spectre Infra Rouge à Transformée de Fourier du marc de raisin est présenté sur la figure IV.11.



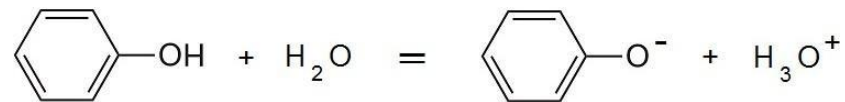
Pour le marc raisins à l'état brut,

- En de ça de 1000 cm^{-1} , divers spectres correspondant aux déformations des liaisons C-O-H dans les acides carboxyliques,
- Dans le domaine de $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ on observe plusieurs spectres d'absorption correspondant à la vibration de la liaison C-N,
- Deux bandes autour de 1459.7 et 1628.5 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons N-H,
- Deux pics à 2855.5 et 2923.7 cm^{-1} correspondant à la liaison de valence C-H,

- Une bande assez large à 3424.1 cm^{-1} indiquerait la présence de fonction alcool (liaison OH).

IV.13. Influence du pH

La figure 6 montre l'effet du pH sur l'adsorption du phénol, on constate que la capacité d'adsorption est maximum à $\text{pH} = 2$. A l'état acide, la charge positive est dominante sur la surface de l'adsorbant et ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives des phénolates formées ce qui favorise l'adsorption suivant la réaction suivante :



Par contre à l'état basique, la charge dominante de la surface de l'adsorbant est négative ce qui diminue l'adsorption des phénolates portant la même charge.

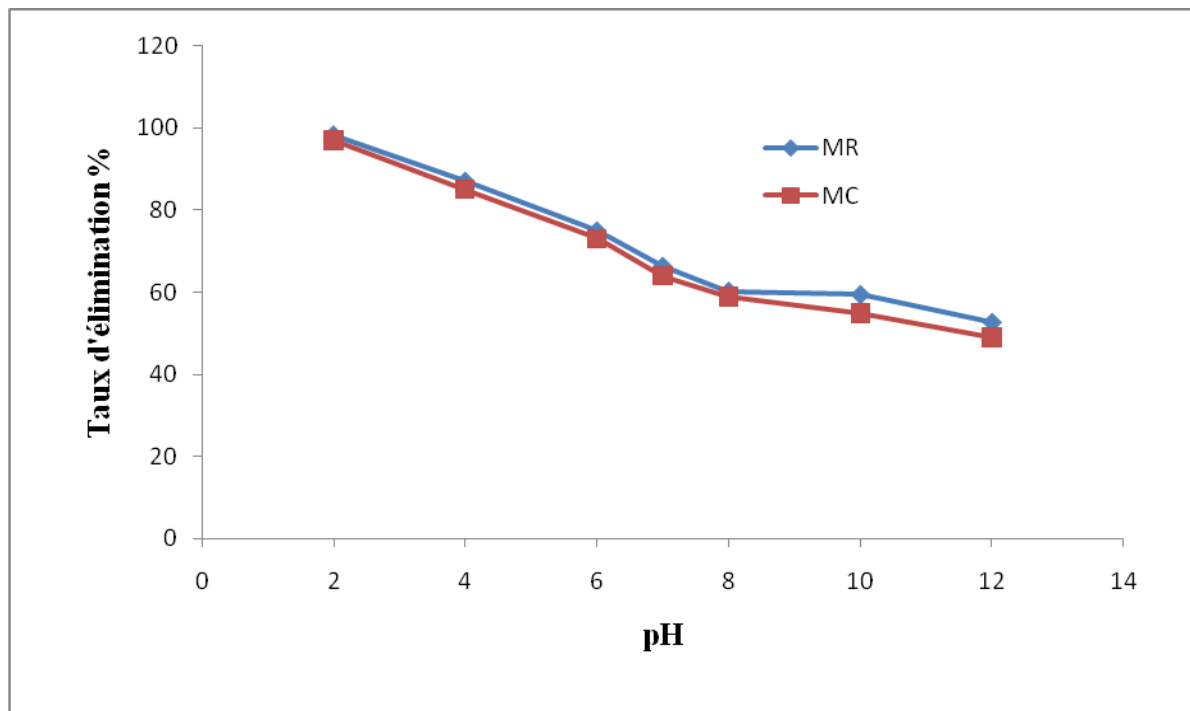


Figure.IV.12. Isothermes d'adsorption du PCP

IV.14 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer. [24]

La modélisation de ces données permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.....etc. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Freundlich (qui est une loi en puissance) et Langmuir (basé entre autre sur l'hypothèse d'une monocouche en surface) [25], car ils sont les plus simples et les plus répandus.

❖ Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

Dans cette partie, on a étudié l'isotherme d'adsorption du phénol sur les différents biosorbants. Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL de chacune des solutions filles de concentration connues variant de 100 à 1000 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé et la quantité q_e est calculée selon l'équation (1).

$$q_e = [(C_o - C_{éq}) / m \cdot 1000] \cdot V \quad (\text{Eq.IV.11})$$

Où :

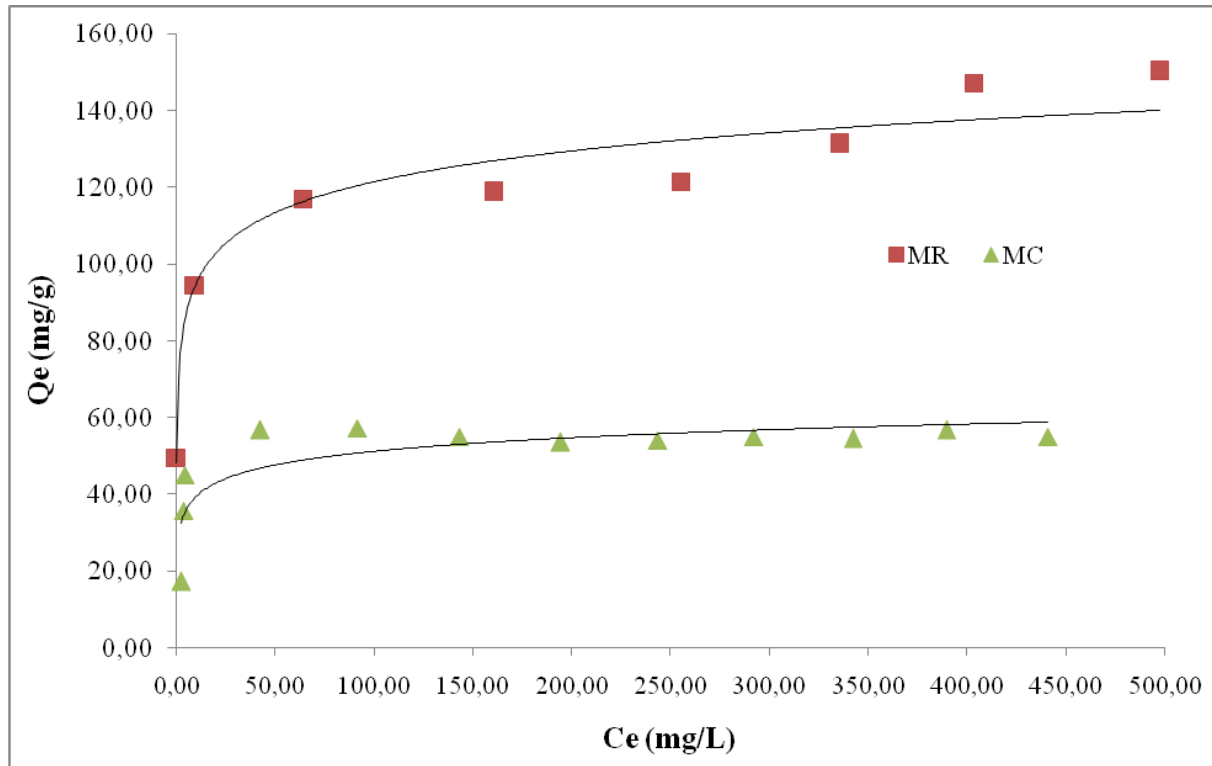
C_o : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

$C_{éq}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

V : volume d'adsorbant (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ (Figure IV.12) ; Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.



La figure IV.12. Représente les isothermes d'adsorption du phénol par les différents systèmes étudiés, ils montrent que tous les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire [26-28].

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du phénol augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des supports étudiés.

Les figures montrent que cette capacité d'adsorption du phénol dépend fortement de la nature du matériau utilisé.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

L'adaptation du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol par tous les systèmes avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire afin de calculer la constante b (mg/g) obtenue à partir de la pente. Le tableau IV.5 récapitule l'ensemble des caractéristiques des

isothermes étudiées.

Tableau IV.5 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du phénol par les deux matériaux étudiés.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	R ²
MR	$Y=0,007x+0.072$	150	0,98
MC	$Y=0,017x+0.039$	59	0,99

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du phénol obtenues pour les deux adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 150 et 59 mg/g de phénol a été obtenues pour le marc de raisin et le marc de café en poudre ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour ces substances.

Nous pouvons dire que la bonne adsorption du phénol sur le marc de raisin est due probablement à la présence d'une porosité accrue. Donc, notre Biosorbants présente une excellente affinité pour ce polluant.

Conclusion

Les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de l'environnement de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement socialement et environnementalement rentables. Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part par ce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser des déchets abondamment disponible dans notre pays.

La caractérisation des poudres de marc de raisin et marc de café a été guidée et optimisée grâce à des méthodes volumétriques telles que l'indice d'iode, l'indice de Bleu de Méthylène (BM) et la surface accessible au BM ainsi que le pH_{pcz} et la spectroscopie Infra Rouge.

Les résultats montrent que :

- Les poudres de marc de raisin ont une mésoporosité et microporosité plus importante par rapport aux poudres de marc de café.
- Le marc de raisin peut s'avérer très utile dans le traitement des eaux contaminées par un polluant acide.

En conclusion on peut dire que le marc de raisin et le marc de café sont des bons adsorbants naturels. Ces supports naturels peuvent être exploités dans la purification des effluents industriels et la protection de l'environnement. A partir de ces résultats, on peut conclure que MR et le MC peuvent être utilisés efficacement comme adsorbant à faible coût, pour l'élimination du phénol.

Comme perspective, on peut dire que ces biomatériaux peuvent servir d'avantage pour la préparation des charbons actifs.

Référence bibliographique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

[1] BOURAS O., Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse d'Etat, Université de Limoges, France 15 ,2003

[2] BOUAZZA F, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, MEMOIRE Magister, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM, P 1-4-5,2012

[3] Y. You, H. Zhao, George F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxydes, Colloide and Surfaces, A: Physico-chemical and Engineering Aspects 205 (2002) 161-172.

[4] Ahmed M J, Dhedan S K, 2012. Equilibrium isothermes and Kinetics modeling of méthylène bleu adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phase. Equil. 317 (2012) 9-14.

[5] Benamraoui F, 2014. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas Setif-1 ufas (Algérie).

CHAPITRE I : Le phénol

[1] SAAB INSAF /BERKANE BEN KOIBICHE KHAOULA (etude de la variation des rapports adsorbant /catalyseur sur la dégradation du phénol2021/2022

[2] Rapport, "The Chemistry of Phénols", John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England (2003).

[3] M. Ehtash, "Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants", Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France (2011).

[4] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.

[5] L. YOUCEF, S. ACHOUR. Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra, 2004.

[6] B. Charrière, "Les composés phénoliques marqueur s de la matière organique terrestre dans deux écosystèmes marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt", Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France (1991).

[7] SAAB INSAF /BERKANE BEN KOIBICHE KHAOULA (etude de la variation des rapports adsorbant /catalyseur sur la dégradation du phénol2021/2022

[8] L.A. Pacheco Palencia, "Chemical caractérisation, bioactive prophéties and pigments stabilité of polyphénols in ACAI (Euterpe Oleracea Mart)", PhD Thésis, Texas A&M Université, U.S.A (2009).

[9] L. Layton, "Reversing It self, FDA expresses concerné over Heath Risk frome BPA", Washington Post, U.S.A (2010).

- [10] D. Podlipna, M. Cichna-Marki, “déterminations of bisphénol A in canned Fish by sol-gel immunoaffinity chromatographie, HPLC and fluorescence detection”, European Food Research Technology 224 (2007) 629-634.
- [11]. J. Moreira del Rio, “Photocatalytic dégradation of phénolique compounds in water : irradiation and kinetic modeling”, PhD thésis, Université of Western Ontario, Canada (2011) .
- [12] S.MOUSSAOUI, Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p.2.
- [13] LIDE D.CRC Handbook of Chemistry and Physiques, Internet Version 2005, <http://www.hbcernetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. If a spécifiques table is cited, use the format : ”Physical Constants of Organic Compounds”, in CRC Handbook of Chemistry and physiques, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <http://www.hbcernetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [14] SAAB INSAF ?BERKANE BEN KOIBICHE KHAOULA (etude de la variation des rapports adsorbant /catalyseur sur la dégradation du phénol2021/2022
- [15] M. Ehtash, “Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants”, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France (2011).
- [16] INERIS, “ Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l’Environnement Industriel et des risques INERIS–DRC-01-25590-01DR021. N°2-1 (2005) 1-47.
- [17] V.A. Solooukhine, W. Postumus, J.C.M. Brokken-zijp, J. Loos, De With G., Mechanical prophéties of silica- (meth(acrylate) hybrid castings on polycarbonate substrat, Polymère, 2002,43,669-6181.

CHAPITRE II : Adsorption

- [1] F. Rahal ‘Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différents méthodes », université de Msila- Algérie 2009.
- [2] L. NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p23.
- [3] <http://pesticides.e-moniste.Com>.
- [4] DENDEN. R, CHIBANI. A, « Étude de l'adsorption du colorant azoïque Noir Eriochrome T par charbon actif », Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [5] S. KENOUCHE, Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène, Notes de cours, Université de Biskra, Année universitaire, Algérie, (2016).
- [6] N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Université of Souk Ahras, Algérie, (2013).

- [7] R. CALVET, M. TERCE, J.C. ARVIEU, ANN. AGRON 31, (1980), p.385-427
- [8] M.A. Ferro-Garcia, J. RIVERA-UTRILLA, I. BANTISTA-TELEDD, A.C. MORENO-CASTILLA, Langmuir 14, (1998), p.1880-1886.
- [9] J. Wang and H. Chen, "Catalytic ozonation for water and wastewater treatment : recent Advanced and perspective," Sci. Tot. Env., vol. 704, p. 135249, 2020.
- [10] Bekouches. Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, université Mentari Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- [11] M.A.Brown, S.C.Devito, Critical review in environ. Sc.Techn. 12(3) 1993 405-414.
- [12] Y. BESSE KHOUAD, D. ROBERT, J.V. WEBER, « Synthèses of Photocatalytic TiO₂ nanoparticules: optimization of the preparation conditions », J.photochem.photobiol.A: chemistry, 2003, 157, 47-53.
- [13] S.SAKTIVEL, B.NEPPOLIAN, M.V. SANRAR, B.ABABINDOO, M. PALANICAMY, V. MURUGESAN, «Solar Photocatalytic degradation of azo dye : comparison of Photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ », Solar energy Materials & Solar cells, 2003, 77,65-82.
- [14] S.BOUAFIA-CERGUI, «photocatalyse solaire : une solution émergente pour la dépollution des eaux » ; Centre de développement des énergies renouvelables, Algérienne 2005.
- [15] A recent review on nanostructured titania photocatalysts: X, Chen, S.S.Mao, et al, Rev. 107(2007) 289.
- [16] F.A Mano, O.O.prieto-Malraney, Y.Terada, T.Yasamoto, T. Shibayama, B. Othani. Chem. Mater. 21 (2009) 2601.
- [17] CHITOURC. Physico-chimie des surfaces «l'adsorption gaz – solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications université, Edition n°4556,09/2013.
- [18] C.D.S. Tomlin«The pesticide manual, a Word compendium, British crop protection Council ».Farnham, Surrey, 11eme Edition. (1997) p. (68-125).
- [19] T.Sato; R.Ruch.« stabilization of colloidal dispersions by polymer Adsorption ».Ed: Dekker; New York, Surfactant Science Series, 9. (1980).
- [20] E. Guibal.« Separation and purification Technology, Sep purif Technol ».38 (2004) p (43).
- [21] R.N. Young. R.G. Cloutier, p. Wity, C. Geot. Journal, 25. (1993) p. (33-45). [64] E. Mechrafi ; Adsorption, «désorption, «désorption et mobilité de herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat (2002).
- [22] M.Arias, M.T.Barral, J.C.Mejuto, J.Chemosphere, 48, 1088, (2002).
- [23] BOUAZIZ. T, « Adsorption de colorant anionique «méthylorange» sur un biosorbant (coquille d'amande)» Mémoire de master, Université de M'sila, Algérie, (2018)

[24] SLEJKO E. L. and DEKKER M, « Adsorption Technology»; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).

[25] Bouziane N. Élimination du 2- Mercaptobenzole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon active en poudre ; Mémoire de Master, Université Mentouri- Constantine, 30/05/2007.

[26] N.Ladjal, Elaboration Caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés de composés organiques, mémoires de Magister, Université de M'sila 2013.

[27] C.T.Chiou, L.J. Peters, V.II.Freed.J.Environmental science and technology, 11,475-478, (1979).

[28] SS. Mourou, préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. (2017)

CHAPITRE III : biosorbant

[1] O. Sofiane, M. abd El Hak. Mémoire de fin d'études «Epuraton des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants» (Marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes).

[2] Volesky B., Biosorption of Heavy Metals, 1990, Floride, CRC Press (ISBN 0849349176).

Ouldmoumna Aoumria. 2013. « etude de la bisorption de certains colorants basiques ». Université de mostaganem.

[4] Gregorio Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Biores. Technol., 2005, 97, pp. 1061-1085.

[5] Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. Int. J. Miner. Process., 1998, 53, pp. 107-120

[6] Susan E. bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian. A review of potentially low - cost sorbents for heavy metals. Water Res., 1999, 33, pp. 2469- 2479.

[7] Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Biores. Technol., 2006, 97, pp. 104-109.

[8] M.M. Mortland, S. Shaobai, S.Boyd. Clays and Clay Minerals, 34(581), (1986).

[9] F. Ben Brahim, H. Bellil. Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution

[10] SAAB INSAF ?BERKANE BEN KOIBICHE KHAOULA (etude de la variation des rapports adsorbant /catalyseur sur la dégradation du phénol 2021/2022

[12] ikram khaoula dammane, samra moussa (traitement d'une substance polluante par adsorption en utilisation un support poreux a base de graines de figues de barbarie 2020/2021

Chapitre IV :expérimentale

- [1]. S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [2] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [3] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, . Carbon Sci. 5, 170. (2004).
- [4] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [5] M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).
- [6] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. Fuel Processing Technology, 62, 45–52. (2000)
- [7] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. Fuel Processing Technology, 62, 45–52. (2000).
- [8] S.G.Derveaux. « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).
- [9] C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China, 2005.
- [10] TCHUIFON TCHUIFON Donald Raoul « adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café » thèse de doctorat 2016
- [11] Mme Saidi Imene, « caractérisation et valorisation d'une plante de la famille des fabaceae : Gleditsia triacanthos de la région de Sidi Bel Abbès : Extraction des substances bioactives » Thèse doctorat (2019)
- [12] Prochaz Kova D. Bousova I. Wilhelmova N. (2011). Antioxidant and prooxidant of flavonoids. Fitoterapia 82 : 513-523
- [13] Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, J. chem Technol Biotechnol 77(2001), 102-116.
- [14] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 162 (2004) 317–322.
- [15] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, « Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant », journal of bioresource technology, 2008.

[16] M. M. Ba-Abbad, M.S. Takriff and A. W. Mohammad. Enhancement of 2-chlorophenol photocatalytic degradation in the presence Co²⁺-doped ZnO nanoparticles under direct solar radiation

[17] R. Djellabi « Contribution de la photo-catalyse à l'élimination des polluants industriels», thèse de doctorat, Université de Annaba, 2014.

[18] J. Xiea, Z. Zhoub, Y. Liana, Y. Haoa, P. Lia, Y. Weib, Synthesis of α -Fe₂O₃/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation J. Ceramics International 41(2015)2622–2625

[19] F.Barka-bouaifel « Détection d'interactions moléculaire par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique de polluants organique sous irradiation visible », thèse de doctorat en cotutelle, Université de Lille et de L'Université de Bejaia, 2012.

[20] SS. Mourou, préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. (2017)

pHpcz

[21] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes Pigments, 75, 143–149. (2007).

[22] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. J. Hazard. Mater, 141, 70–76. (2007).

[23] N.Douara, « Etude de la fixation des colorants par un déchet solide modifié chimiquement en mode batch », mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2008.

[24] L. Naidja, «Élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine

[25] T. Ferreira d'O. Penalver, «Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2011.

[26] B.Bestani, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, 2005.

[27] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. J. Hazard. Mater, 141, 819–825. (2007).

[28] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. J. Hazard. Mater, 141, 70–76. (2007).

[29] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. J. Hazard. Mater, B139, 280–285. (2007).