

République algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique
Université de Blida -1-
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention du Diplôme de Master 2 en Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

Adsorption du diclofenac et bleu de méthylène en systèmes monosolutés simples et en mélanges binaires sur une biomasse naturelle à base de déchets agricoles (palmier dattier)

Réalisé par :

HOUARI Siham

Soutenu le : 28/06/2022

Devant le jury composé de :

Promotrice: M^{eme}LOUADJ AMEL MCB CU-TIPAZA

Co-promoteur : Mr. BOURAS OMAR Professeur USDB1

Année universitaire 2021/2022



REMERCIEMENTS

En premier lieu, je voudrais remercier ALLAH, le tout puissant, qui m'a donné La force et la patience d'accomplir ce modeste travail.


Je tiens à exprimer mon plus profond remerciement à mes parents pour leur soutien, leur compréhension, ainsi que pour leurs encouragements sans cesse.

Je tiens également à remercier infiniment ma promotrice Madame LOUADJ AMEL pour sa patience et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire ; Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils qu'il m'a apportés tout au long de la thèse. Un grand merci en particulier à Monsieur le professeur BOURAS OMAR mon Co-encadreur pour ses conseils et ses encouragements.

C'est un plaisir de remercier Monsieur le Professeur HARTANI TAREK, directeur de l'institut des sciences centre universitaire de Tipaza, qui m'a accueilli dans son laboratoire pour effectuer ce travail. Je remercie également Mer ACHOUR ABDERAOUF directeur des études centre universitaire Tipaza pour son soutien moral et ses encouragements.

Je remercie tous les ingénieurs, les techniciens et chercheurs du laboratoire de département de la science et de la vie TIPAZA : Sadaoui Amel, Laghouati Salma, ben Mohamed Hasnia, Kouache Yousra et Khedmadji Djahida pour l'aide technique, académique et scientifique qui m'a apporté durant toute la durée de ce travail. Ainsi que tous les membres du laboratoire de génie des procédés Université saad dahlab de BLIDA.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans associer toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail



DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

*À l'âme de **mon frère Salim**, que dieu vous garde dans son vaste paradis.*

*À la personne la plus chère à mon cœur **ma mère** la source de mes efforts, qui m'a supporté vaillamment pas à pas tout au long de ma vie, je te dois ma réussite, mon éducation, ma fierté.*

*À la personne qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, mon soutien moral, **mon père** qui je porte son nom avec fierté et dignité.*

À mes chères sœurs et ses époux,

À mes chers frères et leurs femmes.

*À mes nièces et mes neveux en particulier **CHAWKI**.*

*À mes chères collègues **Amel, Salma, Yousra, Djahida, Hasnia, Wassila** et **Imane** ainsi que **hcene, Halim, Abdelghani, Zohir** et **M'hamed**.*

*À mes amis et mes camarades en particulier **Abdennour**. Sans oublier tous mes enseignants surtout **Madame SAMRA**.*

*À toute **la promotion 2021/2022** génie de l'environnement.*

*À **ma famille** de grands jusqu' aux petits.*

Un grand merci à vous...!

 **Siham**

المخلص

تتمثل هذه الدراسة في تقييم الكتلة الحيوية الوفيرة الناتجة عن المخلفات الزراعية من نخيل التمر لاستخدامها كمادة ممتزة في القضاء على الملوثات الناشئة وبالتالي حماية البيئة. تم تنشيط هذه الأخيرة في البداية باستخدام الصودا الكاوية، واستخدامها كمادة ممتزة حيوية إتجاه الديكلوفيناك وأزرق المثيلين. أجريت الدراسة من خلال وحدة ديناميكية تظهر النتائج التجريبية الكفاءة العالية لهذه الكتلة الحيوية المنشطة في ظل الظروف المثلى حيث تم التخلص على حوالي 91% من الديكلوفيناك و96% لأزرق المثيلين.

الكلمات المفتاحية:

مخلفات زراعية، وحدة ديناميكية، ديكلوفيناك، ازرق الميتيلين.

Résumé

Cette étude consiste à valoriser une biomasse abondante à base de déchets agricoles issue des palmiers dattiers dans le but de l'utiliser en tant que biosorbants dans l'élimination des polluants émergents et donc de protéger l'environnement.

L'activation de Cette biomasse a été réalisée initialement avec la soude caustique puis utilisée en tant que matériau biosorbant envers le diclofenac et le bleu de méthylène. L'étude a été menée en examinant les effets de certains paramètres influençant la sorption tels que le temps de contact, la masse du biosorbant, la température, le pH et la concentration initiale de la solution. Les résultats expérimentaux montrent la grande efficacité de cette biomasse activée. Aux conditions optimales, des taux d'élimination de l'ordre de 91 % pour le diclofenac et 96 % pour le bleu de méthylène ont été obtenus.

Mots clés : Adsorption, Diclofenac, Bleu de méthylène, Biomasse

Abstract

This study consists in valuing an abundant biomass based on agricultural waste from date palms in order to use it as biosorbents in the elimination of emerging pollutants and therefore to protect the environment.

Activation of This biomass was initially so with caustic soda and then used as a biosorbent material towards diclofenac and methylene blue. The study was conducted by examining the effects of certain parameters influencing the sorption such as contact time, mass of the biosorbent, temperature, pH and initial concentration of the solution. The experimental results show a high efficiency of this activated biomass. Under optimal conditions, elimination rates of about of 91% for diclofenac and 96% for methylene blue were obtained.

Key words: Adsorption, Diclofenac, methylene blue, biomass

Table Des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
<i>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	
I.POLLUANTS EMERGEANTS	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités	3
I.2.1. Origine des polluants émergents.....	3
I.2.2. Types des polluants émergents	4
I.3. Diclofenac.....	5
I.3.1. Définition et structure.....	5
I.3.2. Comportement de diclofénac dans l'environnement.....	6
I.4. Bleu de méthylène.....	8
I.4.1. Définition et structure.....	8
I.4.2. Aspect toxicologique et impact sur l'environnement.....	9
I.5. Techniques d'élimination des polluants.....	10
II. ADSORPTION DYNAMIQUE	
II.1. Introduction	14
II.2. Généralités.....	14
II.3. Types d'Adsorption.....	14
II.4. Courbes de percée	15
II.5. Modélisation mathématique de l'adsorption en colonne.....	17
II.6. Types d'absorbants.....	18
III. BIOSORBANTS	
III.1. Introduction.....	20
III.2. Définition.....	20
III.3. Modification des biosorbants.....	20
III.4. Le palmier dattier.....	21
III.5. Ecologie du palmier dattier.....	22
III.6. Nomenclature et origine du palmier dattier	22
III.7. Classification botanique du palmier dattier	23
<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	
Chapitre I:MATERIELS ET METHODES	
I.1. Introduction.....	25
I.2. Matériels et produits utilisées	25
I.3. Préparation de biosorbant	26

I.4. préparation des solutions	26
I.4.1. Solution de diclofenac (20 mg/L).....	26
I.4.2. Solution de bleu de méthylène (0.5 mg/l).....	26
I.5. Détermination des propriétés physico-chimiques de la biomasse activée	26
I.6. Détermination de la courbe d'étalonnage des polluants étudiant	27
I.7. Etude de la biosorption en mode continu (dynamique)	28
Chapitre II: RESULTATS ET DISCUSSION	
II.1. Introduction	30
II.2. Caractérisation de la biomasse	30
II.2.1. Caractérisation de la biomasse	30
II.2.2. Caractérisation physico-chimiques	30
II.2.3. Spectroscopie infrarouge.....	31
II.3. Application à l'adsorption dynamique	32
II.3.1. Adsorption de diclofénac	32
II.3.2. Adsorption de Bleu de méthylène (BM)	34
II.3.3. Modélisation de l'adsorption dynamique.....	35
II.3.4. Adsorption dynamique compétitive	38
II.3.5. Régénération de la biomasse.....	39
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	40
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	41
ANNEXES	45

Liste des figures

Figure I.1 : Types des polluants émergents	5
Figure I.2: Structure chimique du diclofénac	6
Figure I.3: Structure chimique du BM [18].	9
Figure I.4: Décontamination par colonne de stripping [23].	11
Figure I.5: Procédé par filtre biologique [24].	12
Figure II.1 : Suivi de l'adsorption en lit fixe [25].....	17
Figure III.1: Représentation schématique du palmier dattier [33].	21
Figure I.1: Image montrant le dispositif utilisé dans la biosorption de polluant sur colonne fixe.	28
Figure I.2: Images montrant les échantillons résultant de la biosorption dynamique.....	28
Figure II.1: spectre IR de la biomasse.	31
Figure II.2: Courbe d'étalonnage de diclofenac.	32
Figure II.3: Courbe de percée de diclofénac sur la biomasse.	33
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	34
Figure II.5: Courbe de percée de bleu de méthylène sur la biomasse.....	35
Figure II.6: Modélisation de la courbé de percée de diclofénac.	36
Figure II.7: Modélisation de la courbé de percée de bleu de méthylène.	36
Figure II.8: Adsorption compétitive du mélange Diclofénac et Bleu de Méthylène avec un rapport 50/50.	38
Figure II.9: Courbe de percée après régénération de BM à 0,5 mg/L.	39

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principales caractéristiques du bleu de méthylène [18].....	9
Tableau I.2: Travaux réalisées sur la biosorption de BM et diclofenac.....	13
Tableau III.1: Taxonomie du palmier dattier.	23
Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques de la biomasse activée.	30
Tableau II.2: Paramètres issus du modèle de Thomas.....	377
Tableau II.3: Paramètres issus du modèle de Yoon Nelson	377

Liste des abréviations

AINS : anti-inflammatoire non stéroïdien

BM : le Bleu de Méthylène

CEC : la capacité d'échange cationique

C₀ : concentration initiale

C_t : concentration à l'instant t

DO : densité optique

E.A.P : l'environnement personnel d'apprentissage

H,h : hauteur de lit fixe (colonne)

IR : spectre infra-rouge

K_{th} : Constante de Thomas

k_{YN} : constante de Yoon Nelson

m : masse de l'adsorbant

O.M.S : organisation mondiale de la santé

PE : polluant émergents

pH : potentiel d'hydrogène

q₀ : Quantité maximale adsorbée en soluté

Q : débit volumique d'alimentation de l'effluent

R²: coefficients de corrélation

tr : temps de rupture

ts : temps de saturation

tp : temps de perçage

UV : analyse ultra-violet

λ : longueur d'onde

λ_{max} : longueur d'onde la plus élevée

**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction

La protection et préservation de l'environnement est devenue l'une des préoccupations majeurs des instances internationales telles que l'OMS et E.A.P. Aujourd'hui, la pollution de l'eau, l'air, des sols, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, métaux lourds, colorants) 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].

Le développement de l'industrie, de l'agriculture et la croissance de la population conduit à l'utilisation de nombreuses substances chimiques plus ou moins toxiques. Avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale, la présence d'un bon nombre de ces composés chimiques dits « polluants émergents » est mise en évidence dans les trois compartiments de l'environnement (air, eau et sol). Certaines classes de ces polluants issus des médicaments et de leurs résidus, des hormones naturelles et certains produits chimiques issus de l'activité humaine et industrielle [2].

Liés aux activités anthropiques, la dissémination de composés chimiques dans l'environnement peut être une source de nuisance pour la santé humaine ainsi que pour l'écosystème. Trouver des méthodes et des procédés de dépollution efficaces et à faible coût constituent toujours un enjeu important pour une approche globale de lutte contre la dispersion de contaminants.

De nombreuses techniques sont utilisées aujourd'hui dans la décontamination des eaux polluées notamment l'oxydation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire ou l'adsorption. Parmi les méthodes d'élimination de ces contaminants dans les effluents aqueux, l'adsorption est toujours considérée comme l'une des technologies les plus attractives [3].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides inorganiques (argiles, zéolites, alumines activées, boue) et organiques (biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif) qui ont été utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [4].

Ce présent travail qui fait suite à plusieurs travaux entamés dans notre laboratoire de recherche « Eau-Environnement et Développement Durable » a pour but principal l'étude de l'adsorption de diclofénac en systèmes monosolutés simples puis en mélanges binaires avec le bleu de méthylène sur une biomasse naturelle à base de déchets agricoles de palmiers.

La première partie de ce mémoire est consacrée à une étude bibliographique sur les solutés étudiés, les biosorbants utilisés ainsi que l'essentiel sur l'adsorption dynamique.

La deuxième partie expérimentale présente le matériel et les méthodes expérimentales, produits utilisés dans cette étude.

Dans cette partie, seront présentés les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des échantillons divers de la biomasse ainsi que ceux relatifs à l'adsorption, à la modélisation et aux tests de régénération. Cette étude est achevée par une conclusion générale et quelques perspectives futures à cette thématique.

**ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I. Polluants émergents

I.1. Introduction

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle[5].

I.2. Généralités

Le terme « polluant émergent » est aujourd'hui largement répandu et permet de désigner une partie du nombre grandissant de substances chimiques utilisées dans la vie courante et dans des applications industrielles, agricoles, et sanitaires [6].

Ces polluants sont regroupés en une vingtaine de familles dont les principales sont les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sous-produits de désinfection et les produits chimiques industriels et de protection du bois [7].

Certaines de ces substances sont relâchées depuis longtemps dans l'environnement mais n'ont pu être identifiées dans l'eau qu'après le développement de méthodes de détection adéquates. D'autres polluants sont réellement émergents, qu'il s'agisse de substances nouvellement synthétisées ou de produits préexistants récemment apparus dans l'eau à la faveur de changements dans leur cycle de vie (usages, élimination) sanitaires [7].

Les polluants émergents ne sont actuellement pas inclus dans les programmes internationaux de surveillance de routine et leurs comportements et leurs effets éco toxicologiques ne sont souvent pas bien compris. Ils peuvent être rejetés par des sources ponctuelles de pollution, par ex. stations d'épuration des eaux usées provenant de zones urbaines ou industrielles, ou de sources diffuses par dépôt atmosphérique ou de production végétale et animale [8].

I.2.1. Origine des polluants émergents

Les polluants émergents sont de nature chimique ou biologique. Ces substances peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle, elles peuvent aussi être le résultat de traitements de dépollution [9].

Des molécules organiques issues de l'industrie, pesticides, médicaments, produits industriels et domestiques, sont présentes dans l'ensemble des écosystèmes. Ces molécules créées et utilisées par l'homme sont utilisées, donc disséminées, par l'agriculture intensive, par l'industrie chimique et pharmaceutique, par les traitements médicamenteux humains ou vétérinaires, et plus généralement par notre mode de vie [10].

I.2.2. Types des polluants émergents

Il existe différents types de polluants émergents de propriétés physico-chimiques très variables :

- ❖ Les substances organiques qui peuvent être subdivisées en PBT (substances persistantes bioaccumulables et toxiques telles que les polluants organique persistants) et les substances plus polaires (par exemple pesticides, produits pharmaceutiques, produits chimiques industriels).
- ❖ les composés inorganiques (Eléments Traces Métalliques ou ETM)
- ❖ les contaminants particuliers tels que les nanoparticules et les micros plastiques (**Figure I.1**) [8].

Les polluants émergents sont classés en plus de 20 classes liées à leur origine. Les principales classes sont : les produits pharmaceutiques (urbain, élevage), les pesticides (agriculture), les sous-produits de désinfection (urbain, industrie), la préservation du bois et les produits chimiques industriels (industrie).

Compte tenu de l'impact potentiel de ces substances sur la vie aquatique et la santé humaine, de la méconnaissance de leur comportement dans l'environnement et de la carence des techniques d'analyse et d'échantillonnage, il est urgent d'agir à plusieurs niveaux [8]

Parmi les polluants chimiques, on trouve par exemple les substances pharmaceutiques et cosmétiques, les pesticides et les plastifiants. Certains polluants biologiques comme par exemple le prion, l'ADN des bactéries résistantes aux antibiotiques, les virus, les toxines font partie de cette catégorie [9]

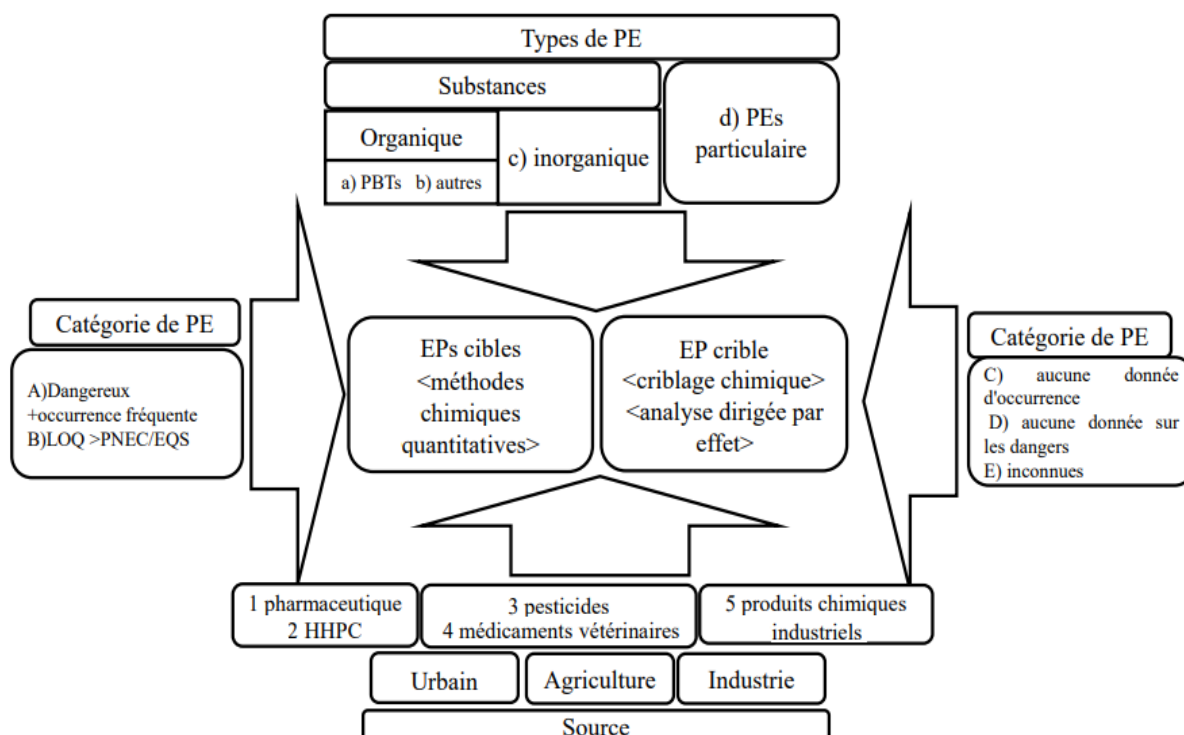


Figure I.1 : Types d'PE de différentes origines pouvant être suivis par des approches ciblées et de dépistage. (PBT¼ persistant bioaccumulable et toxique, LOQ¼ limite de quantification, PNEC¼ concentration prédite sans effet, NQE¼ norme de qualité environnementale, HHPC¼ produits ménagers et de soins personnels) [8].

I.3. Diclofenac

I.3.1. Définition et structure

Le diclofenac {2-[(2,6-dichlorophényl) amino]phénylacétate} (**Figure I.2**) est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) à base d'acide phénylacétique et est un puissant inhibiteur de la synthèse des prostaglandines.

Pour le traitement de la polyarthrite rhumatoïde, de l'arthrose, de la spondylarthrite ankylosante et de l'arthrite goutteuse aiguë, il a été démontré que les doses thérapeutiques de diclofenac sont aussi efficaces que celles d'autres AINS couramment utilisés.

Le diclofenac a de puissants effets analgésiques et est utilisé cliniquement à court terme pour soulager la douleur postopératoire, la dysménorrhée et de diverses affections oculaires (p-4).

Les complications gastro-intestinales sont l'effet secondaire le plus courant du diclofénac, cependant, un dysfonctionnement rénal et des réactions d'hypersensibilité peuvent également survenir [11].

Le diclofénac est un acide mono carboxylique constitué d'acide phénylacétique ayant un groupe (2,6-dichlorophényl) amino en position 2 (**Figure I.2**) [12].

Le diclofénac est le plus souvent administré par voie orale, mais il a également été administré par voie topique, intraveineuse, intramusculaire, intracolonne et rectale. Les comprimés et capsules conventionnels à libération régulière, les comprimés à enrobage entérique, les préparations à libération prolongée, les suspensions, les gels, les suppositoires, les ampoules et les gouttes optiques sont disponibles dans le commerce [11].

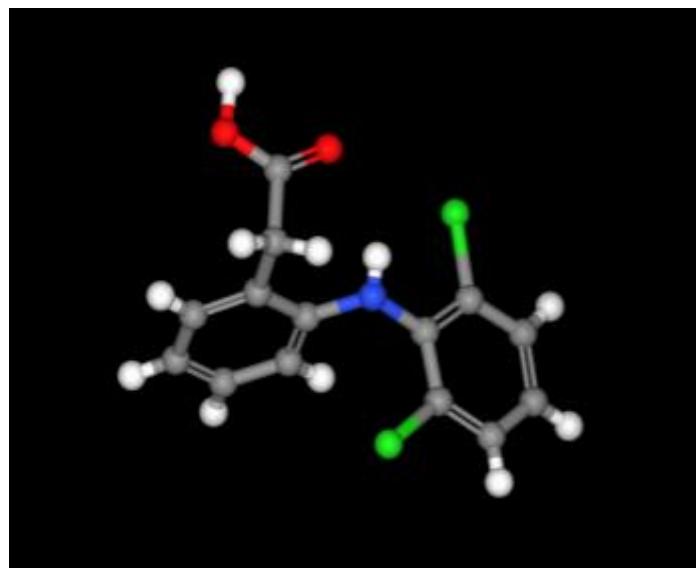
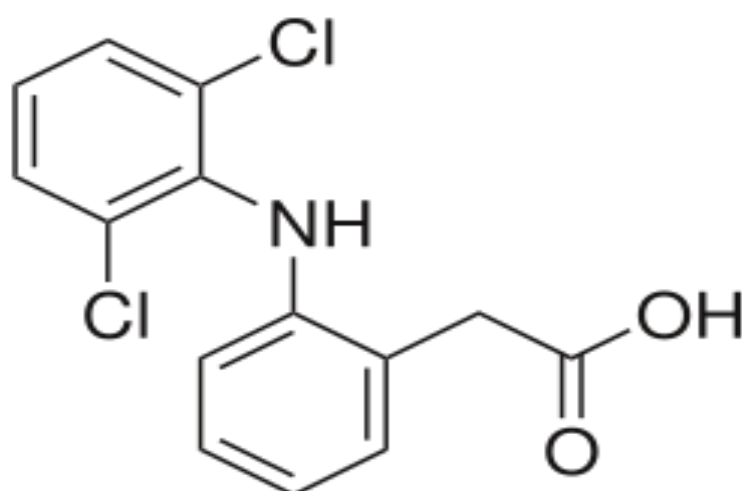


Figure I.2 : Structure chimique du diclofénac

I.3.2. Comportement de diclofénac dans l'environnement

Le comportement du diclofénac a été décrit dans les différents compartiments de l'environnement. La photo dégradation et la biodégradation ont été identifiées comme les principaux processus de dégradation de la substance [13].

a. Milieu aquatique

Dans le milieu aquatique, le devenir des médicaments est fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels

que le pH, la température, la dureté, la concentration en matières en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [14]

Le diclofenac présente une solubilité de 2,37 mg/L et est très peu volatil (pression de vapeur de $8,17 \cdot 10^{-6}$ Pa et constante de Henry de $1 \cdot 10^{-10}$) [13].

Il fait partie de la famille des acides carboxyliques et possède une constante pKa de 4,16, expliquant sa présence sous forme d'ions négativement chargés dans les eaux de pH supérieur à 5 [13].

b. Atmosphère

Comme nous l'avons vu précédemment, les rejets médicamenteux vers l'atmosphère sont faibles. La tension de vapeur et la constante d'Henry du diclofenac, respectivement de $8,17 \cdot 10^{-6}$ Pa et constante de Henry de $1 \cdot 10^{-10}$, indiquent qu'il est très peu volatil et peu enclin à se diffuser vers l'air à partir des milieux terrestres et aquatiques [13].

Dans l'atmosphère, le comportement des médicaments tel que aussi le diclofenac va être, comme pour la plupart des composés organiques, principalement contrôlé par les réactions avec les radicaux hydroxyles (OH) en influençant leur temps de résidence dans la troposphère. De plus, d'après cette même source, la photolyse directe et les réactions avec les radicaux nitrates et avec l'ozone contribuent à leur élimination de l'atmosphère. Le temps de demi-vie dans l'atmosphère du diclofenac a été calculé à 2 heures [13].

c. Sol

Le comportement des médicaments dans les sols et les sédiments est fonction des conditions du milieu et des propriétés physico-chimiques spécifiques à chaque médicament. Les facteurs influençant le devenir des médicaments dans ces milieux sont le pH, la température, la capacité d'échange cationique (CEC), l'humidité ainsi que les concentrations de nutriments, d'argiles, de matières organiques et de matières humiques [13].

Une sorption très dépendante du type de sédiment. Même des sédiments possédant un contenu en carbone organique comparable montrent des valeurs de sorption différentes. Ainsi, des travaux ont montré que la sorption du diclofenac, même dans les sols sableux, est confirmée [13].

d. Dégradation et décomposition

La biodégradation du diclofénac conduit à la formation de quatre sous-produits plus polaires que la molécule parente, dont le 4' hydroxydiclofénac.

Le 4'-hydroxydiclofénac est plus rapidement biodégradé que le diclofénac et sa formation peut représenter l'étape limitante dans la cinétique de biodégradation de la molécule mère.

La formation d'un dérivé nitroso et d'un dérivé nitré du diclofénac a aussi été mise en évidence dans les bassins à boues activées lors des réactions de nitrification et/ou de dénitrification [15].

I.4. Bleu de méthylène

I.4.1. Définition et structure

Le bleu de méthylène (BM) (**Figure I.3**) ou chlorure de méthylsulfonium est un dérivé médicamenteux et colorant de la phénothiazine dont l'action est basée sur les propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876.

C'est un solide cristallin inodore, soluble dans l'eau et en petites quantités dans l'éthanol. A l'état pur, il se présente sous forme de poudre vert foncé ; on le trouve également dans le commerce sous forme de sel double avec du chlorure de zinc, qui est de couleur brune [16].

En tant que médicament, il figure sur la liste modèle OMS des médicaments essentiels en tant qu'antidote pour le traitement de la méthémoglobinémie lorsque les taux de méthémoglobine dépassent 30 % ou lorsque les symptômes persistent malgré l'oxygénothérapie ; il était auparavant utilisé pour l'empoisonnement au cyanure ou l'infection des voies urinaires, mais n'est plus recommandé.

Il est généralement administré par injection intraveineuse. Les effets secondaires les plus courants sont les maux de tête, les vomissements, la confusion, les difficultés respiratoires et l'hypertension artérielle. Plus rarement, un syndrome sérotoninergique, une hémolyse ou une hypersensibilité peuvent être observés [16].

Le Bleu de Méthylène est un colorant cationique aussi, en tant que colorant, il a de nombreuses utilisations, notamment parce que sa couleur dépend de son état redox : il est incolore à l'état réduit, mais bleu à l'état oxydé.

C'est un bon accepteur d'hydrogène capable d'oxyder les alcools en aldéhydes en présence de platine. Il peut colorer les tissus vivants et peut également être utilisé en biochimie pour colorer les acides nucléiques, bien qu'il soit moins spécifique que le bromure d'éthidium car il n'intercale pas les poly nucléotides ; cela le rend également moins toxique que ce dernier [17].

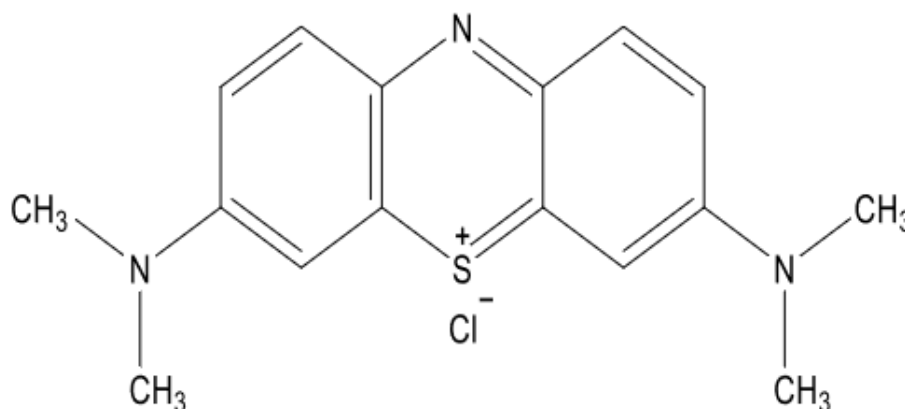


Figure I.3: Structure chimique du BM [18].

Le **tableau I.1** montre les principales caractéristiques du BM :

Tableau I.1 : Principales caractéristiques du bleu de méthylène [18].

	Masse molaire	Température de fusion (°C)	Solubilité	pH à 20°C	Délai de péremption	Taux d'insolubles
Bleu de méthylène	319,86 g/mol	180	Facilement soluble dans l'eau et l'éthanol	4-5	5 ans, en emballages hermétiquement clos, à l'abri de la lumière, de l'humidité, du gel et de la chaleur.	1% max

I.4.2. Aspect toxicologique et impact sur l'environnement

- a. Aspect toxicologique :** L'exposition permanente des travailleurs à des colorants induit des effets pathologiques variés et certaines molécules, les amines aromatiques et sels

métalliques notamment, peuvent avoir une grave toxicité. Par inhalation sous forme de poussières ou par contact cutané, les colorants et pigments peuvent être responsables de pathologies respiratoires, de cancer des voies urinaires et du poumon, d'effets nocifs sur les globules rouges, d'effets cutanés allergiques, le bleu de méthylène peut conduire à une toxicité sérotoninergique à une dose aussi faible que 0,7 mg/kg. En effet, il posséderait des propriétés inhibitrices de la monoamine oxydase A [19].

b. Impact sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [20].

I.5. Techniques d'élimination des polluants

Les procédés d'oxydation avancés (AOP), tels que la photolyse, l'ozonation, et l'oxydation impliquent principalement la transformation et la libération de produits oxydés. La technique vitale pour éliminer divers types de polluants est l'adsorption, et le principal avantage de ce processus est l'application d'un adsorbant à faible coût avec moins de toxicité.

Les principaux procédés pouvant avoir lieu sont **la sorption, le stripping (ou volatilisation) et la dégradation biologique**. Les taux d'élimination observés, variables selon les composés et le type de traitement, sont relativement élevés [21].

- ❖ **La sorption** : la sorption est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée (via un « sorbant ») sur ou dans une autre substance¹. Il est créé par l'action de molécules gazeuses ou liquides qui entrent en contact avec un matériau solide et adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'intègrent dans tout son volume (absorption). Dans les deux cas, les molécules liées ne sont plus présentes dans le solvant. La sorption est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules sorbées sont détachées du substrat [22].
- ❖ **Le stripping** : C'est une extraction par entrainement des polluants volatils par l'air (**figure I.4**). L'eau est pompée puis traitée en surface par circulation d'air qui volatilise le polluant [23].

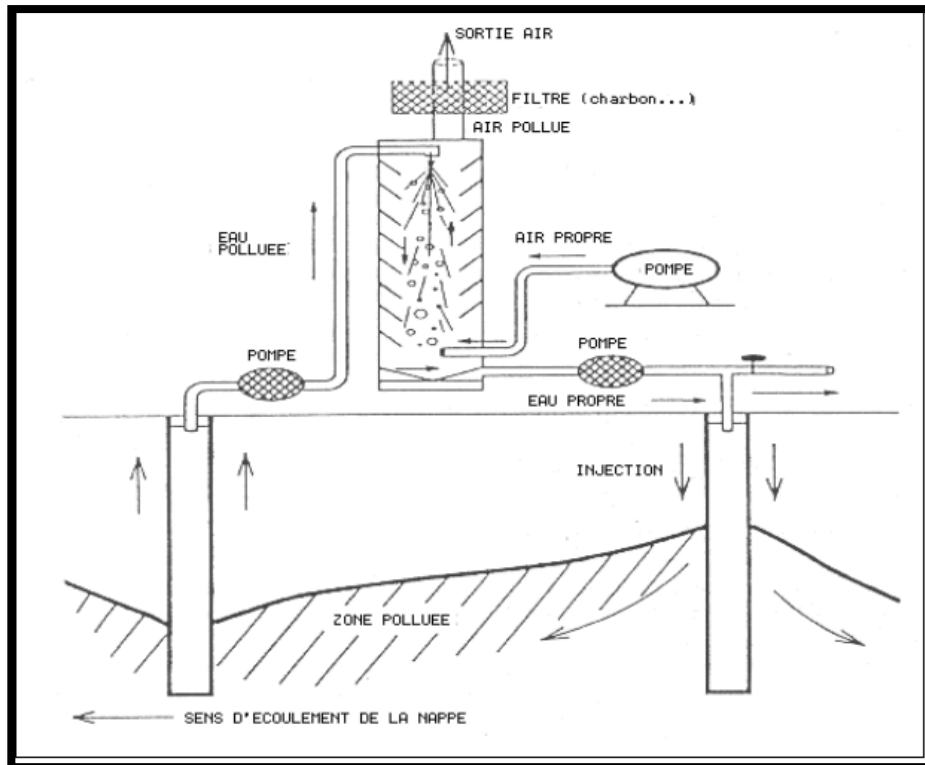


Figure I.4 : Décontamination par colonne de stripping [23].

- ❖ **La dégradation biologique** : La biodégradation (**Figure I.5**), est la décomposition de la matière organique par des micro-organismes tels que des bactéries, des champignons ou des algues. Le sol contient naturellement des souches bactériennes qui ont la faculté de s'adapter rapidement à la dégradation des produits organiques qui se sont infiltrés suivant leur nature. De nombreux produits organiques sont biodégradables en milieu aérobie : c'est notamment le cas des hydrocarbures. On essaie alors d'accélérer cette biodégradation en facilitant la circulation d'oxygène, par exemple en aspirant les gaz présents dans la zone non saturée par des forages correctement équipés, et en apportant des nutriments complémentaires, comme par exemple des nitrates et des phosphates [24].

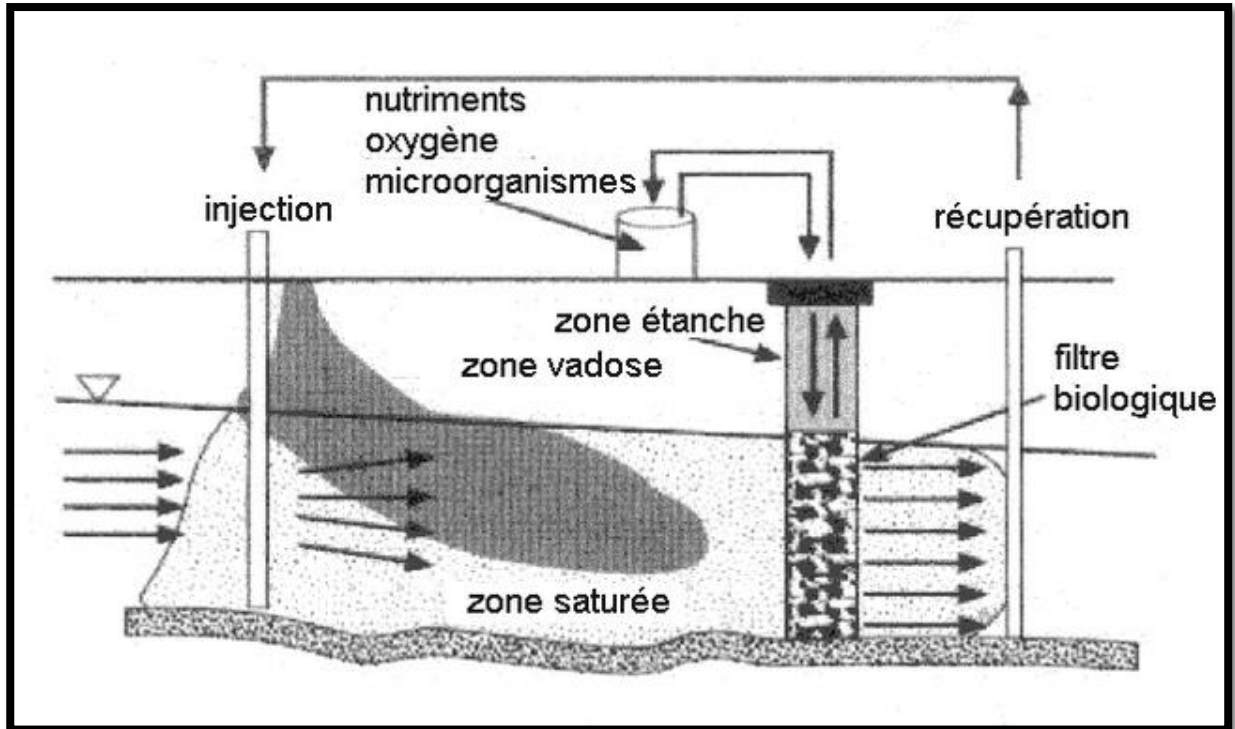


Figure I.5 : Procédé par filtre biologique [24].

- ❖ **Techniques avancées de traitement par oxydation (AOP) :** Les AOP impliquent la libération de radicaux libres HO^\cdot , O_2^\cdot , HO_2^\cdot et SO_4^\cdot en utilisant divers catalyseurs lors de leur interaction avec l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'irradiation UV. Ces radicaux libres peuvent influencer la dégradation des antibiotiques en sous-produits plus simples et entraîner l'élimination des polluants [25].

Le **Tableau I.2** représente les travaux réalisés sur la biosorption de BM et diclofenac

Tableau I.2 : Travaux réalisées sur la biosorption de BM et diclofenac

Année	Adsorbant	Adsorbat	Quantité adsorbée / références
2018	charbon actif granulé (CAG) à base des noyaux d'olive	Bleu de méthylène	107,4 (mg/g) [26]
2019	Billes d'alginate/ maghémite/ nanotubes de carbone multifeuillets	Bleu de méthylène	905.5 (mg/g) [27]
2018	l'alginate hybrides composites	Diclofenac	120.1 (mg/g) 193.4 (mg/g) [28] 600.6 (mg/g)
2019	chitosane /alginate (80%/20%) CHIT/ALG-PEIMPA	Diclofenac	221.518 (mg/g) [29]
2020	L'hydrochar dérivé des boues après activation par KOH	Diclofenac	37.23 (mg/g) [30]

II. Adsorption dynamique

II.1. Introduction

La présence des produits organiques dans la nature en particulier l'eau peut être nocive pour l'homme et les espèces vivantes. L'élimination de ces produits fait appel à plusieurs méthodes parmi elles l'adsorption qui consiste une des techniques d'élimination de ces produits, souvent à l'état dissous.

L'adsorption consiste un des processus de séparation dans le domaine de génie chimique en particulier dans les opérations de transfert de matière [1].

II.2. Généralités

Les procédés d'adsorption mettent en œuvre des *adsorbateurs* dans lesquels le fluide à traiter est en contact avec des adsorbants. Une bonne compréhension des comportements dynamiques de ces adsorbateurs est capitale pour la conception et l'optimisation des procédés d'adsorption. Ces comportements dépendent de manière très complexe des interactions entre le fluide et les adsorbants, définies par les propriétés d'adsorption (thermodynamiques et cinétiques), thermiques et hydrodynamiques. Par conséquent, pour les connaître avec exactitude, on doit avoir recours à des modèles évolués qui ne peuvent être résolus que numériquement. Ici, nous nous contentons de démontrer certains des principaux aspects des réponses dynamiques d'un adsorbateur en analysant les propagations des fronts de concentration et de température dans des cas simples où un seul des différents phénomènes est présent. Dans ces cas simplifiés, on dispose facilement des solutions analytiques en utilisant les théories d'équilibre local et d'écoulement à forme constante [31].

II.3. Types d'adsorption

a. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée et la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [32]

b. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Wan der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [32]

c. Adsorption dynamique sur colonne en phase liquide

L'adsorption en phase liquide sur charbon actif est un sujet très travaillé sur le plan expérimental et de plus en plus dans le domaine de la modélisation.

L'utilisation de mini colonnes dans l'étude de l'adsorption en dynamique constitue une méthode analytique relativement rapide, simple et reproductible. Pour décrire les phénomènes d'adsorption en régime dynamique, on peut distinguer globalement deux types de modèles : Un premier modèle décrit par BOHART-ADAMS (1920) et dont l'hypothèse de base est l'existence d'un état d'équilibre. Ce modèle a été repris par différents auteurs (DOLE et KLOTZ, 1946, HUTCHINS, 1973, WOLBORSKA, 1989, dont les développements et/ou approximations conduisent à des déterminations qui sont la capacité d'adsorption à saturation, des valeurs de constantes de vitesse et la vitesse de déplacement du front d'adsorption [33].

II.4. Courbes de percée

Les courbes de percée sont exprimées en terme de concentration normalisée définie comme le rapport de concentration du soluté dans effluents à la concentration du soluté initiale (C_t/C_0) en fonction du temps ou de volume d'effluent (V_{eff}) pour une hauteur de lit donnée (h) [25].

Les temps de rupture t_r et de saturation t_s correspondant à des concentrations de sortie égales à $0,02 C_0$ et $0,9 C_0$ respectivement ont été utilisés pour évaluer la performance d'adsorption du lit d'adsorbant sous diverses conditions [25].

Dans le cas de l'adsorbeur en lit fixe, l'adsorbant est un garnissage granulaire au travers duquel passe l'eau à traiter. L'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée (**Figure II.1**) [25].

L'examen d'une courbe de perçage met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes :

- Le temps d'une courbe de perçage en t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé. Dans ce cas, la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

L'allure de la courbe de percée dépend de plusieurs facteurs que nous citons comme suit :

- Equilibres d'adsorption ;
- Cinétiques d'adsorption ;
- Paramètres hydrodynamiques du réacteur [25].

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical. La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical [34].

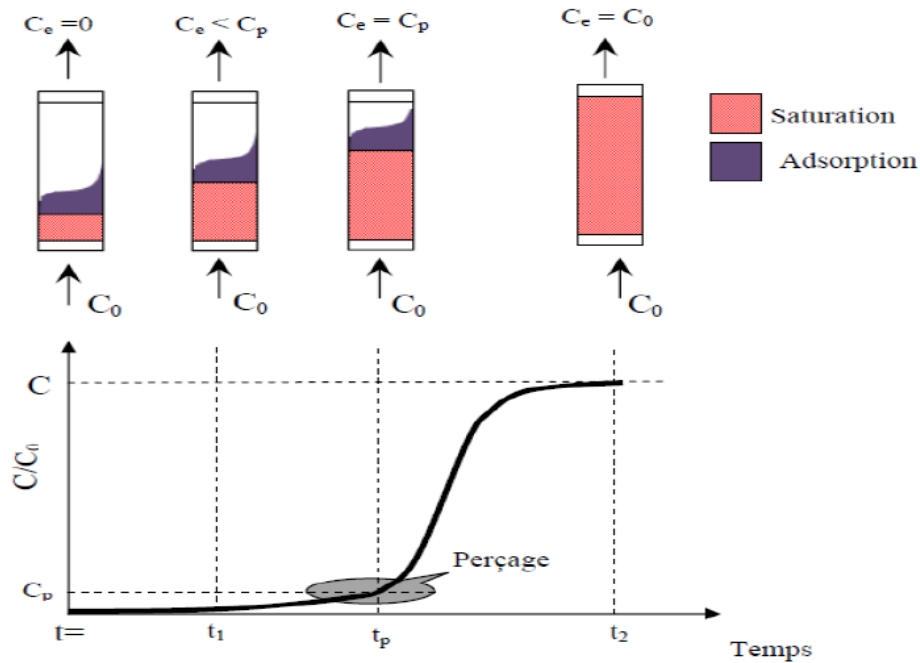


Figure II.1 : Suivi de l'adsorption en lit fixe [25]

II.5. Modélisation mathématique de l'adsorption en colonne

Divers modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire l'adsorption à travers une colonne à lit fixe. Nous avons choisis deux modèles mathématiques, le modèle de Thomas et celui de Yoon-Nelson [35].

a. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est l'un des plus largement utilisés pour décrire la performance des colonnes et la prédiction de courbes de rupture. Le modèle suit la cinétique d'adsorption de Langmuir. Elle suppose une dispersion axiale négligeable dans l'adsorption de la colonne car la force motrice du taux obéit à la cinétique de réaction réversible du second ordre. Il est donné par l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t$$

Où k_{Th} représente la constante de Thomas exprimée en mL/min.mg, q_0 est la concentration maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant en mg/g, m est la masse de l'adsorbant en gramme et Q est le débit volumique d'alimentation de l'effluent exprimé mL/min [35]

b. Modèle de Yoon Nelson

Le modèle Yoon – Nelson est un modèle relativement simple sur l'adsorption des gaz sur charbon actif. Ce modèle suppose que le taux de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité de sorption du sorbat et à la probabilité de rupture du sorbat sur le sorbant. L'équation linéaire de ce modèle est la suivante :

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN}t - k_{YN}\tau$$

Où k_{YN} représente la constante de réaction et τ (exprimé en min) est le temps au bout duquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de la colonne [35].

II.6. Types d'absorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées [31].

✓ Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse [31].

✓ Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique [31].

✓ **Les alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène [31].

✓ **Les gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane [31].

✓ **Les argiles activées**

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [31].

✓ **Les Déchets agricoles**

Déchet agricole désigne un déchet qui provient de l'agriculture, de la sylviculture et de l'élevage, constitué de déchets organiques (résidus de récolte, déjections animales) et de déchets dangereux (produits phytosanitaires non utilisés, emballages vides ayant contenus des produits phytosanitaires, ...) [36].

III. Biosorbants

III.1. Introduction

La dépollution d'eaux usées peut être réalisée par différents procédés. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on peut citer l'utilisation de matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leur sélectivité, le premier matériau adsorbant utilisé (le charbon actif) grâce à ses propriétés médicinales.

Ce matériau est obtenu à partir de différents ressources riches en carbone, comme le bois, la noix de coco, la houille, le lignite ou encore la tourbe [37].

III.2. Définition

Pour l'application de la biosorption, différents types de biomasses vivantes et non vivantes ont été rapportés. En règle générale, un biosorbant idéal devrait posséder des caractéristiques comme la disponibilité, la non-toxicité, la capacité de liaison élevée au métal, l'utilisabilité à grande échelle et la régénération/réutilisation [35].

III.3. Modification des biosorbants

Plusieurs méthodes de modification telles que le prétraitement physique et/ou chimique ou la modification de cellules par optimisation de la culture et génie génétique peuvent être utilisées pour la préparation de biosorbants efficaces ayant des capacités de biosorption plus élevées. Les méthodes de prétraitement physique comprennent le traitement thermique (séchage thermique), l'autoclavage, l'ébullition, et le broyage, etc.

Les méthodes de modification chimique impliquent un prétraitement par lavage et une exposition du biosorbant à divers acides, alcalis, et solvants organiques, sels et autres composés. La modification de groupes fonctionnels sélectifs a été utilisée pour renforcer les groupes de liaison et/ou éliminer les groupes inhibiteurs du biosorbant.

Le but principal de la modification chimique de toute biomasse consiste à augmenter l'efficacité de la biosorption, à éliminer les composés organiques solubles, et à éliminer la coloration de la solution aqueuse [35].

III.4. Le palmier dattier

Le palmier dattier (**Figure III.1**) est une plante arborescente, monocotylédone et dioïque dont les fleurs mâles et femelles sont portées par des pieds différents. C'est une espèce monocotylédone pérenne pouvant atteindre un âge de 100 ans.

En plus de sa valeur économique, le palmier dattier a une capacité d'être cultivé dans des régions arides et chaudes et constitue une plante idéale pour combattre l'expansion désertique. Le palmier dattier peut être organisé en trois structures [38].

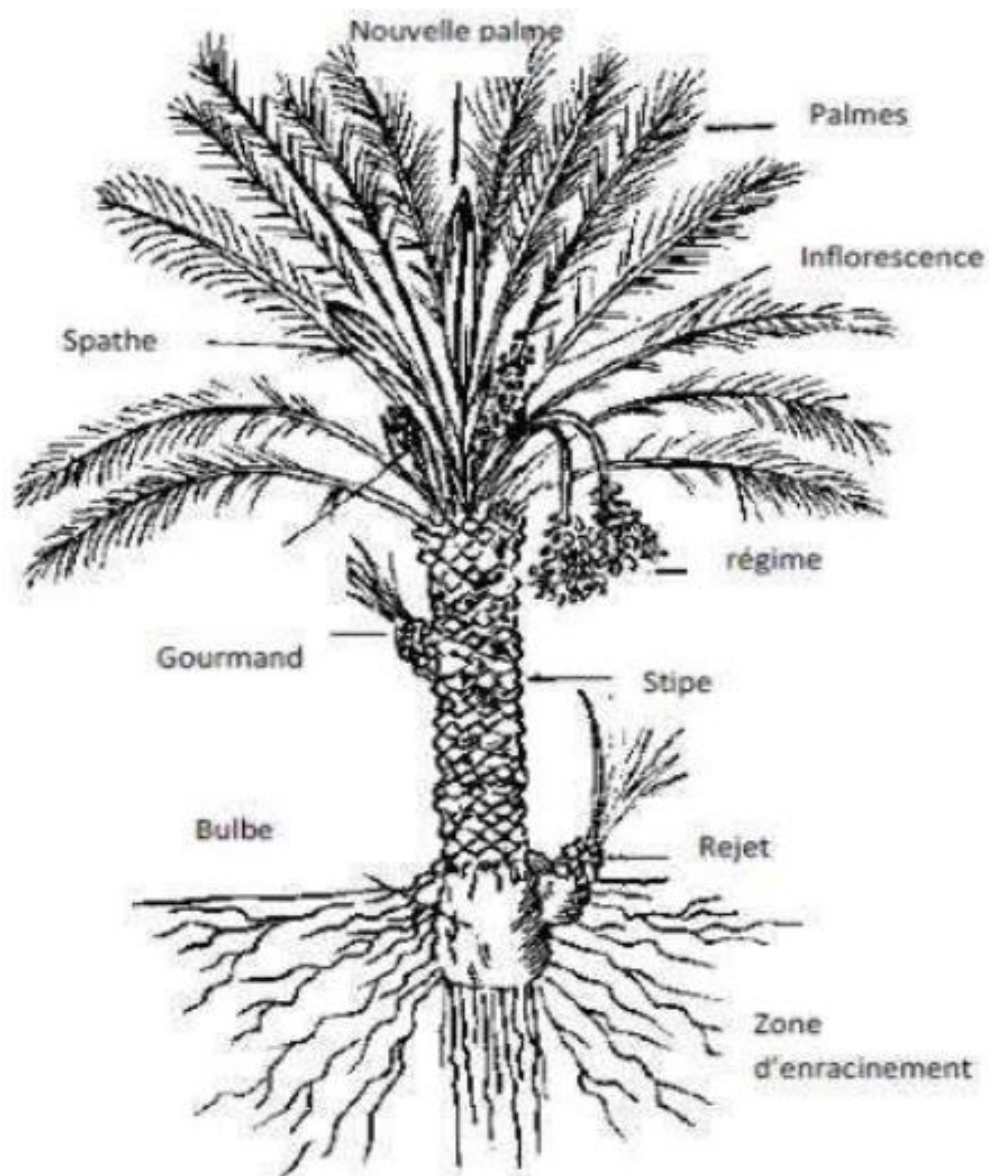


Figure III.1: Représentation schématique du palmier dattier [38].

III.5. Ecologie du palmier dattier

En raison de sa grande variabilité, le palmier dattier offre de larges possibilités d'adaptation. Cependant, sa culture n'est rentable sur le plan économique que si un certain nombre de conditions climatiques se trouvent réunies avec surtout une température élevée, des précipitations presque absentes et un degré hygrométrique faible [39].

Le dattier est cultivé comme arbre fruitier dans les régions arides et semi-arides chaudes du globe. Bien qu'originaire de pays chauds et humides, cette espèce offre de larges possibilités d'adaptation, en raison de sa grande variabilité. Le dattier est une espèce thermophile son activité végétative se manifeste à partir d'une température de +7 à +10 °C [40].

Son activité végétative atteint son maximum d'intensité entre 30°C et 40°C. La température limite considérée comme le point zéro de floraison et de fructification, bien qu'elle soit variable selon les conditions climatiques et les cultivars, est de l'ordre de 18°C [39].

Le dattier est enfin une plante très résistante à la sécheresse. Il peut se maintenir plusieurs années au Sahara sans eau en réduisant considérablement ses productions et la surface de son appareil foliaire. Toutefois, pour être rentable, il doit pouvoir satisfaire ses besoins en eau au niveau de ses racines [39].

III.6. Nomenclature et origine du palmier dattier

Le palmier dattier a été nommé "Phoenix dactylifera" par LINNÉ en 1734 Phoenix dérive de Phoinix, nom du dattier chez les Grecs de l'antiquité, qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens ; dactylifera vient du latin dactylus dérivant du grec daktulos, signifiant doigt, en raison de la forme du fruit [41].

Les origines de la domestication et l'histoire de la diffusion du dattier cultivé demeurent incertaines malgré l'importance économique et socio-culturelle de cette espèce. Les relations phylogénétiques du dattier avec les autres espèces du genre Phoenix sont mal connues. Le dattier cultivé dériverait de populations sauvages de la même espèce mais aucune n'est identifiée avec certitude à ce jour.

La mise au point d'outils génétiques et morphométriques pour la différenciation des populations cultivées, férales et sauvages apparaît comme un préalable à l'étude de la domestication du dattier.

Les restes archéologiques indiquent une origine autour du golfe Persique. Une étude multidisciplinaire incluant des dattiers de l'ensemble de l'aire de distribution serait nécessaire pour appréhender l'existence d'autre(s) centre(s) de domestication. Le dattier vit en sympatrie avec plusieurs espèces de Phoenix et bien qu'elles ne soient pas les progéniteurs sauvages, il n'est pas exclu qu'elles aient joué un rôle dans l'amélioration variétale à l'échelle locale, via l'introgression. La mise en place d'une approche pluridisciplinaire regroupant morphométrie, génétique et archéologie apparaît comme la démarche la plus appropriée pour comprendre les origines et la domestication du dattier [42].

III.7. Classification botanique du palmier dattier

La classification classique de Cronquist (1991), attribue une seule famille (Arecaceae) à l'ordre des Arecales. Celle basée essentiellement sur l'analyse des gènes chloroplastiques (phylogénétiques) ne montre aucune modification hiérarchique au sein de cet ordre. Un seul genre « Phoenix » caractérise la tribu des Phoeniceae [41].

Tableau III.1 : Taxonomie du palmier dattier.

Domaine : Eukarya.....	Eucaryotes
Règne : Plantae.....	Plantes
Sous-règne : Tracheobionta.....	Trachéophytes
Phylum :	Spermatophytes
Sous-phylum : Magnoliophyta.....	Angiospermes
Classe : Liliopsida.....	Monocots ou Monocotylédones
Sous-classe : Arecidae	
Ordre : Arecales	
Famille : Arecaceae ou Palmae	
Sous-famille : Coryphoideae	
Tribu : Phoeniceae	
Genre et espèce : Phoenix dactylifera L.	

Les Phoenix ont 36 chromosomes somatiques et présentent une grande aptitude à s'hybrider entre eux, ce qui a permis la création de nouveaux types dont l'origine est souvent inconnue produisant pour la plupart des fruits consommables. Des croisements interspécifiques dirigés sont de plus en plus pratiqués dans le but d'obtenir des palmiers ornementaux [41].

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

Chapitre I:
Matériels & méthodes

I.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Il comprend la collection et le traitement de biosorbant à base de déchets de palmiers, les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique et spectroscopiques et finalement l'application de la biosorption en mode continu « sur colonne » de deux substances présentes dans les rejets pharmaceutiques le diclofénac et le bleu de méthylène.

Cette étude est une continuité de d'autres études précédentes, dont on a étudié l'efficacité de cette biomasse en batch en variant différents paramètres tels que le temps de contact, le pH, la concentration de l'adsorbat, la masse du biosorbant.

Pour évaluer la rentabilité et l'efficacité de cette biomasse à l'échelle industrielle, nous avons procédé à une étude de la biosorption en dynamique sur colonne en utilisant les conditions optimales résultant des études précédentes.

Ainsi donc, nous avons étudié le diclofénac et le bleu de méthylène en systèmes monosolutés simples puis en mélanges binaires avec un rapport de 50/50 afin d'évaluer le comportement de diclofenac en présence de bleu de méthylène.

I.2. Matériels et produits utilisés

- Balance analytique
- Spectro-UV-visible
- Etuve universelle
- pompe péristaltique
- Erlenmeyer, Fiole jaugée, spatule, verre de montre
- colonne, biomasse
- Solution bleu de méthylène 0.5 mg/l.
- Solution Diclofenac 20 mg/l.
- Solution NaOH 1 M.
- Eau distillée

I.3. Préparation de biosorbant

Lors de cette étude, nous avons utilisé les déchets de palmiers dattiers de la région de Hassi Messaoud qui sont largement réparti dans notre pays. Nommé *Phoenix dactylifera* proviendrait de phoenix nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité. Ces déchets ont été lavés et séchés à air libre jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Cette biomasse a été activé par un agent basique la soude caustique, en mélangeant la biomasse séchée avec une solution de la soude caustique (NaOH) à 1 M pendant 24 heures, avant de subir un lavage par l'eau distillée jusqu'à l'obtention de la neutralité (pH neutre). Le support est ensuite séché dans l'étuve à 80 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

I.4. Préparation des solutions

I.4.1. Solution de diclofenac (20mg/l)

La solution de diclofénac a été préparée en dissolvant 20 mg de diclofenac dans un volume de 1 litre de l'eau distillée.

I.4.2. Solution de bleu de méthylène (0.5 mg/L)

La solution mère de bleu de méthylène de 1 g/L a été préparée en dissolvant 1g de colorant dans un volume de 1 litre de l'eau distillée. Puis une dilution est réalisée en prélevant 0,5 ml de cette solution pour avoir une solution de 0,5 mg/L.

I.5. Détermination des propriétés physico-chimiques de la biomasse activée

a-Taux d'humidité

- À l'aide d'une balance électronique, peser une masse m_i de la biomasse activée.
- Mets-le dans l'étuve à 110 C° pendant 2 heures.
- Peser de nouveau cette biomasse, noté m_f

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = [(m_i - m_f)/m_i]*100$$

b- Densité et porosité

- Allumer la balance électronique
- Peser l'éprouvette graduée vide et noté m_v

- Remplir l'éprouvette jusqu' une graduation choisi avec de la biomasse et noté V_a
- Peser de nouveau l'éprouvette contenant le volume V_a de la biomasse et noté m_1
- Ajouter de l'eau jusqu'à saturation. On lira le volume V_0
- Peser de nouveau l'éprouvette contenant (la biomasse + l'eau) et noté m_0

$$\varepsilon = (1 / \rho_{\text{eau}} * V_a) ((m_0 - m_1) - \rho_{\text{eau}} (V_0 - V_a))$$

c- Densité apparente

$$\rho_{\text{biomasse}} = m_{\text{biomasse}} / V_{\text{biomasse}} = (m_1 - m_v) / V_{\text{biomasse}} \quad \text{et} \quad V_a = V_{\text{biomasse}} + V_v$$

$$\text{Donc: } V_{\text{biomasse}} = V_a - V_v = V_a - V_a * \varepsilon = V_a * (1 - \varepsilon) \quad \text{d'où:}$$

$$\rho_{\text{biomasse}} = (m_1 - m_v) / ((V_0 - (m_0 - m_1)) / \rho_{\text{eau}})$$

$$d = \rho_{\text{biomasse}} / \rho_{\text{eau}}$$

d- pH_{pzc} : cette valeur est prise d'une étude précédente [43]

I.6. Détermination de la courbe d'étalonnage des polluants étudiant

Pour déterminer la courbe d'étalonnage, nous avons préparés des solutions filles par dilution de la solution mère dont les concentrations obtenues pour le diclofenac sont (5, 10, 20, 30,50 mg/L) à une longueur d'onde $\lambda = 276$ nm, et pour le bleu de méthylène (0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1 mg/L) à une longueur d'onde $\lambda = 598$ nm.

La densité optique (DO) a été mesurée pour chaque concentration à une longueur d'onde spécifique.

Enfin nous avons tracé la courbe d'étalonnage représentant l'évolution de la DO en fonction de la concentration (DO = f(C)). La longueur d'onde adéquate correspondante à l'absorbance la plus élevée notée λ_{max} est déterminée expérimentalement par balayage.

I.7. Etude de la biosorption en mode continu (dynamique)

Le principe de fonctionnement consiste à faire passer par ascension, via une pompe péristaltique de débit constant (**0.31ml/s**), une solution de polluant (diclofenac **20 mg/l**, BM **0.5 mg/l**) dans une colonne en pyrex (longueur de **15 cm**, diamètre interne de **1 cm**, diamètre externe de **1.2 cm**) remplie d'une quantité fixe de biomasse activée (**2.6 g**), et de suivre l'évolution de la concentration de soluté à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps.

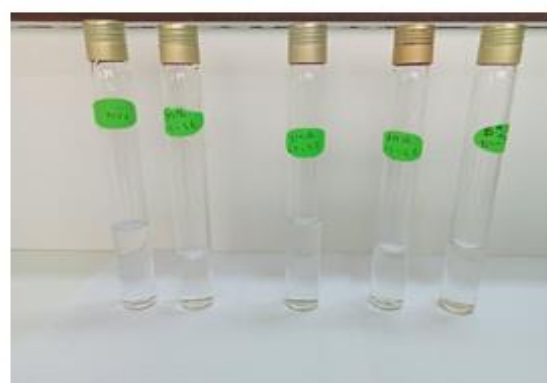


Figure I.1: Image montrant le dispositif utilisé dans la biosorption de polluant sur colonne fixe.

A la sortie de chaque colonne, on effectue des prélèvements en fonction du temps pour déterminer la concentration finale. Les expériences sont arrêtées quand les concentrations des échantillons à la sortie deviennent égales à la concentration initiale à l'entrée (saturation du lit).



Avant la biosorption



Durant la biosorption

Figure I.2: Images montrant les échantillons résultant de la biosorption dynamique.

La concentration finale des polluants étudiés à la sortie de la colonne ont été déterminé par spectrophotométrie UV-Visible de marque «**UV/VIS spectrometer**» à la longueur d'onde $\lambda = 276$ nm pour le diclofénac et 598 nm pour le bleu de méthylène, les courbes de percée ont été tracée on calcule le rapport (Concentration finale /Concentration initiale) en fonction du temps.

Chapitre II :
Résultats & Discussion

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats de la biosorption de diclofénac et de bleu de méthylène ainsi que le mélange de deux polluants sur une colonne fixe remplie de biomasse activée sont présentés et discuté. Aussi on a essayé d'étudier la modélisation de ces résultats avec deux modèles qui sont les plus utilisés en mode dynamique.

II.2. Caractérisation de la biomasse

II.2.1. Caractérisation de la biomasse

La caractérisation de la biomasse est effectuée afin d'évaluer, les modifications apparues dans la structure finale de cette matrice biosorbante et leurs efficacités vis-à-vis des polluants testés.

II.2.2. Caractérisation physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques étudiées sont dressées dans le **Tableau II.1** ci-dessous.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques de la biomasse activée.

Caractéristiques	Humidité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Porosité (%)	pH _{pzc}
Valeurs	8,58	0,65	42.17	8,2

Les résultats obtenus montrent que la biomasse se caractérise par les propriétés suivantes :

- hygroscopie moyenne avec une valeur d'humidité de 8%,
- densité moyenne avec une valeur de l'ordre de 0,65 qui est proche à celle de charbon actif de 0,68
- Porosité proche de 0,42
- La valeur du pH_{PZC} égale à 8,2. Ceci signifie qu'à des pH < 8,2, la charge de surface de la biomasse est positive, alors que pour des pH >8,2, elle devient négative.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes. Elle est basée sur l'absorbance ou la réflexion des radiations électromagnétiques.

Le spectre IRTF de la biomasse, présenté dans la (**Figure II.1**) fait apparaître les groupements fonctionnels relatifs à la biomasse étudiée.

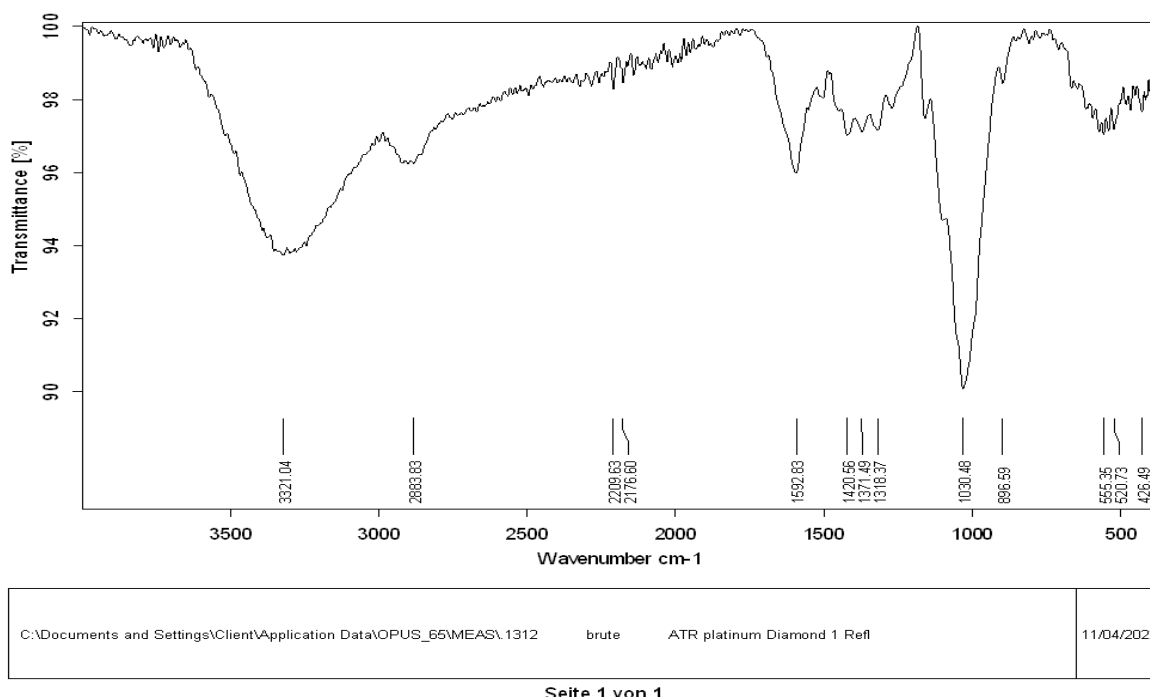


Figure II.1: spectre IR de la biomasse.

L'analyse du spectre montre que la biomasse possède des pics caractéristiques des polysaccharides qui sont les groupements hydroxyles $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ et carboxyliques $1500-1640\text{ cm}^{-1}$, dû à l'activation de la biomasse par la soude.

La bande intense centrée vers 1030 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

II.3. Application à l'adsorption dynamique

Une série de tests d'adsorption en mode continu, ont été effectuée afin d'étudier l'efficacité de la biomasse sur l'élimination de polluants organiques pharmaceutiques diclofénac et bleu de méthylène.

Nous avons examiné l'adsorption sur la biomasse, de deux polluants organiques présents dans les rejets pharmaceutiques, le diclofénac et le bleu de méthylène. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau.

La mesure de la courbe de percée est effectuée en prélevant des échantillons à la sortie de la colonne après des intervalles de temps définis et en déterminant ensuite la concentration en diclofenac et le bleu de méthylène.

II.3.1. Adsorption de diclofénac

✓ Courbe d'étalonnage de diclofenac

On a préparé des solutions de diclofenac à des différentes concentrations (5, 10, 20, 30,50 mg/L) et on a mesuré l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$.

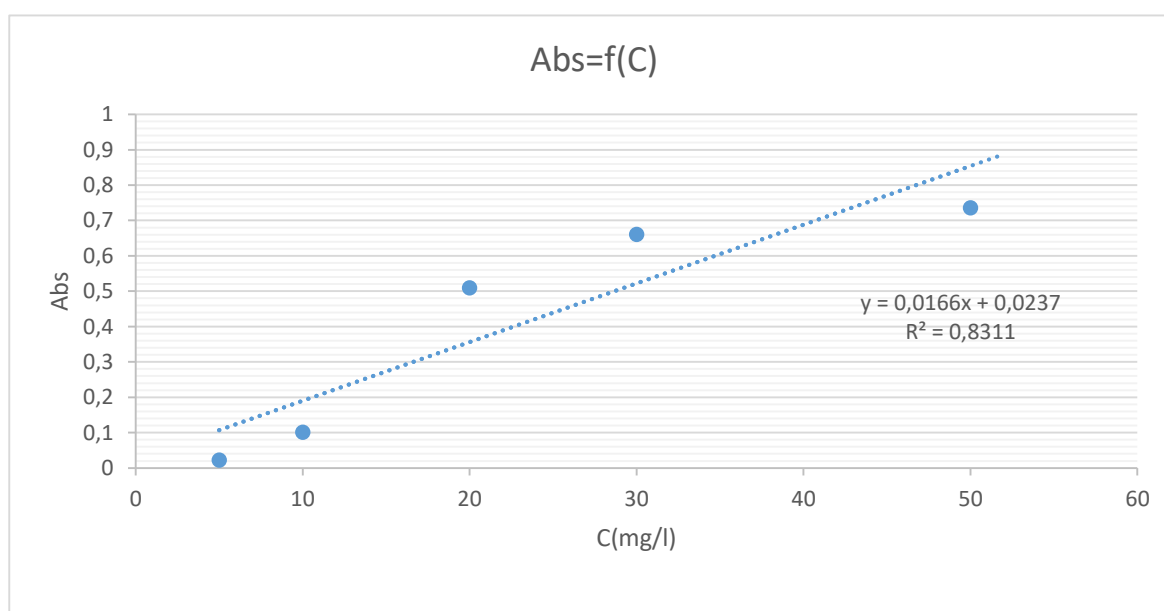


Figure II.2: Courbe d'étalonnage de diclofenac.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration de diclofénac est $A = 0,0166 \times C$, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,8311$.

✓ Courbe de percée

De l'étude en régime continu des phénomènes d'adsorption sur un lit fixe, on obtient la courbe de percée.

L'amélioration de la performance d'une colonne d'adsorption sur lit fixe rempli de 2,6 g de biomasse. Cette courbe traduit le profil de concentration du polluant à éliminer en sortie de colonne en fonction du temps.

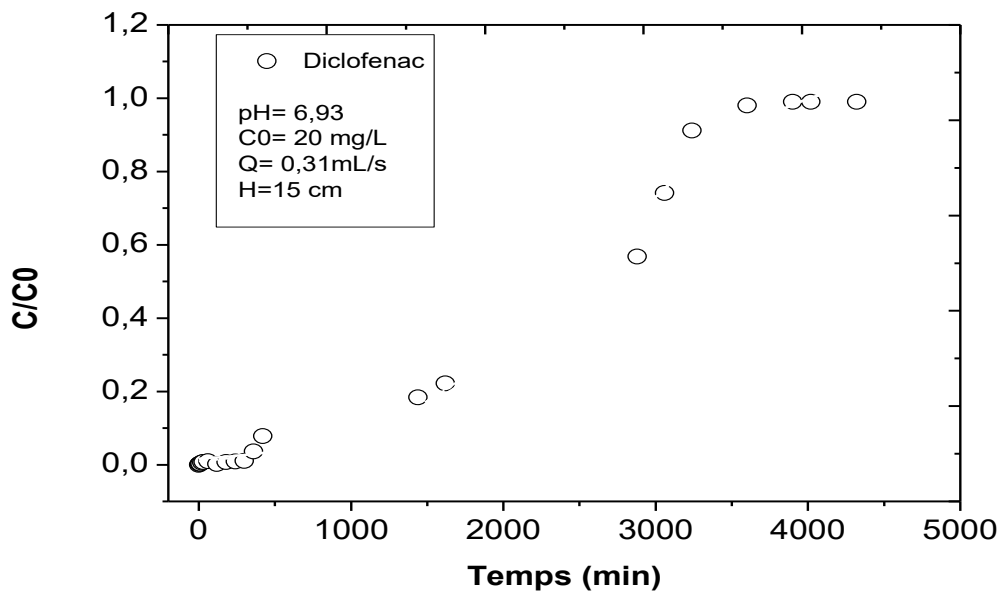


Figure II.3: Courbe de percée de diclofénac sur la biomasse.

La courbe de percée est étudiée en laissant passer le diclofénac à une concentration initiale constante de 20 mg/L s'écouler avec un débit constant de 0,31 mL/s pour une hauteur du lit de 15 cm remplie de 2,6 g de biomasse activée.

On mesure la concentration C à la sortie de la colonne dans un intervalle de temps, lorsque $C = C_0$, on arrête le système. La courbe de percée est obtenue en traçant $(C/C_0) = f(t)$.

Le temps nécessaire pour atteindre la saturation de la colonne est aux environs de 4000 minutes (environs 66 heures) de fonctionnement.

II.3.2. Adsorption de Bleu de méthylène (BM)

✓ Courbe d'étalonnage

Des solutions de bleu de méthylène à des concentrations différents (0.1, 0.3, 0.5, 0.8 et 1 mg/L) ont été préparées puis analysées à l'aide d'une spectrophotométrie -UV visible à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 598$ nm.

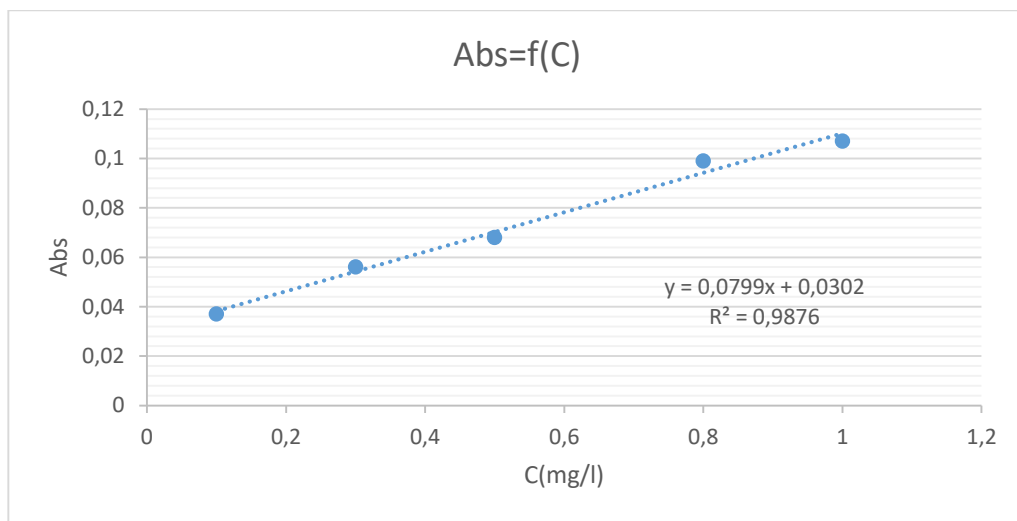


Figure II.4: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration de BM est $A = 0,0799 \times C$, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9876$.

Ce qui peut être considéré comme un très bon ajustement linéaire. Les concentrations résiduelles sont déterminées par ces équations.

✓ Courbe de percée

On trace la courbe de percée C/C_0 en fonction du temps pour le passage de BM à une concentration initiale constante de 0,5 mg/L à travers une colonne remplie de 2,6 g de biomasse avec un débit de 0,31 mL/s. La courbe obtenue est présentée dans la (**Figure II.5**) ci-dessous.

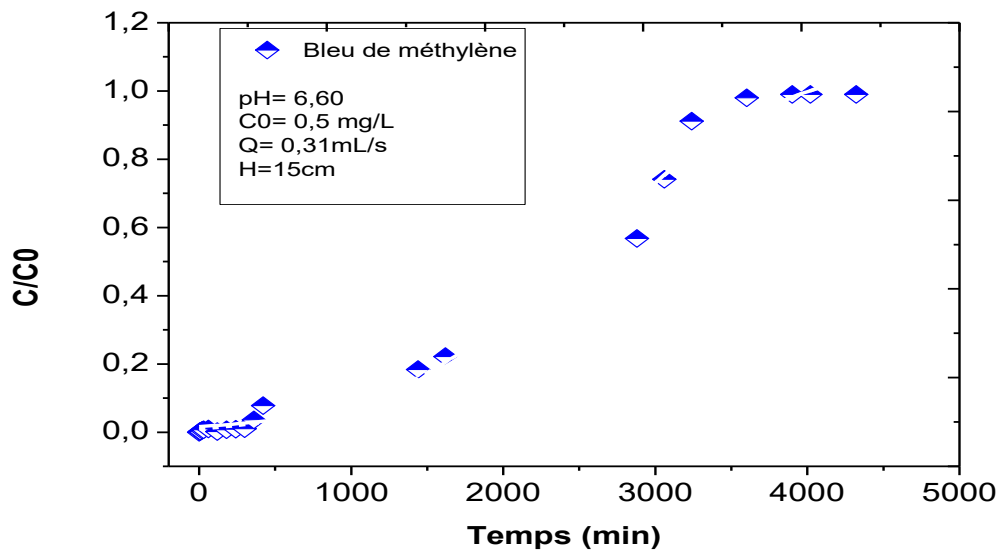


Figure II.5: Courbe de percée de bleu de méthylène sur la biomasse.

L'allure de la courbe de percée se présente en trois parties :

La première partie [0-300] min caractérise la rétention de polluant où l'efficacité est maximale et qui à durer environ 300 minutes, donc la concentration à la sortie de la colonne en soluté est faible voire nulle, dans cette partie $t_p=300$ min (5heures).

La deuxième partie [300-3600] min qui caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître dans l'effluent, c'est la fuite du soluté dans la phase aqueuse ; dans cet intervalle la concentration du soluté est mesurable mais elle est inférieure à C_0 .

La troisième partie à partir de 3600 min de la courbe est caractéristique de la saturation du lit adsorbant à partir de 3600 minutes de fonctionnement de la colonne, dans ce cas $C = C_0$ et le temps de saturation $t_s = 3600$ min (60 heures).

De ces courbes de percée, on remarque que les allures sont toutes sous forme de « S ».

II.3.3. Modélisation de l'adsorption dynamique

Cette partie présente les modèles numériques permettant d'accéder au profil de concentration de polluant à la sortie de la colonne d'adsorption.

Divers modèles mathématiques simples tels que les modèles de Thomas et Yoon Nelson ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques

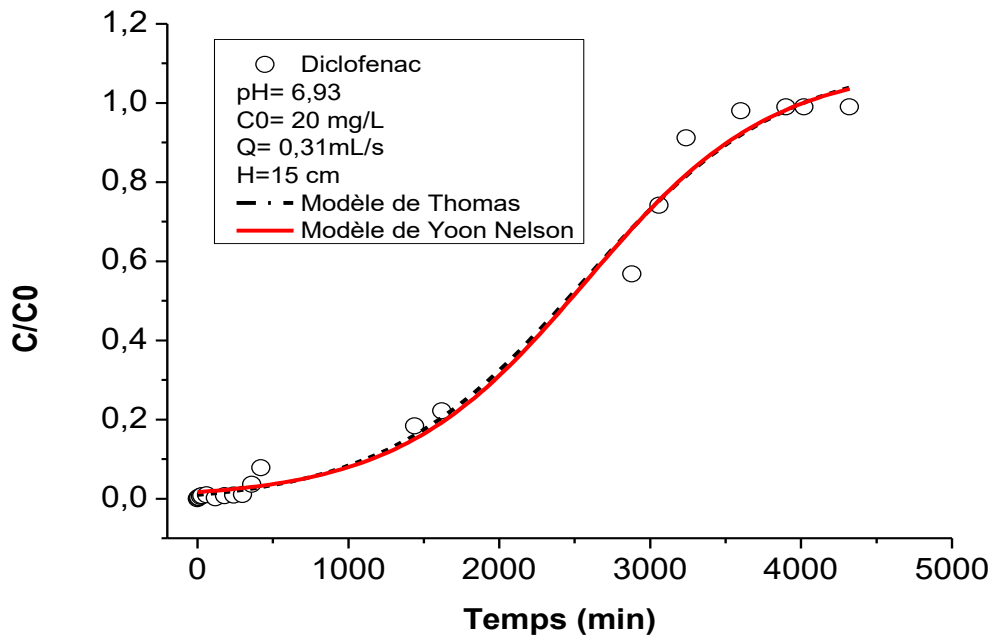


Figure II.6: Modélisation de la courbé de percée de diclofénac.

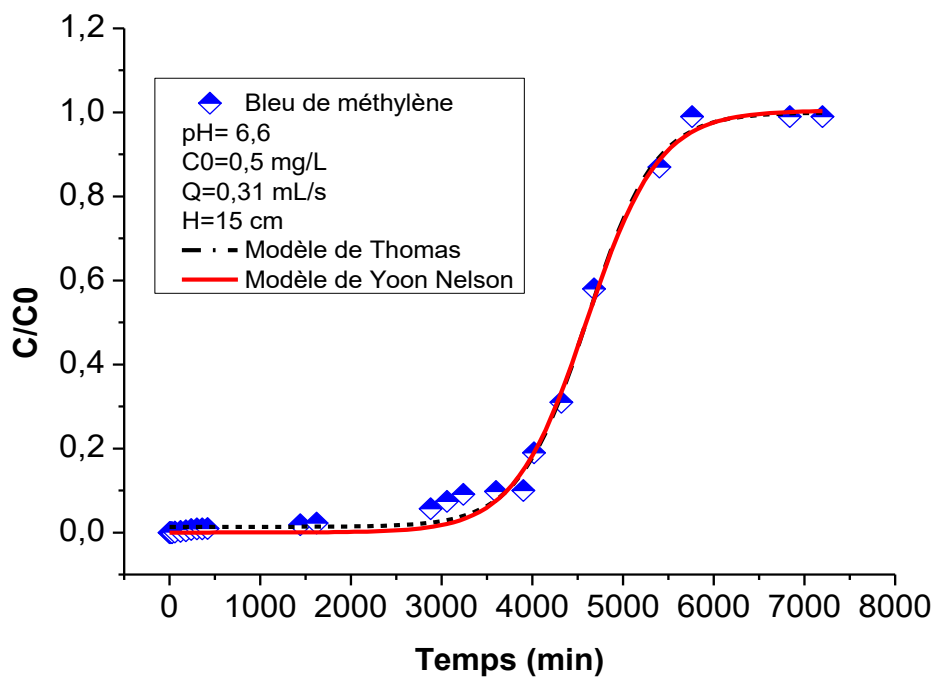


Figure II.7: Modélisation de la courbé de percée de bleu de méthylène.

Le **Tableau II.2** ci-dessous rassemble les constantes du modèle de Thomas déterminées par régression non linéaire des résultats expérimentaux.

Les valeurs des coefficients de corrélation de 0,99 indiquent une bonne concordance entre les données expérimentales et celles issues du modèle de Thomas et Yoon Nelson. Ce constat est bien confirmé comme le montrent clairement **les Figures (II.6 et II.7)** à travers la bonne concordance entre les points expérimentaux et la simulation prédite par le modèle de Thomas.

L'application de ce modèle aux résultats expérimentaux permet d'accéder à la constante de Thomas K_{Th} et à la capacité d'adsorption maximale (q_0).

Les résultats obtenus **Tableau II.2** montrent que ce modèle ajuste de façon acceptable la totalité des résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation, jugés très satisfaisants, ($R^2 = 0,99$).

Tableau II.2: Paramètres issus du modèle de Thomas

Polluant	C (mg.L ⁻¹)	Q (mL.s ⁻¹)	H (cm)	Modèle de Thomas		
				q ₀	K _{TH}	R ²
Diclofenac	20	0,31	15	658	0,013	0,99
Bleu de Méthylène	0,5	0,31	15	376,79	0,0135	0,99

Des augmentations de la concentration initiale du polluant conduit à une augmentation de la valeur de Q_0 et une diminution de la valeur de K_{Th} .

Tableau II.3: Paramètres issus du modèle de Yoon Nelson

Polluant	C (mg.L ⁻¹)	Q (mL.s ⁻¹)	H (cm)	Modèle de Yoon Nelson		
				τ (h)	K _{YN}	R ²
Diclofenac	20	0,31	15	64,76	0,0016	0,98
Bleu de Méthylène	0,5	0,31	15	1775	0,0015	0,99

Le modèle de Yoon et Nelson est basé sur une diminution de la probabilité d'adsorption des molécules due à un encombrement dans l'ensemble du système.

Ce modèle est très simple et ne requiert aucune donnée concernant les caractéristiques de l'adsorbant et du lit.

II.3.4. Adsorption dynamique compétitive

L'adsorption d'un soluté dans un système monocomposé simple est fonction uniquement des interactions entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant D.

Dans le cas de la présence d'un deuxième soluté en système binaire, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même si l'adsorption préférentielle du premier soluté au détriment de l'autre est donc liée à sa capacité vis-à-vis de l'effluent en absence du soluté compétiteur.

Les concentrations initiales des deux polluants diclofénac et bleu de méthylène dans les systèmes binaires sont identiques et égales à 1 mg/L avec un rapport 50/50.

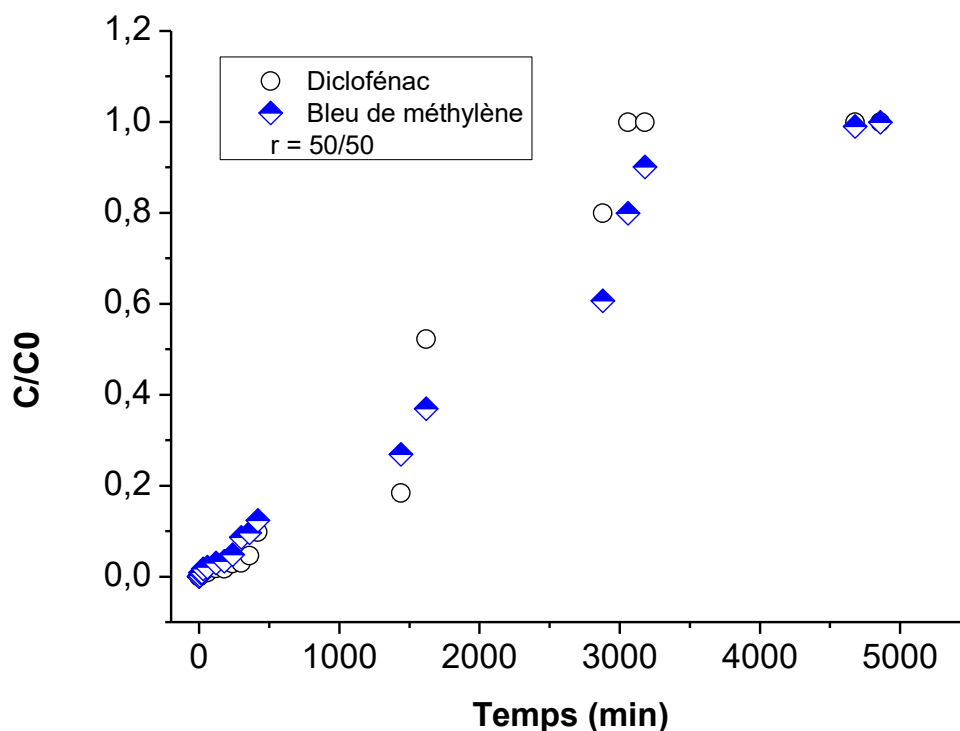


Figure II.8 : Adsorption compétitive du mélange Diclofénac et Bleu de Méthylène avec un rapport 50/50.

La comparaison de ces courbes indique que l'adsorption de deux polluants en systèmes binaires sur la biomasse est différente de celle obtenue lorsqu'ils sont seuls en systèmes monocomposés simples. On a constaté une chute de temps de fonctionnement pour le mélange de diclofénac et BM à environ 3000 minutes (50 heures) par rapport à des temps de 4000 et 3600 minutes, respectivement, quand chaque soluté est seul.

II.3.5. Régénération de la biomasse

La régénération de la biomasse a été réalisée à l'aide d'une solution de soude à 1 M. La biomasse a été lavée jusqu'à l'obtention d'une concentration nulle de BM.

Par la suite, cette biomasse a été lavée de nouveau avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre afin de refaire le cycle d'adsorption dynamique sur colonne fixe dans les mêmes conditions.

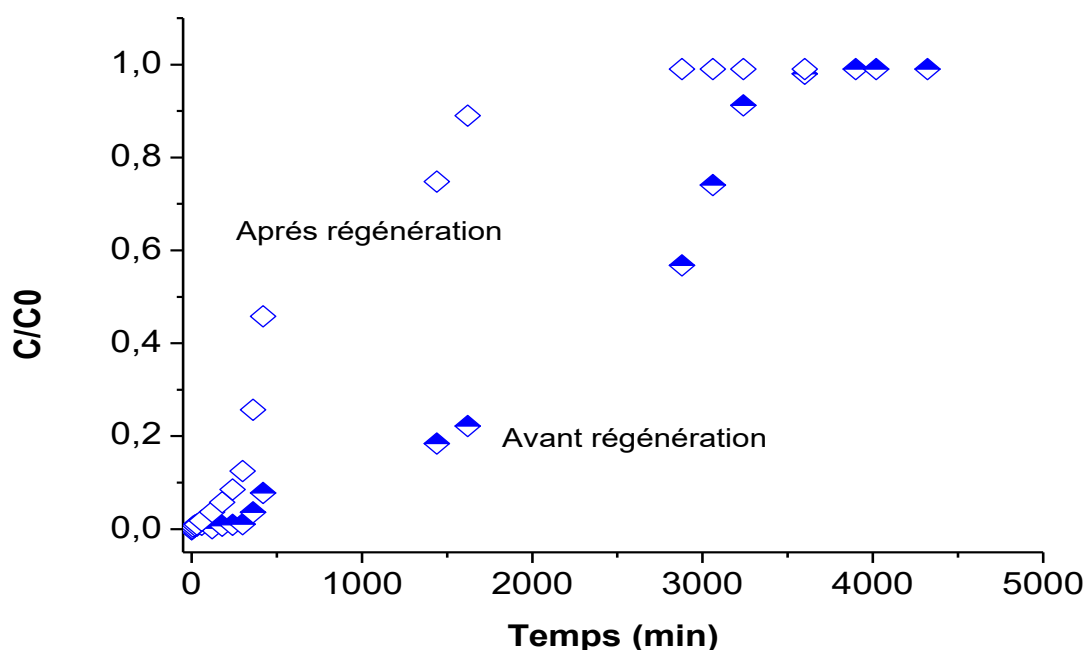


Figure II.9 : Courbe de percée après régénération de BM à 0,5 mg/L.

Les résultats de la **Figure II.9** montrent une nette chute de temps de fonctionnement dès le premier cycle avec un temps de saturation de 2800 minutes (environ 46 heures).

**CONCLUSION
&PERSPECTIVE**

Conclusion et perspective

Notre travail a été consacré à la valorisation d'une biomasse naturelle à base des déchets agricole de palmier.

Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et le diclufenac sur une biomasse naturelle montrent leur efficacité avec une capacité d'adsorption maximale de 376.79 mg/g et 658 mg/g respectivement.

Les résultats de l'adsorption de diclofénac et de bleu de méthylène en mode dynamique ont montré l'efficacité de la biomasse étudiée.

L'emploi des modèles Thomas et de Yoon-Nelson aux données expérimentales obtenues à partir des études dynamiques réalisées sur lit fixe s'adaptent mieux aux différentes courbes de percée obtenues.

Pour les systèmes étudiés (simples et mélanges binaires) et pour chaque polluant étudié, une augmentation dans la concentration initiale du polluant a conduit à une augmentation de la valeur de Q_0 et une diminution de la valeur de K_{Th} montrant la bonne efficacité de la biomasse naturelle.

L'étude sur la régénération du biosorbant dans une colonne apparaît importante pour optimiser le cycle de vie de la biomasse.

En Perspective

- Cette étude doit être complétée par une optimisation de la régénération
- Aussi des polluants inorganiques tels que le cadmium et le cuivre doivent être étudiés en dynamique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Manel & Siham 2009, Adsorption en mélange binaire de couples d'adsorbats organiques sur argiles à piliers d'aluminium organophiles 2009.
- [2] Barceló D, Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, 14-16. (2003)
- [3] Lulu Zhao, Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate 20 décembre 2016
- [4] Reffas, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [5] Charpin, D., Pairon, J. C., Annesi-Maesano, I., Caillaud, D., de Blay, F., Dixsaut, G., Housset, B., Meurice, J. C., Roussel, I., Zmirou, D., Delaval, P., & Dalphin, J. C, La pollution atmosphérique et ses effets sur la santé respiratoire. Document d'experts du groupe pathologies pulmonaires professionnelles environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) de la Société de pneumologie de langue française (SPLF). *Revue Des Maladies Respiratoires*, 33(6), 484–508.(2016) <https://doi.org/10.1016/j.rmr.2016.04.002>
- [6] Rivollet. S, Les polluants émergents. Note de Veille-Captiven, 1–10.(2013)
- [7] Laurence Nicolle-Mir, polluants émergents: un défi pour la gestion des ressources en eau .15, 57–65.(2016)
- [8] Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57–65.(2015) <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- [9] Feraudet, A., Trouv, E., & Lando, D, Biotechnologies et Eau Détection des polluants émergents dans l'eau : état des lieux. 32 (2009)
- [10] E. Gomez et T. Pointet, Les polluants émergents, *La Houille Blanche*, n° 5-6 2018, p. 5-10.
- [11] Anderson, N. M. D. et K. E ,Clinical Pharmacokinetics of Diclofenac. *Clinical Pharmacokinetics*, 33(3), 184–213. (1997). <https://doi.org/10.1115/PVP2002-1268>

- [12] Morales-Toyo, M., Kansız, S., Dege, N., Glidewell, C., Fuenmayor-Zafra, A., & Cubillán, N., Polymorphs of 2-[2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]phenyl]acetic acid (Diclofenac) 2021.
- [13] Chevrel, G., & Dessus, V. (2009). Diclofénac. *300 Médicaments Injectables*, 8–9. <https://doi.org/10.1016/b978-2-294-70698-1.50003-9>
- [14] Pepin, J.-M, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Centre universitaire de formation en environnement - Université de Sherbrooke 2006
- [15] Banaschik, R., Jablonowski, H., Bednarski, P. J., & Kolb, J. F, Degradation and intermediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 651–660. 2018 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.058>
- [16] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80.2010 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- [17] Gupta, S. A., Vishesh, Y., Sarvshrestha, N., Bhardwaj, A. S., Kumar, P. A., Topare, N. S., Raut-Jadhav, S., Bokil, S. A., & Khan, A, Adsorption isotherm studies of Methylene blue using activated carbon of waste fruit peel as an adsorbent. *Materials Today: Proceedings*, 2021(xxxx). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.044>
- [18] Bako, Y. F. R., Zongo, I., Karanga, Y., Tapsoba, I., Sawadogo, I., & Baga, B, Etude des paramètres opératoires d'électrocoagulation pour le traitement d'un effluent de textile : Exemple du bleu de méthylène. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 15(2), 790–802. 2021 <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v15i2.30>
- [19] Charbonneau, A, Toxicité sérotoninergique résultant d'une interaction médicamenteuse entre le bleu de méthylène et les inhibiteurs de la recapture de la sérotonine. *Canadian Journal of Hospital Pharmacy*, 66(4), 335–345. 2013 <https://doi.org/10.4212/cjhp.v66i4.1279>
- [20] Fghire.R, ElbouhaliL.H, Esshaimi. M, Khouhaddou. A. Caractérisation d'un Colorant Naturel. Mémoire Magister, Université Cadi Ayyad Marrakech, 2006.

- [21] Achak, M., & Ouazzani, N, Journal of Water Science Élimination des polluants organiques des effluents de l'industrie oléicole par combinaison d'un filtre à sable et un lit planté Organic pollutants removal from olive mill wastewater by a combined system of a sand filter and an. 2021
- [22] Da Costa, J. P., & Duarte, A. C, Introduction to the Analytical Methodologies for the Analysis of Microplastics. In Handbook of Microplastics in the Environment.2022 https://doi.org/10.1007/978-3-030-39041-9_1
- [23] Clark, A. C., Kontoudakis, N., Barril, C., Schmidtke, L. M., & Scollary, G.R, Measurement of labile copper in wine by medium exchange stripping potentiometry utilising screen printed carbon electrodes. Talanta, 154, 431–437. 2016 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.099>
- [24] Thonart, P., Steyer, E., Hiligsmann, R., & Drion, S, La gestion biologique d'une décharge. La Tribune de l'eau, N°590/591, 1–17 1998.
- [25] Amel Louadj, préparation de granules adsorbants innovants à base de geomateriaux et de liant inerte : étude des paramètres influençant l'adsorption dynamique thèse de doctorat université saad dahlab de Blida 1 2019.
- [26] Benzekri Benallou, Mokhtar Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé 2018.
- [27] Boukhalfa Nadia, Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites 2019.
- [28] Ghemit Rima, Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires 2018.
- [29] Meftah Sara & Benbellil Souheyla, étude pharmaceutique par des biomatériaux à base de chitosane/alginate-cas des anti-inflammatoires de sorption des produits 2019.
- [30] Oumabady ,S, Selvaraj, P.S, Periasamy, K. *et al.* Kinetic and isotherm insights of Diclofenac removal by sludge derived hydrochar. *Sci Rep* **12**, 2184 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05943-z>
- [31] Khettal, H., Haroun, M. F., & Boukelkoul, M, Theoretical study of CH₄ adsorption and dissociation on W-Cu(1 0 0) surface. Computational and Theoretical Chemistry, 1186(June), 112890.2020 <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112890>
- [32] Imane, C, Etude de l'adsorption compétitive en mode dynamique sur lit de CAG.2014

- [33] Sahel, M., & Ferrandon-Dusart, O, Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles Dynamic adsorption on activated carbon in the liquid phase comparison and simplification of different models. *Revue Des Sciences de l'eau*, 6(1), 63.2012
- [34] C.M. Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse.2007
- [35] Turkman Meriem ; valorisation d'une biomasse végétale dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, thèse de doctorat université de média 2019.
- [36] Kifuani, K. M., Kifuani Kia Mayeko, A., Noki Vesituluta, P., Ilinga Lopaka, B., Ekoko Bakambo, G., Mbala Mavinga, B., & Muswema Lunguya, J, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 12(1), 558. 2018 <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v12i1.43>
- [37] Hanen Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques.Février 2015.
- [38] Sirine K, Contribution à la Valorisation des fleurs de palmiers dattiers mâles (*Phoenix dactylifera* L.) : propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de la poudre de fleurs séchées et des extraits fibreux et fibro-protéiques. 229. 2018
- [39] Drira Nourddine., Multiplication végétative du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) par les organes végétatifs et floraux prélevés sur la phase adulte Thèse Doct. Tunis.1985
- [40] Munier. Pierre, Le palmier dattier. Ed. G-P. Maisonneuve et Larose. Paris.1973
- [41] Guettouchi, A, Caractérisation Botanique et moléculaire du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) de la région de Bou-Sâada . 2017
- [42] Munier, P, Sur l'origine du palmier-dattier. *Fruits*, 8(2), 47–52.1953
- [43] Medjber Fatma Zohra et Ait Idir Rania, Adsorption d'une substance pharmaceutique et Cadmium par emploi d'une biomasse traitée à base de déchets des palmiers, Mémoire de master USDB-1 Algérie, 2021.

Annexes



Photo de spectrophotomètre « UV/VIS spectrometer »

Résultats obtenu pour la courbe d'étalonnage pour le diclofenac

C (mg/l)	5	10	20	30	50
Absorbance	0.022	0.101	0.509	0.661	0.736

Résultats obtenu pour la courbe d'étalonnage pour le BM

C (mg/l)	0.1	0.3	0.5	0.8	1
Absorbance	0.037	0.056	0.068	0.099	0.107

Résultats obtenu pour l'adsorption de diclofenac sur la biomasse

Temps(t)	o	5min	10min	20min	30min	1h	2h	3h	4h	5h
Absorbance(A)	1.538	1.061	0.830	1.140	0.747	0.628	0.555	0.849	0.747	0.626

6h	7h	24h	27h	30h	48h	51h	54h	78h	81h	84h
0.691	0.670	0.782	0.521	0.567	7.975	0.126	0.382	4.874	4.649	5.060

Résultats obtenu pour l'adsorption de BM sur la biomasse

Temps(t)	0	5min	10min	20min	30min	1h	2h	3h	4h	5h
Absorbance(A)	0.092	0.088	0.087	0.080	0.082	0.075	0.074	0.083	0.075	0.074

6h	24h	27h	30h	48h	51h	54h	78h	81h	84h
0.078	0.089	0.086	0.083	0.073	0.073	0.074	0.075	0.073	0.076

Résultats obtenu pour l'adsorption de mélange binaire (diclofenac +BM) sur la biomasse

Temps(t)	0	5min	10min	20min	30min	1h	2h	3h	4h	5h
Abs(diclofenac)	0.512	0.423	0.340	0.278	0.238	0.189	0.134	0.126	0.049	0.026
Abs(bleu de méthylène)	0.018	0.019	0.002	0.029	0.032	0.030	0.035	0.033	0.026	0.016

6h	24h	27h	30h	48h	51h	54h	78h	81h	84h
0.026	0.012	0.005	0.006	0.006	0.008	0.010	0.012	0.013	0.018
0.013	0.019	0.018	0.142	0.247	0.267	0.262	0.299	0.248	0.237

Résultats obtenu pour l'adsorption de BM la biomasse après régénération

Temps(t)	0	5min	10min	20min	30min	1h	2h	3h	4h	5h
Absorbance(A)	0.035	0.020	0.022	0.038	0.036	0.053	0.026	0.025	0.027	0.020

6h	24h	27h	30h	48h	51h	54h
0.018	0.030	0.009	0.010	0.009	0.005	0.007