

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Diplôme de

MASTER. II

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par

M^{me} Boutira fatma Zohra

Thème

**Préparation de nouveaux matériaux - Application à l'adsorption
des polluants organiques**

Soutenu le 30 / 09 / 2014 devant le jury composé de :

Melle D. MEZIANE

Maître de Conférences A, UMMTO Promotrice

Mme M. CHEBLI ép. MAKHLOUFI

Maître de Conférences A, UMMTO Présidente

Mme D.OUKACHA ép. HIKEM

Maître de conférences B, UMMTO Examinatrice

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'environnement de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Je tiens à remercier Melle Meziane D. maître de Conférences classe A à l'université de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger ainsi que pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements.

Je remercie Mme Makhloufi M. maître de Conférences classe A à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle ma fait en présidant mon jury.

Je tiens à remercier Mme Hikem D. maître de Conférences classe B à l'université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie vivement Mr ELIAS A, professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour ses conseils et son aide.

Je remercie Mr Adkhis, professeur à l'université de Tizi- Ouzou, de m'avoir aidé en m'accordant l'accès à son laboratoire pour effectuer des analyses spectrophotométriques UV-Visible.

DEDICACE

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon cher père

A ma mère pour sa grande affection et ses encouragements

A mon mari Arezki

A mon fils Mohamed

A mes très chers frères

A ma très chère sœur

A toute ma famille et ma belle-famille

Fatma zohra

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Synthèse bibliographique

I. GENERALITES SUR L'ADSORPTION.....	3
--------------------------------------	---

I.1. Définition.....	3
----------------------	---

I.2. Les types d'adsorption.....	3
----------------------------------	---

I.2.1. Adsorption physique : physisorption	3
--	---

I.2.2. Adsorption chimique: chimisorption	3
---	---

I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	4
---	---

I.3.1. La température.....	4
----------------------------	---

I.3.2. Le pH.....	4
-------------------	---

I.3.3. La surface spécifique.....	4
-----------------------------------	---

I.3.4. Polarité.....	5
----------------------	---

I.3.5. Solubilité de l'adsorbat.....	5
--------------------------------------	---

I.4. Equilibre d'adsorption.....	5
----------------------------------	---

I.4.1. Classification des isothermes d'adsorption	5
---	---

II. LES NANOPARTICULES DANS LA DEPOLLUTION.....	6
---	---

II.1. Définition.....	6
-----------------------	---

II.2. Les nanoparticules d'oxyde de fer.....	7
--	---

II.3. Les méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	7
--	---

II.4. Traitement des eaux par les nanoparticules.....	8
---	---

III. LA CELLULOSE.....	8
------------------------	---

III.1. Définition.....	9
III.2. Propriétés de la cellulose.....	10
III.2.1. Propriétés structurales.....	10
III.2.2. Propriétés physiques.....	10
III.2.3. Propriétés chimiques.....	11
IV. LE PHENOL	11
IV.1. Pollution par le phénol et ses dérivés	11
IV.2. Toxicité de phénol.....	12
IV.3. Origine de la pollution phénolique.....	13
IV. LA MARGINE D’HUILE D’OLIVE.....	13
IV.1. Généralité sur les margines.....	13
IV.2. Composition et caractérisation des margines.....	13
IV.3. Les composés phénoliques dans les margines.....	14
IV.4. Impacte des margines sur l’environnement.....	14
IV.5. Méthodes de traitement des margines.....	15
IV.5.1. Procédés physiques	15
IV.5.2. Procédés chimiques.....	15
IV.5.3. Procédés biologiques.....	15

Partie expérimentale

I. MATERIELS ET PRODUITS.....	16
I.1. Matériels.....	16
I.2. Caractéristiques des produits utilisés.....	16
II. PROCEDURES EXPERIMENTALES	17
II.1. Préparation des adsorbants.....	17
II.1.1. Préparation des nanoparticules d’oxyde de fer.....	17

II.1.2. Caractérisations des nanoparticules d'oxyde de fer.....	18
II.1.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	18
II.1.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR).....	19
II.1.3. Préparation de la cellulose magnétisée.....	20
II.1.3.1. MEB.....	21
II.1.3.2. Analyse par spectroscopie IR.....	21
III. EXPERIENCES D'ADSORPTION DU PHENOL.....	23
III.1. Etude des paramètres influençant l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer	23
• Influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol.....	23
• Effet du pH.....	23
• Effet de la température	24
• Effet de la masse des nanoparticules d'oxyde de fer.....	24
• Effet de la concentration initiale du phénol.....	24
III.2. Adsorption du phénol par la cellulose	24
• Effet du temps de contact.....	24
• Effet du pH	24
• Effet de la température.....	25
• Effet de la masse de la cellulose.....	25
• Effet de la concentration initiale du phénol.....	25
III.3. Adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée.....	25
IV. ANALYSE UV DE L'ADSORPTION DU PHENOL	25
V.1.1. La méthode 1.....	25
V.1.2. La méthode 2	26
VI. ETUDE DE L'ADSORPTION DES COMPOSES PHENOLIQUES D'UNE MARGINE	27
VI.1. Traitement de la margine.....	27
VI.1.1. Procédures expérimentales	27

VI.1.1.1. Filtration.....	27
VI.1.1.2. Caractérisation de la margine.....	28
➤ Le pH.....	28
➤ La matière sèche.....	28
➤ Taux de cendre.....	29
➤ La matière volatile.....	29
➤ La conductivité.....	29
➤ La densité	29
➤ L'indice de réfraction.....	30
➤ Demande chimique en oxygène (DCO)	30
➤ Dosage des polyphénols.....	30
VI.1.2. Expériences d'adsorption des composés phénoliques.....	31

Résultats et Interprétations

I. ETUDE DE L'ADSORPTION DU PHENOL SUR LES NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER.....	33
I.1. Variation du taux d'adsorption du phénol en fonction du temps de contact	33
I.2. Effet de la température sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer.....	34
I.3. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer.....	35
I.4. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du phénol.....	37
I.5. Influence de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption des nanoparticules d'oxyde de fer.....	38
I.6. Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer.....	38
II. ETUDE DE L'ADSORPTION DU PHENOL SUR LA CELLULOSE.....	39
II.1. Variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact	39
II.2. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur la cellulose.....	40

II.3. Influence de la masse de la cellulose sur l'adsorption du phénol.....	41
II.4. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur la cellulose...42	42
II.5. Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose.....	43
III. ETUDE DE L'ADSORPTION DU PHENOL SUR LA CELLULOSE MAGNETISEE.....	44
III.1. Effet de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption.....	45
III.2. Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée.....	47
IV. RESULTATS DE LA CARACTERISATION DE LA MARGINE.....	48
1. Acidité (pH).....	49
2. Conductivité.....	49
3. La densité.....	49
4. Matière sèche et matière volatile.....	49
5. La demande chimique en oxygène.....	50
6. Les composés phénoliques.....	50
V. ETUDE DE L'ADSORPTION DES COMPOSEES PHENOLIQUES DE LA MARGINE.....	50
CONCLUSION GENERALE.....	52
ANNEXES.....	54
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	57

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Les isothermes d'adsorption.....	6
Figure 2 : Représentation de la molécule de la cellulose.....	10
Figure 3: Structure du phénol.....	11
Figure 4 : Composition de la margine.....	14
Figure 5 : Les nanoparticules d'oxyde de fer.....	18
Figure 6 : Spectre IR des nanoparticules d'oxyde de fer.....	19
Figure 7 : Image de la surface des nanoparticules d'oxyde de fer.....	20
Figure 8 : La cellulose à droite et la cellulose magnétisée à gauche.....	21
Figure 9 : Image de la surface de la cellulose magnétisée.....	21
Figure 10 : Spectre IR de la cellulose.....	22
Figure 11 : Spectre IR de la cellulose magnétisée.....	22
Figure 12 : Courbe d'étalonnage du phénol (méthode directe).....	26
Figure 13 : Courbe d'étalonnage du phénol (méthode colométrique de BOX).....	27
Figure 14 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique	31
Figure 15 : L'influence du temps de contact sur le taux d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer.....	33
Figure 16 : Variation de taux d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction du pH.....	36
Figure 17 : Effet de la masse des nanoparticules d'oxyde de fer sur l'adsorption du phénol.....	37
Figure 18 : Influence de la concentration initiale du phénol sur le taux d'adsorption du phénol.....	38
Figure 19 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer... ..	39
Figure 20 : Variation de taux d'adsorption du phénol en fonction du temps.....	40
Figure 21: Effet du pH sur l'adsorption du phénol.....	41
Figure 22 : Variation de taux d'élimination du phénol en fonction de la masse de la cellulose.....	42

Liste des figures

Figure 23 : Evolution de taux d'adsorption du phénol sur la cellulose en fonction de la concentration initiale.....	43
Figure 24 : Isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose.....	42
Figure 24 : Evolution de taux d'adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée en fonction de la concentration initiale.....	44
Figure 25 : Isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose.....	45
Figure 26: Taux d'élimination du phénol par adsorption sur la cellulose magnétisée.....	45
Figure 27 : Comparaison entre les trois procédures d'adsorption.....	47

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	4
Tableau 2 : Propriétés structurales de quelques chaînes cellulosiques.....	10
Tableau 3 : Caractéristiques physiques de la cellulose.....	11
Tableau 4 : Propriétés des produits et réactifs utilisés.....	17
Tableau 5 : Bandes IR des trois principaux oxydes de fer.....	20
Tableau 6 : Variation de taux d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la température.....	31
Tableau 7 : Caractéristiques des margines étudiées.....	35
Tableau 8 : Margines étudiées et les conditions opératoires.....	48
Tableau 9 : Extraction des composées phénoliques de la margine concentrée.....	49
Tableau 10 : Extraction des composées phénoliques de la margine diluée.....	50
Tableau 11 : Extraction des composées phénoliques de la margine diluée à pH neutre.....	51

LISTE DES ABREVEATIONS

A : absorbance.

A% : taux d'adsorption.

NP (ox de fer) : nanoparticules d'oxyde d fer.

CM : cellulose magnétisée.

m_{ad} : masse de l'adsorbant.

Q_e : capacité d'adsorption (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre.

T : température (°C).

t : temps de contact (min).

Cellu, : cellulose

Nano : nanoparticules d'oxyde de fer

Introduction générale

L'eau est la ressource naturelle la plus précieuse ; c'est un élément indispensable à notre survie. De ce fait sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour l'humanité.

La prévention de la pollution et ses incidences sur les populations est différente selon le niveau de développement des pays. Dans les pays industrialisés, des règlements spécifiques et des moyens techniques de plus en plus sophistiqués sont progressivement mis en place. Mais dans les pays en voie de développement la situation est plus complexe, les moyens mis en place restent insuffisants. Néanmoins dans les deux cas des efforts sont constamment multipliés dans le but de l'amélioration des procédés de dépollution.

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème qui attire particulièrement l'attention des chercheurs du domaine à l'échelle mondiale. Si le traitement biologique reste de loin l'arme principale du traitement des eaux, certains produits organiques, le plus souvent aromatiques tels que les composés phénoliques, présents dans les effluents industriels ne peuvent pas être traités par les stations d'épuration conventionnelles.

En effet, de part leur bio toxicité et leur faible biodégradabilité, ce type de composés devient nuisible au bon fonctionnement des stations d'épurations. Ils doivent donc être traités séparément. Pour ce faire, de très nombreux procédés sont en cours de développement, on cite : les procédés à haute température (oxydation hydrothermale simple ou catalysée) et les procédés d'oxydation avancée l'ozonation, l'irradiation UV [1-4].

De part sa simplicité à mettre en œuvre et son faible coût, l'adsorption reste une technique de choix pour l'élimination des dérivés phénoliques des milieux aqueux. Néanmoins la recherche de nouveaux adsorbants et l'amélioration de cette technique de séparation est toujours d'actualité.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail qui a pour objectif principal l'étude de la possibilité d'utiliser les nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) seules ou combinées avec un autre adsorbant, la cellulose en l'occurrence, pour la rétention des composés phénoliques.

Ce manuscrit est composé de trois parties :

- Une partie bibliographique où nous avons présenté quelques notions sur l'adsorption, les nanoparticules d'oxyde de fer, la cellulose et enfin un résumé concernant l'origine de la pollution par le phénol ou ses dérivés.

- La deuxième partie est consacrée à la présentation du matériel et des techniques de caractérisations ou d'analyse utilisées, la description des modes opératoires pour la préparation de l'adsorbant et l'ensemble des expériences relatives à l'adsorption du phénol et des composés phénoliques présents dans un effluent industriel "marginé".
- Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans la troisième partie.



***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
L'ADSORPTION ET LES NANOPARTICULES***

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

I. Généralités sur l'adsorption

I.1. Définition

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 est 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 [5]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [6].

I.2. Les types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption.

I.2.1. Adsorption physique : physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées. Les énergies mises en jeu sont faibles, elles sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, il est ainsi favorisé à basse température [7].

I.2.2. Adsorption chimique: chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption a lieu en général à haute température et met en jeu une énergie élevée allant de 10 à 100 Kcal par mole [7, 8].

Le tableau suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

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

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Très élevée
Chaleur de processus	10 Kcal/mol environ	10 à 100 Kcal/mol
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouches uniquement

I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption des liquides par des solides est parfois difficile à l'interpréter du fait de l'existence de nombreux paramètres et facteurs influant sur cette opération. Les connaissances acquises ont permis de mettre en évidence un certain nombre de ces facteurs [9,10]; parmi lesquels nous citons

I.3.1. La température

L'adsorption physique est un phénomène exothermique, elle s'effectue à basses températures, alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées, c'est un phénomène endothermique. La température est donc un paramètre à prendre en compte pour l'étude de la cinétique d'une adsorption.

I.3.2. Le pH

Le pH est un facteur important dans l'étude du phénomène d'adsorption du fait qu'il peut influencer sur la structure de l'adsorbant, et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est donc judicieux de connaître la capacité d'adsorption à différents pH.

I.3.3. La surface spécifique

Pour un matériau donné, la propriété « d'adsorbant » est fortement liée à sa surface spécifique. Seuls ceux qui sont dotés d'une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme adsorbants.

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

I.3.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant polaire. L'adsorbant et l'adsorbat doivent être de polarité voisine.

I.3.5. Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption, plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption.

I.4. Equilibre d'adsorption

I.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide/solide, il est recommandé de représenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre, à une température constante, en employant l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Equation 1})$$

Où :

- V : volume de la solution (L).
- C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).
- m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll [12] en quatre types principaux (Figure 1):

- Les isothermes de types « S » s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type « L » (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type « H » (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

- Les isothermes de type « C » s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [10, 11].

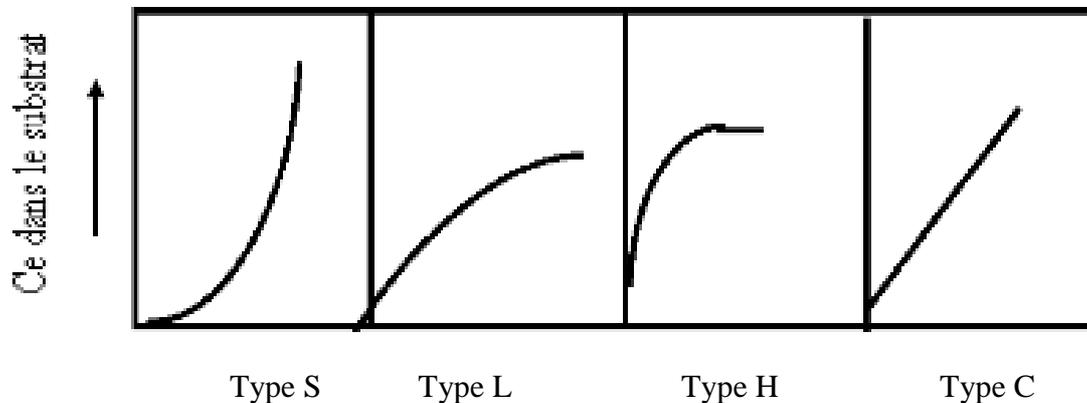


Figure 1 : Les isothermes d'adsorption [12].

II. Les nanoparticules dans la dépollution

La nanotechnologie a connu un grand intérêt depuis la fin du 20^{ème} siècle. Les nanomatériaux possèdent des structures avec une dimension généralement entre 1 nm et 100 nm.

La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et la fonction des matériaux à l'échelle nanométrique offre une possibilité de produire des nanomatériaux qui peuvent être appliqués dans de nombreux domaines tels que : la chimie, la physique, l'électronique, la mécanique et la biotechnologie.

II.1. Définition des nanoparticules

Le terme de « nanoparticule » est utilisé lorsque la particule a au moins une de ses dimensions inférieure à 100 nm. Une nanoparticule peut-être constituée de quelques dizaines à plusieurs centaines d'atomes. Le nombre d'atomes de surface augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules et la réactivité étant souvent liée à des propriétés de surface, ce qui explique l'intérêt développé pour les nanoparticules.

La définition par l'échelle ne suffit cependant pas à décrire tous les aspects des nanoparticules. En effet, leur réactivité est également fortement liée à leur composition qui peut être très variée. On distingue par exemple les nanoparticules organiques (constituées

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

majoritairement de polymères), métalliques (ex : nanoparticules d'or ou d'argent) et d'oxydes métalliques (ex : Fe_2O_3) [13].

Les nanoparticules sont des objets relativement fréquents. Il existe en effet différentes sources de production des nanoparticules : les sources naturelles (incendies, éruptions volcaniques ...), les sources accidentelles (feux de bois, gaz d'échappement de véhicule) et les sources industrielles (nanoparticules manufacturées intentionnellement par l'homme).

II.2. Les nanoparticules d'oxyde de fer

Il existe aujourd'hui des nanoparticules de compositions variées. Parmi elles, les nanoparticules d'oxyde de fer.

Dans ce travail, nous intéressons particulièrement aux nanoparticules de magnétite qui constituent un des domaines de recherche les plus importants parmi les nanoparticules magnétiques. La magnétite (Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) est un matériau ferrimagnétique à température ambiante, en raison de sa taille, de sa propriété magnétique et de sa biocompatibilité, est beaucoup étudiée et utilisée, soit nue soit enrobée par différents polymères ou tensioactifs. On peut citer par exemple, les fluides magnétiques [14], les sonocatalyseurs [15], la biomédecine [16], les nano-adsorbant [17] pour le génie de l'environnement etc.

II.3. Les méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

Depuis ces dix dernières années ; de nombreuses techniques ont été développées pour fabriquer un nanomatériau. Le choix d'une technique appropriée pour fabriquer un nanomatériau de qualité contrôlée est primordial quand on produit des nanoparticules à l'échelle industrielle. Il existe plusieurs techniques de synthèse plus ou moins efficaces :

- **La Co-précipitation**

La méthode de Co-précipitation dans le domaine de synthèse des nanoparticules de magnétite connue sous le nom de Massart [18], est une technique bien étudiée et bien adaptée pour élaborer des nanoparticules de magnétite. Cette méthode est basée sur la précipitation simultanée des ions ferriques et ferreux. Plusieurs conditions sont proposées. La qualité du précipité obtenu, la mise en œuvre aisée, et le cout raisonnable de fabrication en font une méthode de choix pour fabriquer des nanoparticules de magnétite à grande échelle.

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

- **La Microémulsion**

Cette technique met en jeu des systèmes amphiphiles dont un composé hydrophobe est dispersé dans le milieu aqueux ou vice versa. Ce processus est rendu possible par l'effet de stabilisation lié à l'utilisation d'un tensioactif qui réduit considérablement la tension interfaciale entre l'eau et les composés hydrophobes [19].

- **La méthode Polyol**

L'hydrolyse forcée de sels d'ions de métaux de transition en milieu polyol est une autre voie de synthèse de magnétite. Les sels ioniques de métaux de transition se dissolvent dans les solvants polyol en raison de leur permittivité diélectrique élevée ($\epsilon = 32$ pour le propane-1,2-diol) [20].

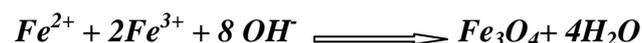
- **La décomposition thermique**

C'est une technique utilisée à l'échelle du laboratoire pour synthétiser des nanoparticules qui peuvent donner des nano-cristaux de tailles contrôlées. Cette technique est souvent utilisée pour fabriquer un semi-conducteur de haute qualité [21].

- **La voie hydrothermale**

Les particules obtenues par les précédentes voies de synthèse peuvent subir un traitement supplémentaire en milieu hydrothermal, de manière à modifier par exemple la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules [22].

Dans le cadre de notre travail nous avons utilisé la méthode de Co-précipitation cette méthode consiste à faire précipiter des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par l'addition d'une base selon la réaction suivante [18] :



II.4. Traitement des eaux par les nanoparticules

Le traitement de l'eau est l'un des domaines d'application des nanoparticules et des nanomatériaux. En effet certaines particules avec un diamètre de quelques nanomètres sont

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

capables de piéger une substance toxique. C'est le cas notamment du maghémite (formé d'oxyde de fer α -Fe₂O₃) qui est capable de capturer l'arsenic des eaux polluées [23].

D'autres projets de recherche se penchent sur la dépollution des aquifères de sites contaminés. Les scientifiques comptent réduire les composés organiques et inorganiques en injectant des nanoparticules de fer métallique [24]. Le principe de cette dépollution repose sur une réaction d'oxydo-réduction ; les particules de fer en rouillant vont réduire les composés organiques et inorganiques à proximité. Les nanoparticules, très réactives, interagissent immédiatement dès l'injection. Les nanoparticules d'oxyde de fer peuvent constituer un adsorbant de choix pour les raisons suivantes :

- elles peuvent être produites en grandes quantités.
- leurs capacités d'adsorption et leur affinité pour les polluants est plus élevée considérant leur grande surface spécifique; à titre d'exemple, la surface spécifique d'une nanoparticule de 10 nm de diamètre est 100 fois plus importante que pour une particule d'1 μ m de diamètre. Une surface spécifique plus importante permet d'augmenter le nombre de groupes fonctionnels réactifs. Ainsi pour une même masse les capacités d'adsorption de nanoparticules sont plus élevées que celle de microparticules.
- un champ électromagnétique peut permettre de séparer de l'eau traitée la nanoparticule à laquelle est adsorbée la substance polluante.
- les nanoparticules peuvent être régénérées et réutilisées.

III. La cellulose

III.1. Définition

La cellulose est un glucide (polysaccharide). Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur terre. Elle est un polymère pur, formé d'unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule (C₆H₁₀O₅)_n, où n est le nombre d'unité monomère. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux β -D-glucopyranoses (glucose). Elle est le Principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois) [25].

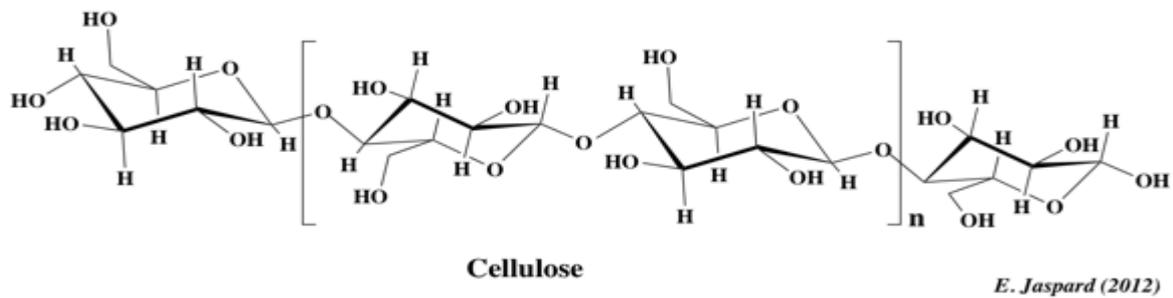


Figure 2 : Structure chimique de la cellulose [26].

III.2. Propriétés de la cellulose

III.2.1. Propriétés structurales

La densité de la cellulose est classiquement comprise entre 1,50 et 1,55 g.cm⁻³ [27]. Différents types de cellulose ont fait l'objet de caractérisations structurales plus approfondies afin de déterminer à la fois leur porosité mais également les surfaces d'échange développées. Ces résultats issus de la bibliographie sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés structurales de quelques chaînes cellulosiques.

Type de la cellulose	Surface spécifique S_{BET} en m ² /g [28]	Volume poreux en cm ³ /g [27]
Coton	0.60 - 0.72	0.132
Fibre de viscose	0.3 - 0.4	0.091

III.2.2. Propriétés physiques

Les fibres de la cellulose possèdent un diamètre qui varie de 15 à 30 µm selon origine et leur mode de fabrication [29]. Elles sont considérées comme de bons isolants thermiques. Elles présentent également de bonnes qualités adsorbantes. Les principales caractéristiques physiques sont représentées dans le tableau 3.

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

Tableau 3 : Caractéristiques physiques de la cellulose.

Propriété	Valeurs
La masse volumique	1.5 à 1.55 g/cm ³
La conductivité thermique	0.06 w/m/k à 23°C
Coefficient de dilatation thermique	80.10 ⁶ k ⁻¹
Allongement à la rupture	21- 40%

III.2.3. Propriétés chimiques

La cellulose se dégrade dès 100°C en se dépolymérisant. Elle est insoluble à la fois dans les solvants organiques et dans l'eau, elle présente également une bonne résistance aux acides dilués, aux alcanes ainsi qu'aux huiles et graisses, elle résiste aussi à la corrosion.

La cellulose est soluble dans très peu de solvants, le plus connu et le plus utilisé est le mélange de chlorure de lithium et de diméthyl acétamide [30].

IV. Le phénol

La formule brute du phénol est C₆H₆O; sa formule développée est présentée dans la (figure3). Le phénol porte aussi les noms de hydroxybenzène, acide phénique ou acide carbolique. C'est un solide cristallin blanc à rose pâle, possédant une odeur âcre caractéristique et un goût donnant une vive sensation de brûlure [31].

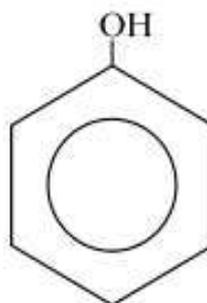


Figure 3: Structure du phénol.

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

IV.1. Pollution par le phénol et ses dérivés

Le phénol et ses dérivés, constituent une source de pollution diffuse touchant l'environnement dans son ensemble. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique).

Le phénol est l'un des polluants organiques les plus redoutés en milieu aquatique. Les dérivés phénoliques sont plus lourds que l'eau et tendent à se déposer et se dissolvent lentement. Même dilués, ils continuent à former des solutions toxiques [32]. Une dose de 1 mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1 µg/L [33].

Dans l'atmosphère, les vapeurs du phénol sont plus lourdes que l'air et peuvent former des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [34].

Dans le sol, les dérivés phénoliques subissent une dégradation microbienne, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité, ce qui favorise davantage de leur diffusion et la pollution en profondeur [34].

IV.2. Toxicité du phénol

Pour l'homme, les vapeurs et les solutions de phénol ou ses dérivés sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques...etc.

En présence des dérivés phénoliques, les cycles biologiques des végétaux se trouvent fortement perturbés, on note entre autre des dysfonctionnements ou voir l'inhibition du développement et de la croissance des espèces végétales [35].

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

L'accumulation des dérivés phénoliques dans les produits alimentaires (lait, viandes, céréales...) est également limitée. L'usage de la cigarette constitue un très grand risque pour les personnes qui fument et leur entourage, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence également de ces dérivés phénols dans l'eau de consommation (nappes, rivières, sources, puits ...) contaminée a un effet toxique et cette eau est impropre à la consommation.

V.3. Origine de la pollution phénolique

Le phénol peut être naturellement présent dans l'eau et le sol en tant que produit de la décomposition des végétaux et des animaux [36]. Il est libéré dans l'environnement par ces sources naturelles, la plupart du temps en traces de substances phénoliques. Les principales sources anthropiques de ces produits sont les eaux usées domestiques et les effluents industriels, à titre d'exemple la production d'huile d'olive qui génère des eaux usées, appelées margines. Ces dernières posent un vrai problème environnemental principalement dans le bassin méditerranéen.

VI. La margine d'huile d'olive

VI.1. Généralité sur les margines

Parallèlement à la production d'huile d'olive, les pays producteurs rejettent dans la nature des eaux usées appelées margines. Sont des rejets acides et polluants du fait de leur richesse en matières organiques posent de sérieux problèmes de contamination à l'environnement. Les margines d'olive ont un pouvoir polluant très important avec une demande biologique en oxygène (DBO) de 12 à 63 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 80 - 200 g/L. Ces valeurs sont 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales [37].

Le processus de trituration des olives produit principalement l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon (huile secondaire extraite par des solvants organiques comme l'hexane) et engendre deux résidus l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation [38,39].

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétale qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration [40].

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

On estime que la production de 30.10^3 tonnes d'huile est accompagnée de 75.10^3 m³ de margines donc en moyenne, 100 kg d'olives produisent 50 litres de margines via la centrifugation et 10 litres par le système classique [41].

VI.2. Composition et caractérisation des margines

Les margines ont un aspect trouble, une coloration brun-rougeâtre à noire. Cette couleur dépend de plusieurs facteurs tels que : l'état de dégradation des composés phénoliques, des olives dont ils dérivent et la durée du stockage [42].

Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83.2 %), les substances minérales (1.8 %) et les substances organiques (15 %) [43].

Ces effluents ont une forte charge saline et sont très acides, riches en matières organiques et en poly phénols peu dégradables.

Les variations des caractéristiques des margines résultent du type du procédé d'extraction de l'huile, de la qualité et de la variété des olives et de la conduite des opérations d'extraction [44].

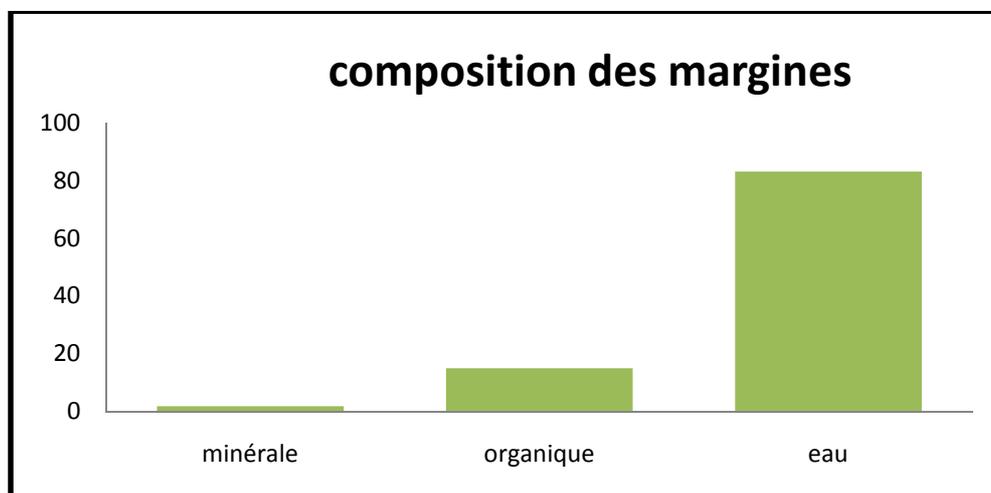


Figure 4 : Composition de la margine [43].

VI.3. Les composés phénoliques dans les margines

Les margines sont très riches en composés phénoliques, ces derniers représentent (2-15%) de la matière organique. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Leur solubilisation dans l'huile

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

est inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines [45].

La teneur en composés phénoliques dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive [46]. En général, elle varie entre 3 et 5 g/L [47], et elle peut même dépasser les 9 g/L [48].

VI.4. Impacte des margines sur l'environnement

Le rejet des margines d'olive sans traitement est un problème majeur dans les pays producteurs de l'huile d'olive; elles engendrent de sérieux dégâts environnementaux.

Un mètre cube de margines provoque une pollution égale à celle de 1500 personnes en un jour [49]. Le rejet de ces effluents dans les milieux aquatiques entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous.

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques particulièrement en composés phénoliques qui exercent une activité polluante très élevée ; Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique [50]. Ce phénomène entraîne donc une dégradation de la qualité des eaux de surface en inhibant le développement des microorganismes spécialement les bactéries [51]. Par conséquent, la capacité d'autoépuration naturelle serait limitée.

VI.5. Méthodes de traitement des margines

Il existe plusieurs procédés applicables au traitement des margines d'olive qui peuvent être classés selon trois catégories, utilisés seuls ou combinés :

VI.5.1. Procédés physiques

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation de matières minérales et organiques solubles et insolubles de leur phase aqueuse. Parmi elles (la distillation, l'évaporation, le séchage, l'incinération...).

VI.5.2. Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire l'intensité de leur coloration [52]. Il peut être utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition après

Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les nanoparticules

épuration biologique. Ces techniques sont basées généralement sur les phénomènes de coagulation-floculation ou d'adsorption.

VI.5.3. Procédés biologiques

Plusieurs systèmes de traitement basés sur le lagunage ou d'autres procédés biologiques faisant appel à des micro-organismes aérobies (bactéries et champignons) et anaérobies, ont été examinés pour réduire la pollution causée par les margines. Parmi ces techniques, peu sont applicables à l'échelle industrielle à cause de leurs coûts élevés. D'autre part, la présence des poly phénols à des grandes concentrations et leur action antimicrobienne interfèrent avec l'application de ces procédés [53, 54].



PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des procédures expérimentales utilisées dans ce travail.

Nous rappelons que les expériences ont porté sur :

- ✚ La préparation des adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer et la cellulose magnétisée).
- ✚ L'étude de l'adsorption du phénol par les différents adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer, cellulose et cellulose magnétisée).
- ✚ Application de ces adsorbants dans l'adsorption des composés phénoliques d'une manière que nous avons préalablement caractérisée.

I. Matériels et produits

I.1. Matériels

Dans l'ensemble des expériences nous avons utilisé le matériel suivant :

- Un pH mètre de type HANNA PH 211
- Balance analytique type PioneerTM
- Des plaques d'agitation magnétique, des plaques chauffantes
- Thermomètres, aimants, des barreaux magnétiques des fioles jaugées, des béchers et des erlenmeyers.

I.2. Caractéristiques des produits utilisés

Les propriétés des produits et réactifs utilisés pour la préparation des adsorbants et les expériences d'adsorption sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Propriétés des produits et réactifs utilisés.

Produits	Fournisseurs	Masse molaire (g/mol)	Pureté %
L'eau déminéralisée (H ₂ O)	NASSAH	18	Analytique
Chlorure ferrique hexahydraté (FeCl ₃ .6H ₂ O)	Riedel-de Haen	270.30	99
Sulfate ferreux (FeSO ₄)	Riedel-de Haen AG .D-3016 Seelze 1	151.91	95
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Panreac	40	Analytique
Phénol (C ₆ H ₆ O)	Cheminova Internacional, S.A.	94	99
Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃)	E. Merk, Darmstadt	105.99	100
Réactif de folin (H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀)	Sigma-Aldrich	809	98
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	GPR Rectapur /VWR Prolabo	46,07	99.9
Cellulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Barrington Chemical Corporation	36 000	98

II. Procédures expérimentales

II.1. Préparation des adsorbants

II.1.1. Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont préparées par la méthode de co-précipitation en phase aqueuse à partir de sulfate ferreux, chlorure ferrique et hydroxyde de sodium, selon le schéma réactionnel suivant [18]



Procedure:

27.03 g de FeCl₃.6H₂O (0.1 mole) et 7.52 g de FeSO₄ (0.05mole) sont dissous dans un erlenmayer contenant 1 litre d'eau déminéralisée. Le mélange est alors soumis à une forte agitation. Le pH de la solution est ensuite amené à 10-11 en ajoutant une solution

d'hydroxyde de sodium (3 M) fraîchement préparée. Un précipité noir se forme instantanément. L'agitation magnétique est maintenue pendant 48 heures. Le précipité formé est séparé par décantation sur un aimant, lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée. Le solide obtenu après séparation toujours à l'aide d'un aimant est séché à 150 C° pendant une nuit. Une fine poudre de couleur noire est obtenue après le broyage.

I.2. Caractéristiques des produits utilisés

Les nanoparticules d'oxyde de fer préparés par cette méthode est une poudre noir très fine (figure 5).



Figure 5 : Les nanoparticules d'oxyde de fer.

Ces poudres ont été caractérisées par différentes méthodes pour déterminer la nature et la taille des particules.

II.1.21. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'appareil utilisé est de type (JEOL JSM 6301F). L'image de la surface des nanoparticules d'oxyde de fer est représentée par la figure 6 :

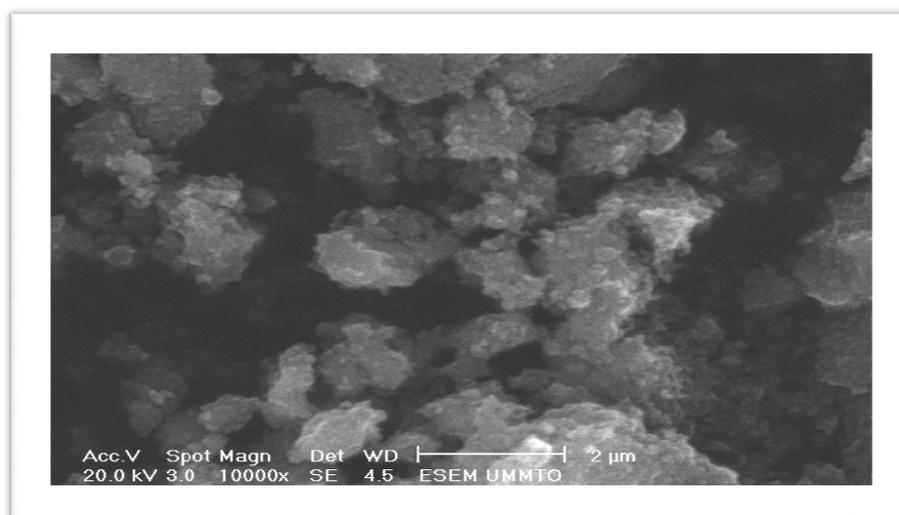


Figure 6 : Image de la surface des nanoparticules d'oxyde de fer.

La photographie montre des agglomérations assez fins et homogènes, cependant la microscopie à balayage n'a pas une résolution suffisante pour donner une estimation de la taille des nanoparticules.

II.1.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. La technique consiste à faire un mélange homogène de 0.5 à 4% du produit à étudier avec un produit transparent (KBr), puis presser le mélange pour obtenir une pastille d'environ 1mm d'épaisseur. Les différents adsorbants que nous avons utilisés ont été caractérisés par IR.

Environ 4 mg de poudre (nanoparticules d'oxyde de fer, de cellulose ou de cellulose magnétisée) sont mélangés et pilés avec 30 mg de poudre KBr pour préparer une pastille d'échantillon.

Les spectres IR sont effectués à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle (Thermoscientific Evolution 220) fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

C'est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X pour confirmer la formation de la magnétite. Elle permet de différencier aux faibles longueurs d'ondes ($< 800 \text{ cm}^{-1}$) la magnétite de la maghémite. Les bandes et les spectres caractéristiques de l'hématite, la magnétite et la maghémite sont donnés respectivement dans le tableau 5 et la figure 7.

Tableau 5 : Bandes IR des trois principaux oxydes de fer [20].

Oxyde de fer	Bandes IR (cm-1) ± 5
Magnétite (Fe ₃ O ₄)	570-590 (400) [20]
Maghémite (γ-Fe ₂ O ₃)	730, 695, 630, 590, 560, 480, 440
Hématite (α-Fe ₂ O ₃)	540, 470

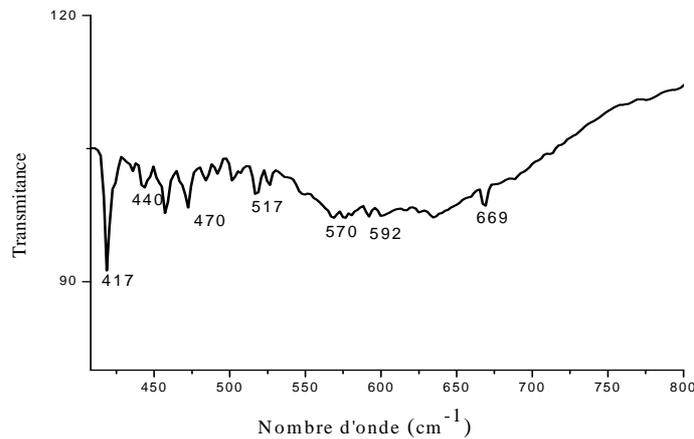


Figure 7 : Spectre IR des nanoparticules d'oxyde de fer.

Le spectre infra rouge montre un pic asymétrique à (417 cm⁻¹) typique de la magnétite. Les épaulements vers (570-590 cm⁻¹) sont caractéristiques de la magnétite et la présence de l'hématite est confirmée par un pic asymétrique à 470 cm⁻¹.

II.1.3. Préparation de la cellulose magnétisée

La méthode est inspirée de celle utilisée par Hossein Tavallali et Mandana Shiri [55] pour la magnétisation du charbon actif avec des nanoparticules d'oxyde de fer.

La cellulose magnétisée est préparée par la méthode de co-précipitation des ions Fe²⁺/Fe³⁺ en présence de la cellulose. Dans un premier temps, une masse de la cellulose (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 g) est mise en suspension dans une solution (100 mL) d'hydroxyde de sodium (49%), le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant 2 heures. La cellulose est ensuite séparée par filtration puis ajoutée par petite quantité et sous agitation magnétique rigoureuse à une solution de FeCl₃.6H₂O (0.1 mole) et (0.05 mole) de FeSO₄ dans 300 ml d'eau déminéralisée. Ainsi les nanoparticules se déposent sur la cellulose qui prend progressivement la coloration noire.

Le nouveau matériau est alors séparé à l'aide d'un aimant fort puis lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée, pour enlever l'excès de la base (NaOH).

La cellulose magnétisée est ensuite séchée à l'étuve (80°C) pendant 4 heures.

La cellulose magnétisée prend la couleur noir des nanoparticules.



Figure 8 : La cellulose (droite) et la cellulose magnétisée (gauche).

II.1.3.1. Caractérisation de la cellulose magnétisée

La cellulose magnétisée a été caractérisée par les méthodes (MEB et IR).

II.1.3.2. MEB

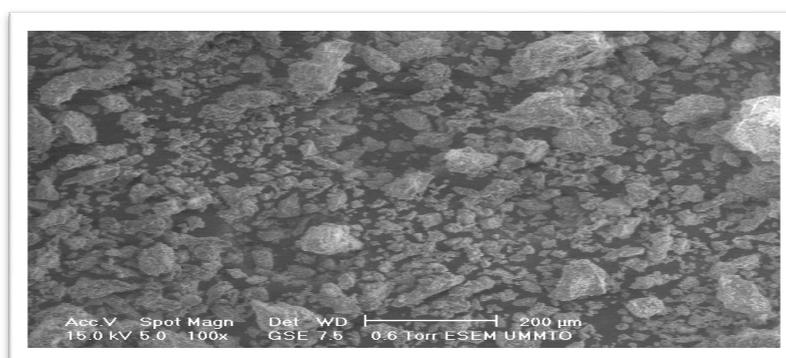


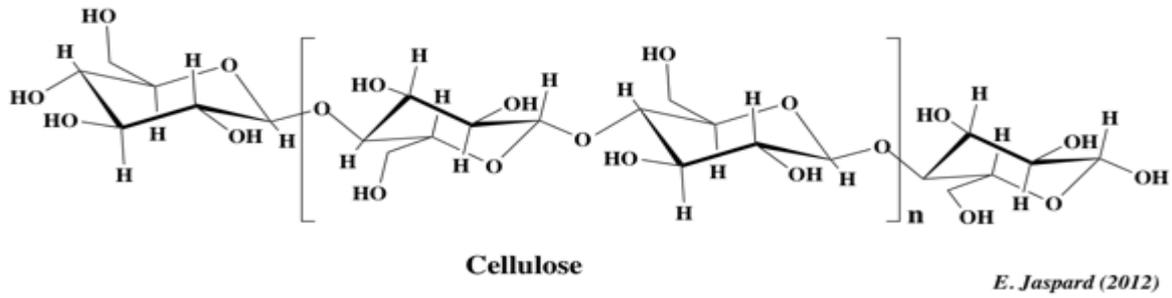
Figure 9: Image de la surface de la cellulose magnétisée

La photographie montre que les nanoparticules d'oxyde de fer se déposent sur la cellulose.

II.1.3.3. Analyse par spectroscopie IR

Dans les spectres IR (Figure 10 et 11) on trouve principalement des bandes intenses vers $(3420-3460\text{ cm}^{-1})$ caractéristique de la liaison $(-\text{OH})$, les pics entre $(2900\text{ et }2930\text{ cm}^{-1})$ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons (C-H) provenant des $(-\text{CH}_2)$ et des méthyles $(-\text{CH}_3)$. Des pics à $(1080 - 1070\text{ cm}^{-1})$ représentent l'élongation (C-O)

L'apparition de nouveaux pics, dans la région des vibrations inférieure à 800 cm^{-1} , notamment le pic à 584 cm^{-1} , confirment la présence de la magnétite (figure 11).



Structure chimique de la cellulose [26].

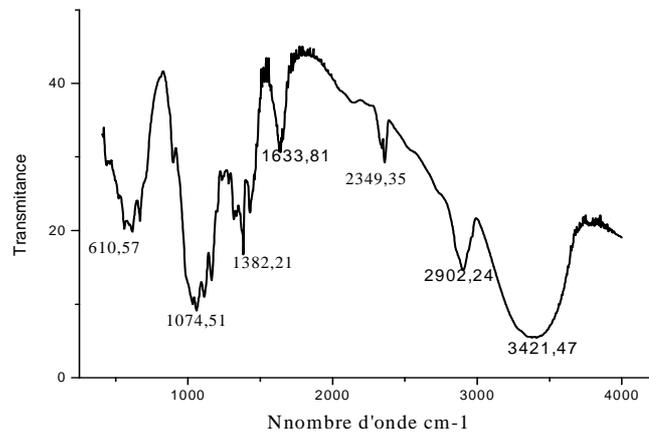


Figure 10: Spectre IR de la cellulose

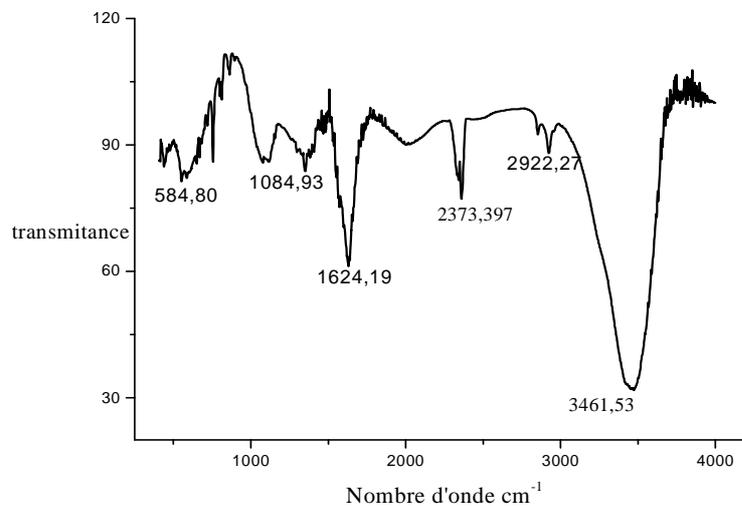


Figure 11 : Spectre IR de la cellulose magnétisée.

III. Expériences d'adsorption du phénol

Toutes les expériences d'adsorption sont réalisées en mode batch, et ont consisté à mettre en contact, dans un bécher une quantité précise d'adsorbant (nanoparticules d'oxyde de fer, cellulose ou cellulose magnétisée par les nanoparticules d'oxyde de fer) avec une solution de phénol de volume et de concentration connus. La solution est ensuite soumise à une forte agitation.

Le taux d'adsorption est déterminé en évaluant la concentration résiduelle du phénol par spectrophotométrie UV.

III.1. Etude des paramètres influençant l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

Dans cette partie, une étude de l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer a été conduite dans différentes conditions. Cette étude préliminaire a pour objet de déterminer l'influence de quelques paramètres sur le taux ou la capacité d'adsorption, en vue d'une optimisation du procédé.

Les paramètres étudiés sont : le temps de contact (t), le pH, la température (T), la concentration (C) et la masse de l'adsorbant (m_{ad}). Le volume de la solution du phénol étant constant (10 mL) pour toutes les expériences.

- **Influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol**

Les expériences ont été effectuées dans le but d'avoir une estimation du temps d'équilibre pour ce faire, nous avons mis en contact 0.3 g de nanoparticules d'oxyde de fer avec 10 mL d'une solution de phénol de concentration de 100 mg/L, le mélange est soumis à une agitation magnétique à température ambiante (26 C°) pendant 5 min. L'expérience a été refaite pour (10, 30, 60, 120, 360 min).

- **Effet du pH**

Pour avoir l'effet du pH sur l'adsorption du phénol, l'expérience citée précédemment a été réalisée à différents pH, en maintenant les autres paramètres constants (temps d'agitation, la température, la masse de l'adsorbant, la concentration de la solution du phénol). Le pH est ajusté avec une solution de HCl ou de NaOH concentré, le volume de la base ou de l'acide ajouté est toujours négligeable devant les 10mL de la solution du phénol.

- **Effet de la température**

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des nanoparticules d'oxyde de fer est effectuée à deux valeurs différentes en gardant les autres paramètres fixes.

- **Effet de la masse des nanoparticules d'oxyde de fer**

Plusieurs expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires (pH, température, concentration de la solution du phénol et le temps de contact fixes) en utilisant à chaque fois différentes masses de l'adsorbant.

- **Effet de la concentration initiale du phénol**

L'effet de la concentration initiale du phénol est étudié en utilisant différentes solution du phénol.

III.2. Adsorption du phénol par la cellulose

Divers tests ont été effectués pour évaluer la capacité et le taux d'adsorption de la cellulose en fonction de plusieurs paramètres: le pH, la concentration initiale, le temps de contact, la température et la masse de l'adsorbant.

- **Effet du temps de contact**

Afin de déterminer l'effet du temps d'agitation sur l'adsorption de la cellulose, nous avons mis en contacte 0.3 g de la cellulose avec 10 mL d'une solution de phénol de concentration de 100 mg/L, le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant 1 heure à température ambiante. L'expérience a été refaite en augmentant le temps de contact (5, 10, 15 et 20 heures).

- **Effet du pH**

Dans le but d'étudier l'effet de ce paramètre, l'expérience a été réalisée à différents pH tout en maintenant fixes les autres paramètres (le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en phénol et la température). Les solutions de HCl et NaOH concentrées sont utilisées pour ajuster le pH.

- **Effet de la température**

Pour examiner l'effet de la température, nous avons réalisé la même expérience à température ambiante et en chauffant à 40°C.

- **Effet de la masse de la cellulose**

Diverses expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires en changeant uniquement la masse de l'adsorbant.

- **Effet de la concentration initiale du phénol**

L'effet de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption de la cellulose a été effectué à des différentes concentrations du phénol (50, 100, 150, 200 mg/L), en maintenant tous les autres paramètres constants.

III.3. Adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée

La même méthodologie que celle employée précédemment a été adoptée dans le cas de cet adsorbant adoptée précédemment. Plus de détails sur les conditions opératoires sont données dans la partie des résultats et interprétations.

IV. Analyse UV de l'adsorption du phénol

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes. L'analyse est réalisé sur un spectrophotomètre de type Thermo scientifique Evolution 220. Pour déterminer les concentrations du phénol par l'UV-Visible deux méthodes ont été utilisées l'une est directe et l'autre en utilisant le réactif de folin.

V.1.1. La méthode 1 :

Le dosage du phénol est effectué à la longueur d'onde d'adsorption maximale $\lambda_{\max} = 296$ nm, à partir d'une solution mère de 1g/L une série de solutions de concentrations bien déterminées (2 - 70mg/L) a été préparée par dilution, afin d'établir la droite d'étalonnage (Figure 12).

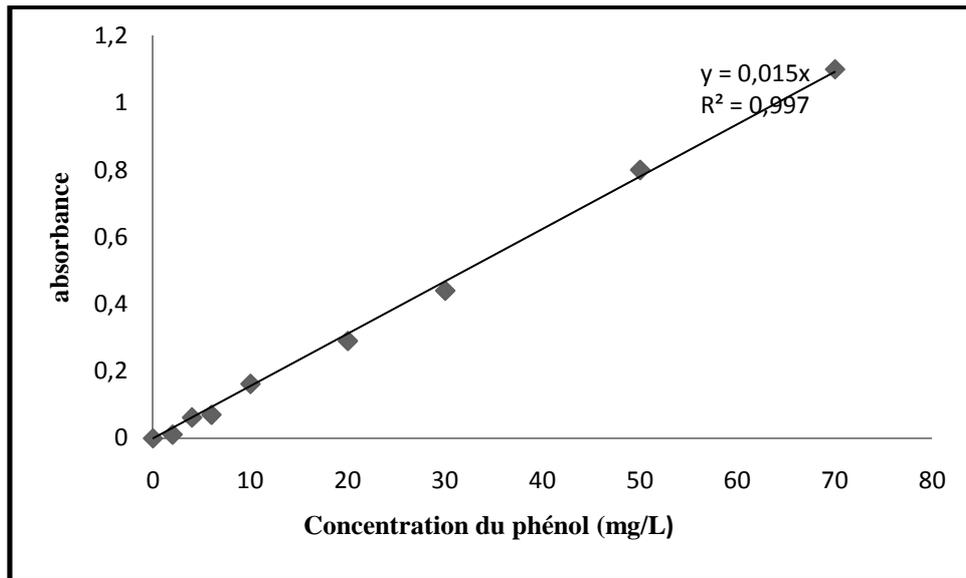


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du phénol

V.1.2. La méthode 2 :

C'est la méthode colorimétrique de BOX qui utilise le réactif de folin-Ciocalteu.

Le principe de cette procédure est basé sur le fait qu'en milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent les acides phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) et phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) du réactif de folin-Ciocalteu en un mélange bleu d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques.

A partir d'une solution mère standard de phénol 200 mg/L, on prépare plusieurs solutions diluées de concentrations : 50 ; 90 ; 150 et 180 mg/L. On ajoute 10 mL d'eau distillée à 0.5 mL de chacune de ces solutions diluées, puis 0.5 mL de réactif de folin-Ciocalteu. Après trois minutes, on additionne à ce mélange, 1 mL d'une solution saturée de Na_2CO_3 .

Les solutions obtenues sont ensuite laissées une heure à l'abri de la lumière jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue. Leurs absorbances sont mesurées par spectrophotométrie UV-Visible à 749 nm. Les valeurs des absorbances en fonction de la concentration, nous permet d'établir la courbe d'étalonnage ci après.

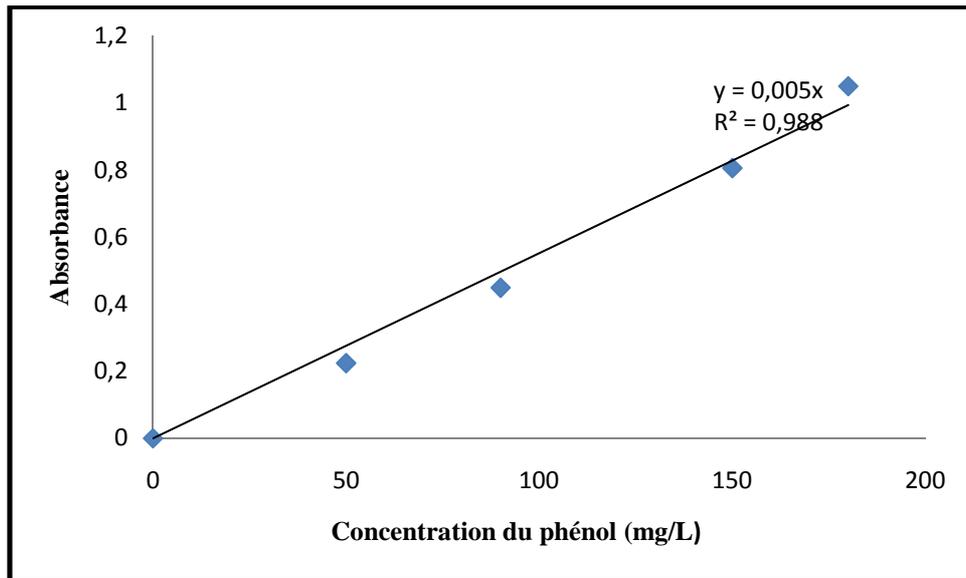


Figure 13 : Courbe d'étalonnage du phénol (méthode colométrique de BOX)

IV. Etude de l'adsorption des composés phénoliques

Dans ce travail, nous allons apporter une petite contribution, en étudiant la possibilité d'utiliser les nanoparticules d'oxyde de fer, seules ou déposées sur la cellulose pour l'adsorption des composés phénoliques d'une margine

IV.1 Traitement de la margine

Les margines ayant fait l'objet de cette étude proviennent de la trituration des olives récoltées au cours de la saison oléicole 2013/2014. Ces eaux de végétation ont été obtenues auprès d'une huilerie d'olive traditionnelle située dans la région d'Azazga wilaya de Tizi-ouzou.

IV.1.1. Procédures expérimentales

IV.1.1.1. Filtration

Le traitement de la margine consiste à effectuer des essais de séparation des phases solides (pulpe d'olives, parois cellulaire) et liquide, en utilisant le procédé de filtration.

Les essais de filtration ont été effectués par les procédures suivantes :

- La première est une filtration préliminaire, effectuée en utilisant un filtre ordinaire, permettant de séparer les particules solide de grand diamètre.

- La deuxième en utilisant un filtre qui a des pores plus petites dans le but de séparer les petite particules (visible à l'œil nue).
- La troisième en utilisant une filtration sous vide à l'aide d'un verre fritté dans le but de séparer les particules en suspension.

IV.1.1.1. Caractérisation de la margine

La caractérisation physico-chimique est basée sur l'étude des paramètres suivant :

- L'acidité (pH)
- Matière sèche (MS)
- La densité (d)
- La conductivité
- Le taux de cendre (TC)
- La matière volatile (MV)
- L'indice de réfraction
- Demande chimique en oxygène

➤ **Le pH**

La mesure du pH de la margine filtrée a été réalisée par un pH mètre de type HANNA 211.

➤ **La matière sèche**

La teneur en matière sèche des margines est déterminée selon le protocole suivant :

- Peser un cristalliseur vide et sec.
- Introduire 50 mL de margines dans ce cristalliseur et peser l'ensemble
- Mettre le cristalliseur dans l'étuve à 100°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Après refroidissement dans le dessiccateur, procéder à la détermination de la matière sèche, la teneur en matière sèche exprimée en g/L est donnée par la relation suivante :

$$MS = (m - m_0 / 50) \times 1000 \text{ (g/L)} \quad \text{(Equation 4)}$$

- MS: teneur en matière sèche
- m : représente la masse de cristalliseur est la margine après séchage
- m_0 : est la masse de cristalliseur vide.

➤ Taux de cendre

La teneur en cendre représente la fraction minérale des margines en (g/L). Elle est déterminée selon le protocole suivant :

- Peser un creuset vide et y introduire la matière sèche précédemment préparée et mettre dans un four à moufle à 650°C ;
- Après la calcination de la matière sèche (4h), retirer le creuset et le porter dans un dessiccateur ;
- Après refroidissement, déterminer le taux de cendre par la relation suivante :

$$TC = mc / 50 \times 1000 \text{ (g/L)} \quad \text{(Equation 5)}$$

- TC : taux de cendre
- m c : masse de cendre utilisée = margine calcinée-masse de creuset vide.

➤ La matière volatile

La matière volatile est déterminée à partir de la différence entre la matière sèche obtenue par évaporation de la margine à 100°C et les résiduels de cendre issues de la calcination à 650°C pendant 4h (valeur exprimée en g/L).

$$MV = MS - TC \text{ (g/L)} \quad \text{(Equation 6)}$$

- MV: matière volatile
- MS: teneur en matière sèche
- TC : taux de cendre

➤ La conductivité

La conductivité électrique est mesurée par un conductimètre de type WTW 82362Weilheim, la valeur est exprimée en ms/cm.

➤ La densité

La mesure de la densité est effectuée à une température ambiante (T = 18.5°C), en utilisant un pycnomètre de volume V = 50 mL

La valeur de la densité est déterminée en effectuant les pesées suivantes :

- Pycnomètre rempli de la margine jusqu'au trait de jauge. (masse de la margine : Mm).
- Pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. (masse d'eau : Me)
- Pycnomètre vide et sec (Mv).

La densité est déduite à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{Mm - Mv}{Me - Mv} \quad (\text{Equation 7})$$

➤ **L'indice de réfraction**

L'indice de réfraction de la margine filtrée est mesuré à température ambiante (T = 20°C) l'aide d'un réfractomètre.

➤ **Demande chimique en oxygène (DCO)**

➤ La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité de dioxygène O₂ nécessaire pour oxyder les matières oxydables.

La détermination de la DCO est effectuée par la méthode suivante :

- Verser 2 mL de la margine 200 fois diluée dans un bécher.
- Introduire dans un four à DCO de type HANNA à 105°C pendant 2 heures.
- Laisser refroidir puis mesurer la DCO à l'aide d'un pycnomètre dans une gamme moyenne de 0 à 1500 mg/L.

➤ **Dosage des phénols totaux**

Nous avons utilisé la méthode décrite pour le dosage du phénol mais dans ce cas la solution d'étalon utilisée est l'acide gallique.

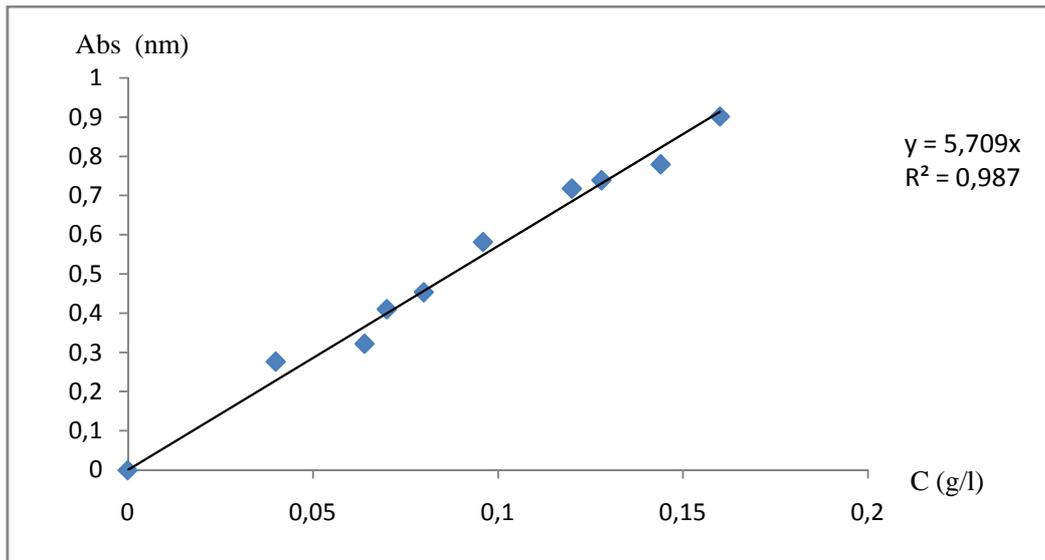


Figure 14 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique (méthode colorimétrique de BOX).

IV.1.2. Expériences d'adsorption des composés phénoliques

L'étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines par les nanoparticules d'oxyde de fer, la cellulose et la cellulose magnétisée est réalisée en utilisant une margine traitée. Dans un premier temps nous avons utilisé la margine concentrée ; puis une margine diluée, et enfin une margine diluée à un pH neutre, le pH est ajusté à l'aide d'une solution HCl et la solution de NaOH.

Le tableau 6 résume les conditions opératoires :

Tableau 6 : margines étudiés et les conditions opératoires.

Margine étudiée	Conditions opératoires
Margine concentrée	pH = 4.56 ; volume de la margine = 10mL ; la masse des adsorbants = 0.6 g ; température = 40°C ; le temps d'agitation = 20 heures.
Margine 25 fois diluée	pH=4.56 ; volume de la margine=10 mL ; masse des adsorbants=0.6g ; température = 40°C ; le temps d'agitation=20 heures.
Margine 25 fois diluée, pH neutre	pH=7 ; volume de la margine=10ml ; température=40°C ; le temps d'agitation=20 heures.



RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Lors de ce travail, une étude de l'adsorption du phénol sur trois adsorbants différents a été conduite dans des conditions très variées. Rappelons que notre objectif est de contribuer à la recherche de nouveaux matériaux pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques non biodégradables.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'une étude préliminaire qui a pour but l'évaluation de la capacité d'adsorption des nanoparticules d'oxyde de fer seules ou combinées avec la cellulose. Nous avons utilisé le phénol comme polluant modèle. Ce choix avait été motivé par la présence largement réponde de cette molécule dans les eaux industrielles mais aussi par le fait que le phénol de par la simplicité de sa structure est un polluant type dans la bibliographie.

Pour mener notre étude nous avons, dans un premier temps préparé les adsorbants selon les modes opératoires décrits dans la partie expérimentale. Nous avons ensuite mis en contact des quantités bien précises (quelques milligrammes) d'adsorbant avec des solutions (10 mL) de phénol dans l'eau déminéralisée. Le taux d'adsorption est déterminé en dosant la quantité du phénol en solution après adsorption; la concentration initiale étant connue.

Afin de déterminer les meilleures conditions, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres à savoir : le temps de contact, la température, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat et la masse de l'adsorbant.

I. Etude de l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

Pour évaluer le taux d'adsorption du phénol après chaque expérience, nous avons déterminé la concentration de ce dernier dans la solution après séparation du solide.

Le taux d'adsorption est calculé par la relation suivante :

$$A\% = (A_0 - A / A) \times 100 \quad (\text{Equation 8})$$

- A% : taux d'adsorption
- A₀ : absorbance initiale
- A : absorbance finale

La quantité du phénol adsorbée est la différence entre la quantité initiale et la quantité finale du phénol en solution.

On peut l'exprimer en terme de concentration (car le volume est le même)

$$C_{ad} = C_f - C_0 \quad (\text{Equation 9})$$

$$A = \epsilon \cdot L \cdot c \quad (\text{loi de Beer Lambert}) \quad (\text{Equation 10})$$

$$A\% = (\epsilon \cdot L \cdot c_f - \epsilon \cdot L \cdot c_0) / \epsilon \cdot L \cdot c_0 \iff A\% = A_f - A_0 / A_0$$

Avec:

- A : absorbance
- ϵ : le coefficient d'absorption molaire en L.mol⁻¹.cm⁻¹
- l : la largeur de cuve en cm
- C : la concentration de la solution en mol/L
- C₀ : la concentration initiale
- C_{ad} : la concentration en adsorbance
- C_f : la concentration finale

I.1. Variation du taux d'adsorption du phénol en fonction du temps de contact

Le temps d'équilibre est très important pour l'étude de l'adsorption en mode batch. A l'équilibre la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption; la variation de la concentration de l'adsorbat dans la solution est alors négligeable. L'estimation du temps d'équilibre pour l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer a été faite à partir de la courbe qui représente la variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact (Figure 15). Les conditions fixées pour cette étude sont :

la masse des nanoparticules = 0.3 g ; le volume de la solution du phénol (100 mg/L) = 10 mL, le pH = 7 et la température ambiante qui est de 26°C.

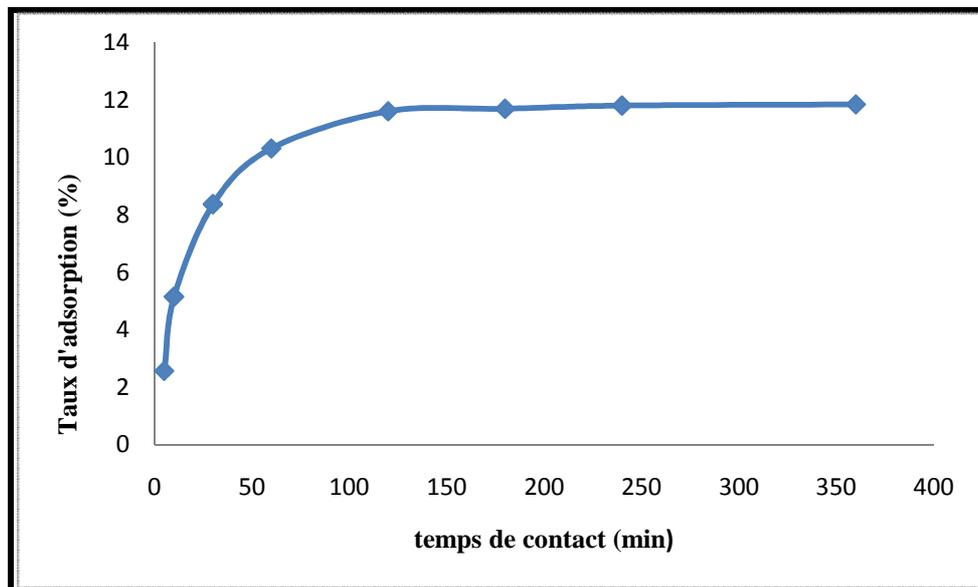


Figure 15: Variation du taux d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction du temps de contact.

Comme le montre la figure ci-dessus, au-delà de 02 heures la variation du taux d'adsorption est négligeable. Ainsi pour la suite des expériences nous avons fixé le temps de contact à 03 heures.

D'autre part, nous remarquons que la cinétique d'adsorption du polluant (phénol) sur les nanoparticules d'oxyde de fer présente une allure caractérisée par une forte adsorption dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps [56].

I.2. Effet de la température sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

Comme le taux d'adsorption à température ambiante est assez faible nous avons effectué des essais d'extraction en élevant la température à 40°C.

Les valeurs obtenues sont proches pour les deux températures lorsque le temps de contact est de quelques minutes (voir annexe 6). Néanmoins nous avons constaté une amélioration du taux d'adsorption pour un temps de contact de 03 heures (tableau 7).

Tableau 7 : Variation de taux d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la température.

Température (°C)	26	40
Taux d'adsorption (A%)	11.85	17.41

Nous avons donc effectué les autres expériences à 40°C.

I.3. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. En effet la charge des molécules de l'adsorbant et également la charge à la surface de l'adsorbant sont étroitement liées au pH de la solution, ce qui va influencer la nature des interactions adsorbant-adsorbant.

Selon le pH, le phénol peut prendre deux formes : sa forme initiale non chargée (à pH faible) et une forme anionique (phénolate à pH élevé). Selon la littérature, la quantité du phénol adsorbée diminue si l'adsorption se fait à pH très faible ou à pH supérieur à pKa égal à 10, dans le cas de certains types d'adsorbants [57].

Lors de notre travail nous nous sommes proposé d'examiner l'effet du pH sur son adsorption sur les nanoparticules d'oxyde de fer. Pour ce faire, nous avons effectué différentes expériences en faisant varier le pH (3, 5, 7 et 8). Les résultats sont représentés dans la figure suivante.

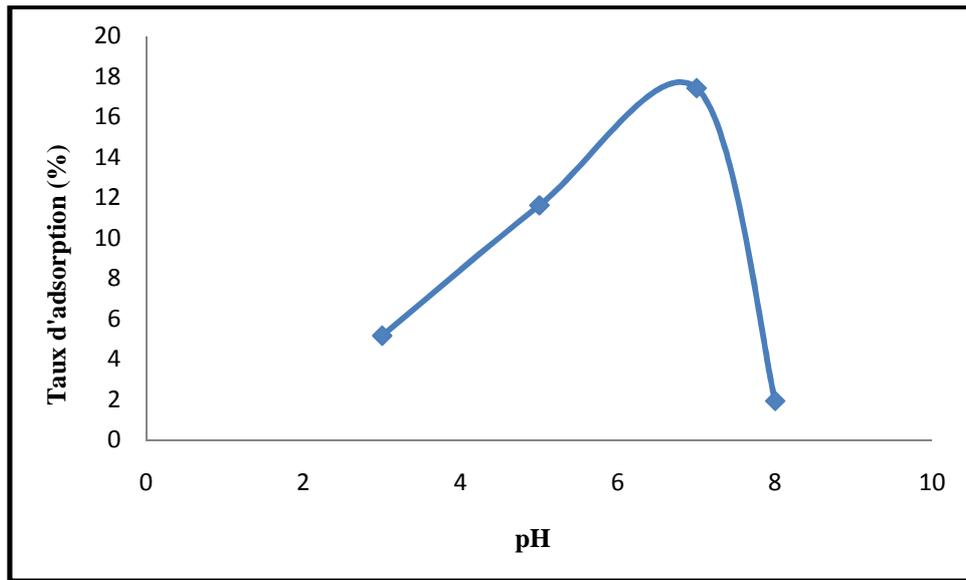


Figure 16 : Variation de taux d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer en fonction du pH.
($t = 3 \text{ h}$; $m_{\text{ad}} = 0.3$; Température = 40°C ; $C = 100 \text{ mg/L}$; $V = 10 \text{ mL}$).

Comme le montre la figure 16, la variation du pH implique un changement significatif du taux d'adsorption. A pH acide on constate que l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer est très faible. Le taux d'adsorption augmente lorsque le pH passe de 3 à 7. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à pH acide les deux espèces ; le phénol et les nanoparticules sont protonées ce qui induit une répulsion entre elles. Le même raisonnement est valable pour les pH très basique où les espèces subissent une déprotonation et se chargent négativement (schéma 1)

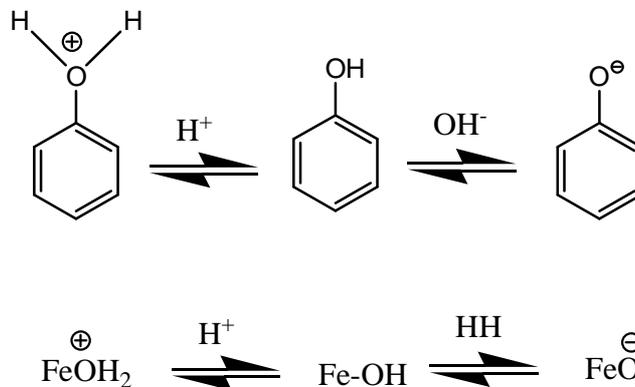


Schéma 1

On remarque qu'en passant du pH de 7 à 8 le taux d'adsorption diminue d'une façon brutale ceci est dû au fait que la valeur du point de charge nulle (PZC) pour les nanoparticules est d'environ 7,5 [58,59]. Le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. L'adsorption la plus élevée du phénol par les nanoparticules d'oxyde de fer a été obtenue à $\text{pH} = 7.0$

I.4. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du phénol

Le rapport adsorbant/ adsorbat est également un facteur qui peut avoir un effet sur le taux d'adsorption. Nous avons alors suivi l'évolution du rendement d'élimination du phénol pour des quantités variables de nanoparticules d'oxyde de fer (0,3 ; 0,5; 0,6; 0,7 et 0,8 g) pour une même concentration et un volume de 10 mL. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 17. Il est clair que l'élimination du phénol est améliorée en augmentant la masse de l'adsorbant. L'augmentation de la masse de l'adsorbant signifie une surface d'adsorption en plus pour les molécules de l'adsorbant.

Les résultats indiquent que le taux d'élimination de polluant augmente jusqu'à atteindre la quantité optimal de l'adsorbant au-delà de 0,6 g la quantité du phénol adsorbée reste constante. Ainsi pour la suite des expériences nous avons fixé la masse de nanoparticules d'oxyde de fer à 0,6 g.

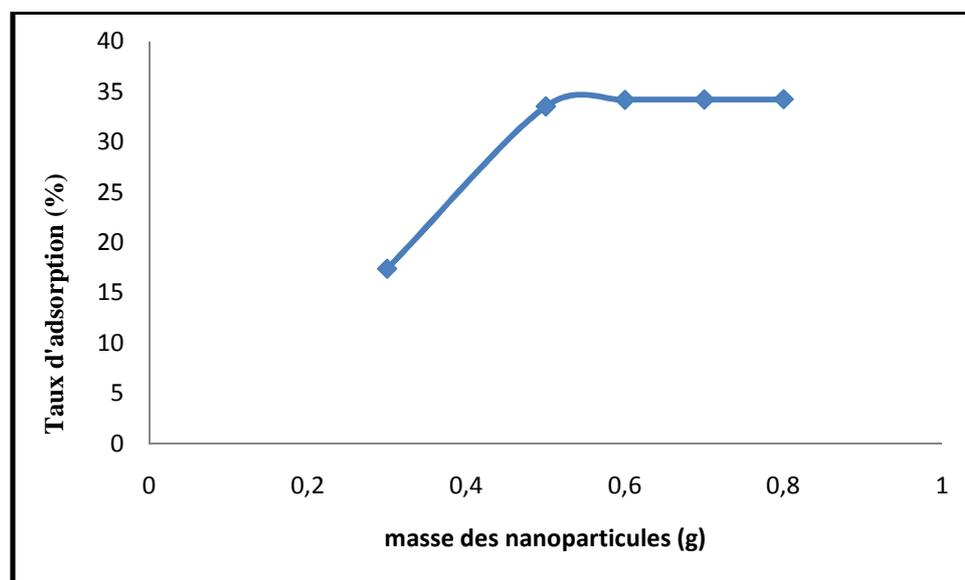


Figure 17 : Effet de la masse des nanoparticules d'oxyde de fer sur l'adsorption du phénol.
($t = 3 \text{ h}$; $\text{pH} = 7$; $T = 40^\circ\text{C}$; $C = 100 \text{ mg/L}$; $V = 10 \text{ mL}$).

I.5. Influence de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption des nanoparticules d'oxyde de fer

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans le but d'étudier son effet les valeurs suivantes: 50, 100, 150 et 200 mg/L, ont été considérées.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 18 ci-dessous. Les données montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol. Ceci montre qu'à concentration élevée il y a une meilleure diffusion du phénol de la solution vers le solide [60].

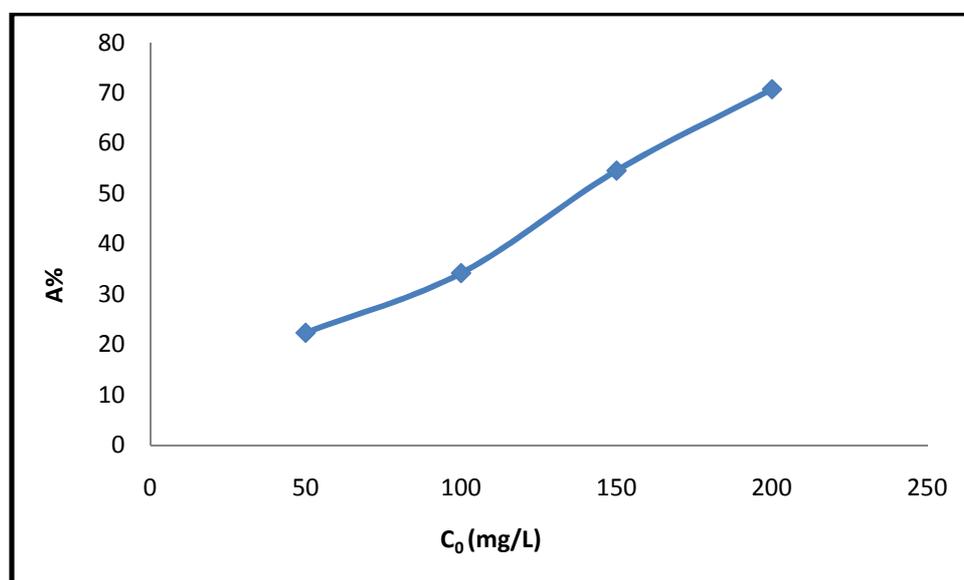


Figure 18 : Influence de la concentration initiale du phénol sur le taux d'adsorption.

($t = 3\text{ h}$; $\text{pH} = 7$; $m_{\text{ad}} = 0.6\text{ g}$; $T = 40^\circ\text{C}$; $V = 10\text{ mL}$).

I.6. Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer, nous avons représenté la variation de la quantité du phénol adsorbée par gramme du phénol à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction de sa concentration à l'équilibre en mg/L (figure 19). La capacité d'adsorption Q_e est calculée par la formule suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \text{ (mg/g)}.$$

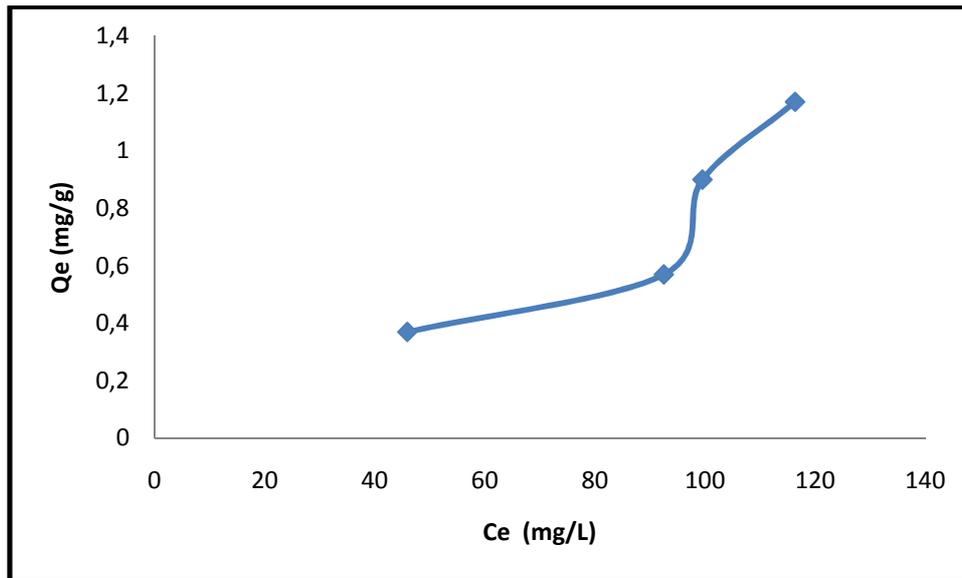


Figure 19 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer.

L'isotherme d'adsorption illustrée dans la figure 19 montre que l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer est de type « S ».

On rappelle que le type « S » est rencontrée lorsque les molécules de soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'isotherme type « S » traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée selon la concentration de ce dernier [56].

II. Etude de l'adsorption du phénol sur la cellulose

Le deuxième adsorbant que nous avons testé pour l'élimination du phénol est la cellulose. Nous avons utilisé une cellulose commerciale sans aucun traitement ou activation préalable. Pour cette étude nous avons suivi la même méthodologie que précédemment.

II.1. Variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact

La figure 20 représente la variation du taux d'adsorption (A%) en fonction du temps de contact à 40°C. La courbe indique que le taux d'élimination du phénol augmente avec l'augmentation du temps de contact. A cette température le taux d'adsorption atteint environ 65% au bout de 20 heures, l'augmentation du temps de contact ne conduit qu'à une légère amélioration du taux. Lors des essais effectués à température ambiante le taux d'adsorption ne dépasse pas 10% même au bout de 24 heures.

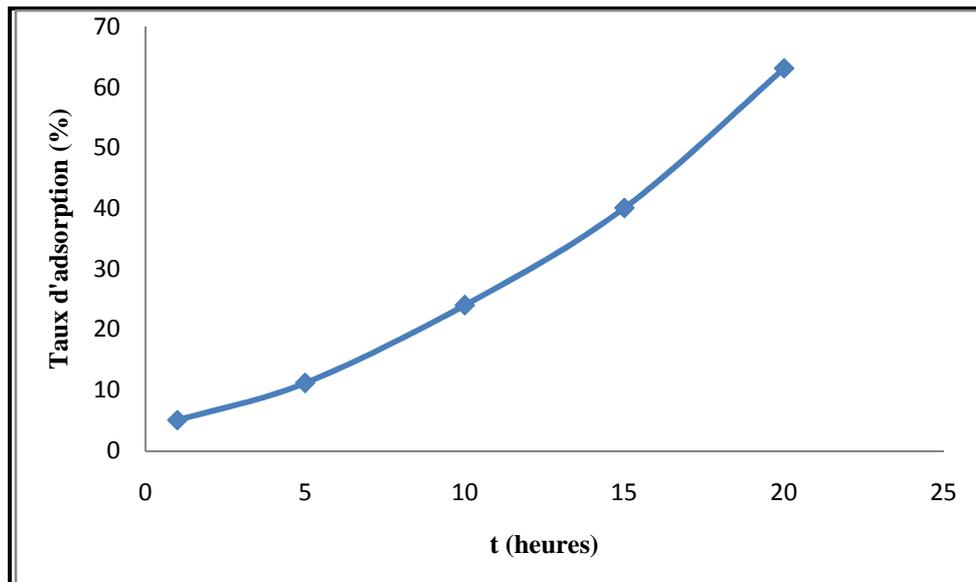


Figure 20 : variation du taux d'adsorption du phénol par la cellulose en fonction du temps.

(pH = 7; T = 40°C ; $m_{ad} = 0.6$ g ; C = 100 mg/L ; V = 10 mL).

D'autre part on remarque que contrairement aux résultats obtenus dans le cas des nanoparticules d'oxyde de fer la cellulose adsorbent avec une cinétique lente.

II.2. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur la cellulose

Comme nous l'avons confirmé précédemment lors de l'étude de l'adsorption sur les nanoparticules d'oxyde de fer, le pH a une influence remarquable sur le pouvoir adsorbant. Nous avons alors déterminé le taux d'adsorption du phénol sur la cellulose à différents pH. Les résultats sont représentés ci-après.

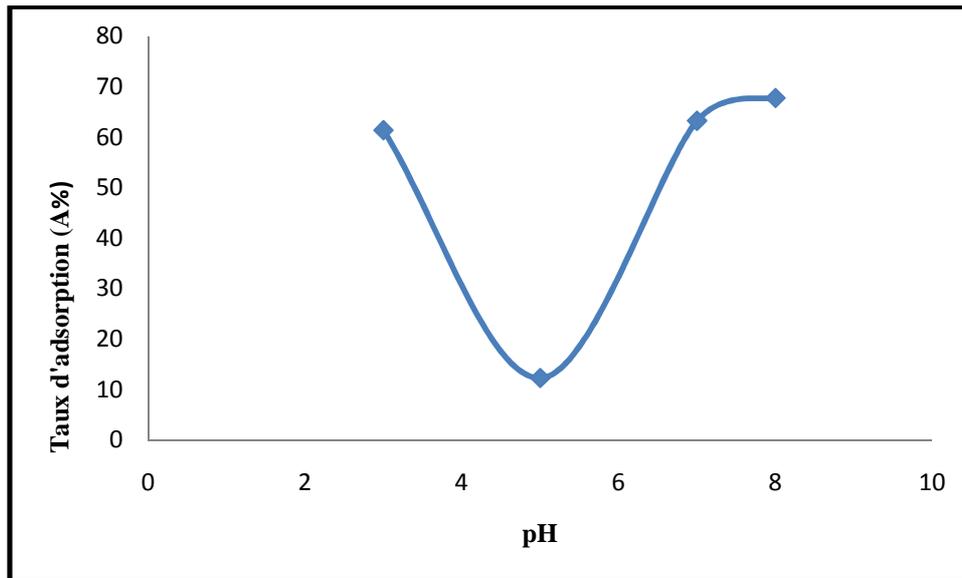


Figure 21 : Effet du pH sur l'adsorption du phénol.

($t = 20$ h ; $m_{ad} = 0.6$ g ; $T = 40^{\circ}\text{C}$; $V = 10$ mL ; $C = 100$ mg/L).

Nous constatons que pour le domaine du pH étudié, le taux d'adsorption est au maximum à $\text{pH} = 3$ et que lorsque le pH passe de 3 à 5, le taux diminue. Les résultats montrent que les pH acides ou basiques sont favorables pour l'adsorption du phénol sur la cellulose. Ceci peut être expliqué par le fait que la forme ionisée du phénol a plus d'affinité pour la cellulose. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [56].

II.3. Influence de la masse de la cellulose sur l'adsorption du phénol

Dans le but d'examiner l'influence de la masse de l'adsorbant, nous avons fait varier la quantité de la cellulose (0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 et 0.7 g), en gardant la concentration et le volume de la solution du phénol constants.

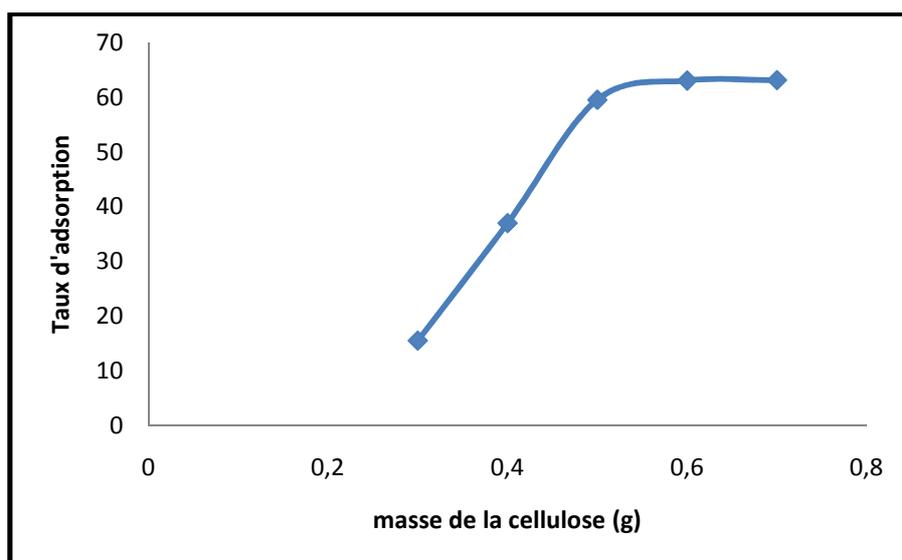


Figure 22 : Variation du taux d'élimination du phénol en fonction de la masse de la cellulose.

($t = 20\text{h}$; $\text{pH} = 7$; $V = 10\text{mL}$; $T = 40^\circ\text{C}$; $C = 100\text{mg/L}$).

D'après les résultats consignés dans la figure 22, nous remarquons l'existence de deux intervalles d'évolution de la capacité d'adsorption du phénol. Le premier montre une augmentation du taux de rétention du phénol avec l'augmentation de la masse d'adsorbant introduite jusqu'à 0,5 g. Un palier est obtenu à partir d'une masse de 0,6 g de la cellulose avec un taux d'environ 63%.

II.4. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur la cellulose

Les expériences ont été réalisées en mettant en contact 0,6 g d'adsorbant avec 10 mL de la solution du phénol, en faisant varier la concentration (50 ; 100 ; 150 ; 200 mg/L).

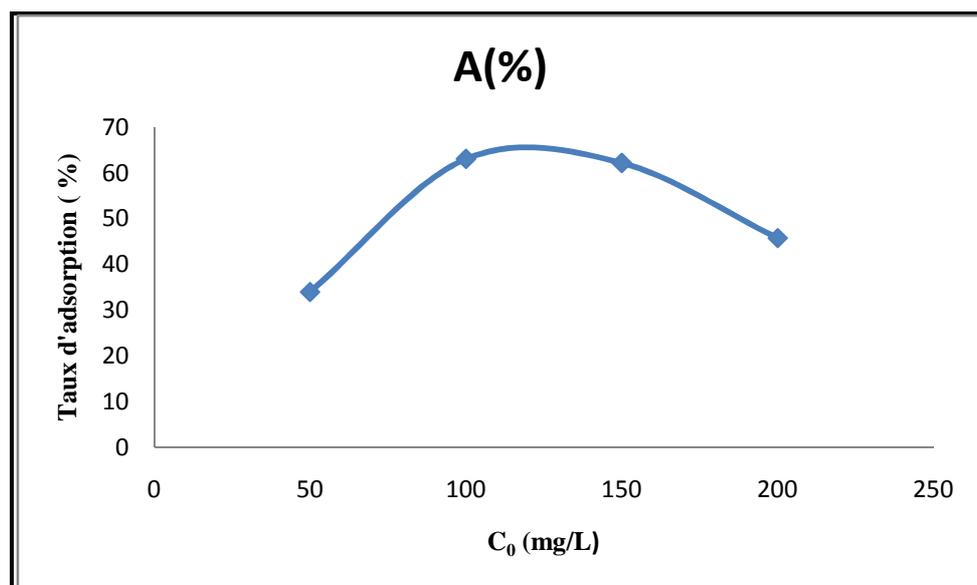


Figure 23 : Evolution de taux d'adsorption du phénol sur la cellulose en fonction de la concentration initiale.

($t = 20\text{h}$; $m_{ad} = 0.6\text{g}$; $T = 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$).

D'après cette figure nous remarquons que le taux d'adsorption augmente en fonction de la concentration initiale du phénol. Cette augmentation de la concentration participe à l'augmentation de la diffusion des molécules du phénol vers la surface de la cellulose [61].

En augmentant la concentration le taux d'adsorption augmente. Cependant pour des concentrations supérieures à 100 mg/L ce dernier diminue, ceci est probablement dû à une saturation des sites actifs à la surface de la cellulose.

III.2.5. Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose

Nous avons établi l'isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose, les résultats de la figure 24 montrent une isotherme de type « H ». Ces isothermes s'obtiennent généralement dans le cas d'une chimisorption indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant avec une cinétique relativement lente. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus (II.1) (Allure de la courbe 19).

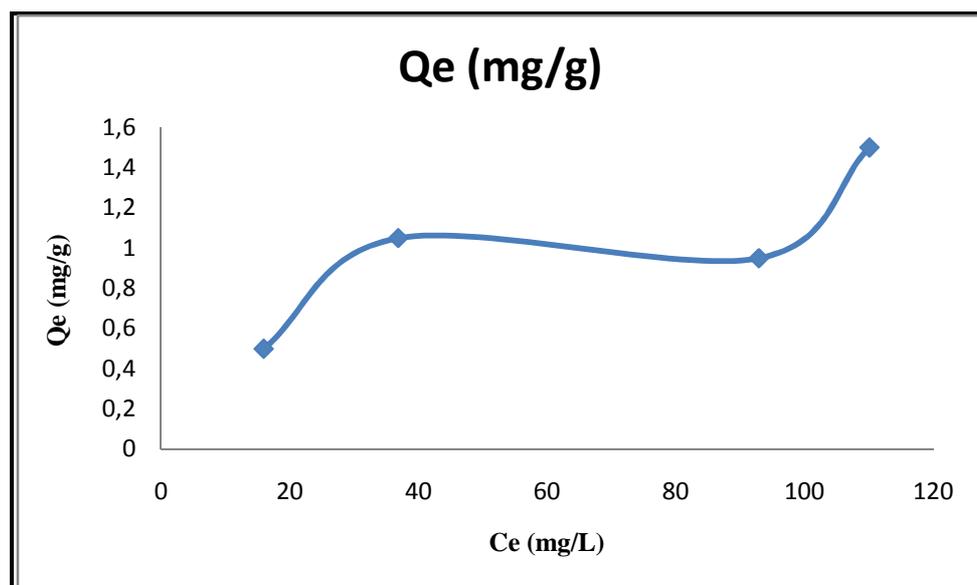


Figure 24 : Isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose.

Les résultats obtenus précédemment montrent que les deux adsorbants étudiés peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques, en particulier le phénol des milieux aqueux. Cependant le pouvoir adsorbant peut être amélioré, pour cela une meilleure optimisation des conditions opératoire est nécessaire. Les résultats montrent également que les deux adsorbants ont des mécanismes de fixation du phénol très différents. En effet ceci était prévisible vu la nature très distincte des deux matériaux. Dans ce travail, nous avons préparé un nouveau matériau, en combinant la cellulose qui est une matière organique avec l'oxyde de fer minéral.

III. Etude de l'adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée

Dans le but d'obtenir un nouveau matériau hybride cellulose-oxyde de fer nous avons préparé différents échantillons selon la procédure décrite dans la partie expérimentale (page 21). La différence entre ces échantillons est le rapport cellulose/oxyde de fer. Nous avons utilisé (0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 g) de cellulose pour une quantité fixe de FeSO_4 et FeCl_3 .

Pour tester le pouvoir adsorbant, 0,6 g de différents matériaux obtenus sont ajoutés à (10 mL) d'une solution du phénol de 100 mg/L.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 25.

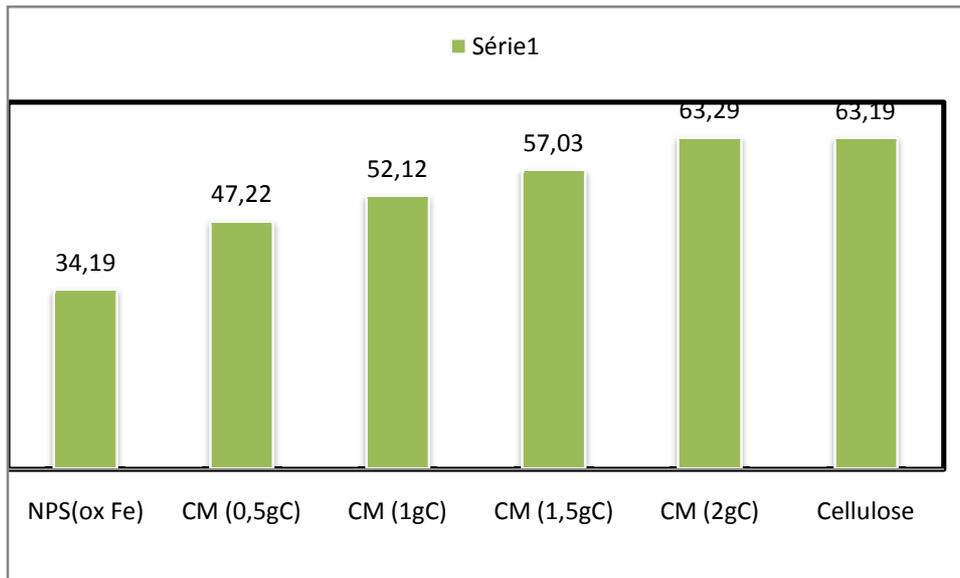


Figure 25 : Taux d'élimination du phénol par adsorption sur la cellulose magnétisée.

(t = 20h ; T = 40°C. $m_{ad} = 0.6g$; pH = 7)

D'après cette figure nous constatons que le taux d'élimination du phénol augmente avec l'augmentation de la masse de la cellulose additionnée aux nanoparticules d'oxyde de fer.

Nous avons choisit la cellulose magnétise préparée avec 1g de cellulose pour le reste des expériences. En effet, même si le taux d'adsorption dans le cas de CM (1g c) est inférieure à celui de la CM préparée avec 2 g de cellulose, les propriétés magnétiques sont meilleures ce qui rend facile la séparation.

III.1. Effet de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption

L'étude de ce paramètre a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbat (50; 100 ; 150 et 200 mg/L). Le pH de la solution égal à 7 ; les autres conditions opératoires sont fixes. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 26a.

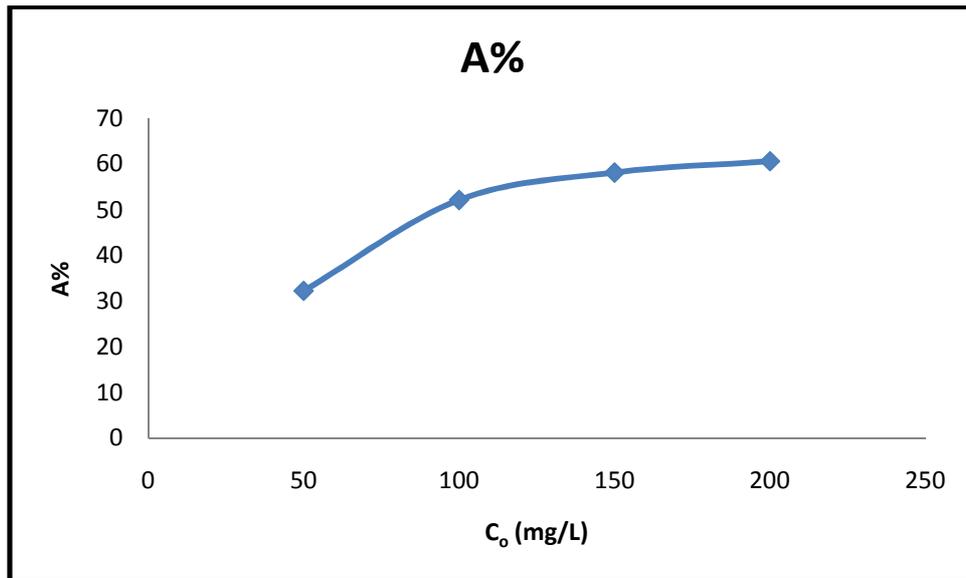


Figure 26a : Evolution de taux d'adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée en fonction de la concentration initiale.

Nous constatons que dans ce cas également le taux d'adsorption augmente en fonction de la concentration initiale du phénol, donc l'augmentation de la concentration induit l'augmentation de la diffusion du phénol vers la surface de la cellulose magnétisée, mais quand elle dépasse une concentration de 150 mg/L, la variation du taux d'adsorption est négligeable se qui traduit par la saturation des sites actifs.

Sur la figure suivante nous avons représenté la variation du taux d'adsorption en fonction de la concentration du phénol pour les trois adsorbants.

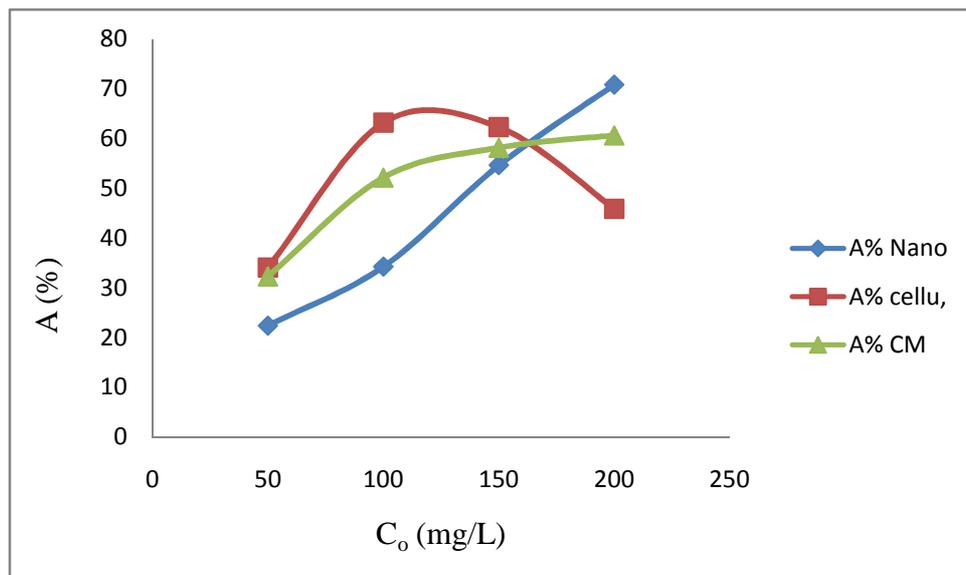


Figure 25b : Evolution de taux d'adsorption du phénol sur les trois adsorbants étudiés en fonction de la concentration initiale.

Cette figure montre que la courbe obtenue dans le cas de la cellulose magnétisée a une allure différente des deux premières. Ceci montre que ce nouveau matériau possède des propriétés différentes de celles de la cellulose ou des nanoparticules d'oxyde de fer.

III.2. Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée

La figure ci-dessous montre que l'isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée est une isotherme de type « L ». Les isothermes de la classe « L » à faible concentration de l'adsorbant en solution présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

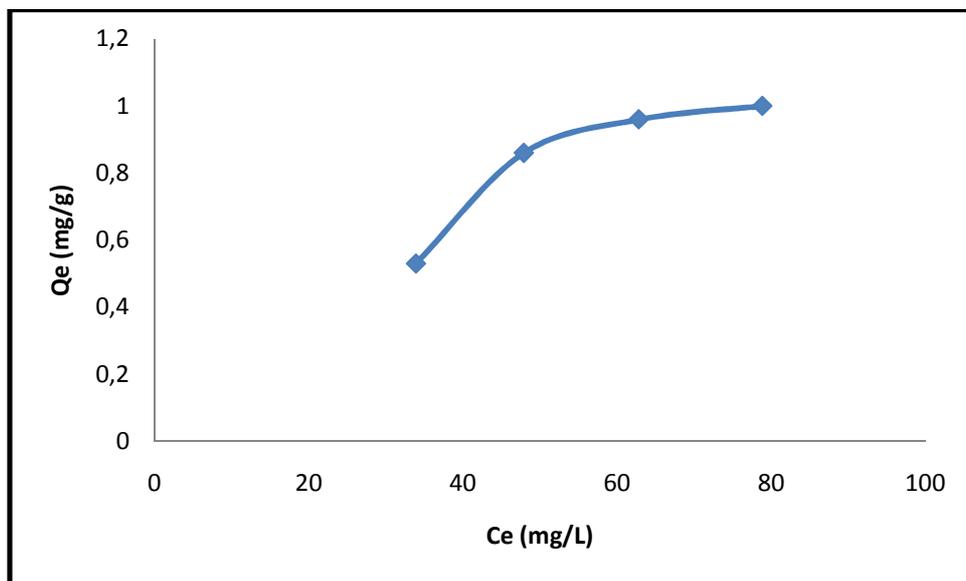


Figure 27 : Isotherme d'adsorption du phénol sur la cellulose magnétisée.

On note également que l'isotherme d'adsorption dans ce cas est différente de celles obtenues pour la cellulose ou l'oxyde de fer seuls, ce qui confirme que le mécanisme d'adsorption est différent. Nous pouvons donc envisager de nouvelles applications pour ce composite.

Les résultats des taux et des capacités d'adsorption à différentes concentrations pour les trois adsorbants sont regroupés dans le tableau 8. (Ces résultats sont ceux obtenus à pH neutre).

Tableau 8 : comparaison des capacités d'adsorption des trois adsorbants.

Nanoparticules.	C (mg/L)	50	100	150	200
	A%	22.34	34.19	54.59	70.76
	Qe (mg/g)	0.37	0.57	0.9	1.17
Cellulose	A%	13.96	37.01	40.39	42.80
	Qe (mg/g)	0.23	0.61	0.67	0.69
Cellulose magnétisée	A%	32.25	52.12	58.12	60.58
	Qe(mg/g)	0.53	0.86	0.96	1.00

Les résultats montrent que les trois matériaux (nanoparticules d'oxyde de fer, cellulose et CM) adsorbent avec des processus différents. On peut donc adopter chacun d'eux selon la nature du milieu à traiter. On note néanmoins que la magnétisation de la cellulose offre l'avantage de facilité de mise en œuvre du procédé et une meilleure capacité d'adsorption dans le cas d'une forte concentration en polluants.

IV. Application dans l'adsorption des composés phénoliques d'une margine

Dans le but de tester l'efficacité des adsorbants étudiés lors de ce travail, nous avons appliqué les mêmes conditions opératoires mises au point pour l'adsorption des composés phénoliques présent dans une margine.

IV.1. Caractérisation de la margine

Avant de procéder aux expériences d'adsorption, nous avons caractérisé la margine que nous avons utilisé. Les procédures sont décrites dans la partie expérimentale, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Caractéristiques des margines étudiées.

Caractéristiques	Valeurs
pH	4.56
Conductivité ms/cm	8.64
Indice de réfraction	1.334
Matière sèche (g/L)	77.8
Densité	1.022
Taux de cendre	10.204
Matière volatile (g/L)	67.596
DCO (g/L)	165.6
Poly phénols (g /L)	1.67

D'après le tableau 9, il en ressort les remarques suivantes :

1. Acidité (pH)

Ces margines ayant une acidité élevée (pH = 4.56) peuvent présenter des effets négatifs sur la flore, cette acidité peut s'expliquer par la présence des acides organiques tels que : les acides phéniques, les acides gras. Ajoutons à cela, le fait que l'acidité augmente avec la durée de stockage, ce phénomène peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phéniques. Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines du marron vers un noir très sombre. La valeur enregistrée dans notre étude correspond à celle citée dans la littérature (4.5 à 6) [54].

2. Conductivité

La conductivité électrique de la margine étudiée (8.64) est proche à celle de l'eau (8-15ms/cm), indique la présence d'espèce ioniques (sels métalliques, ioniques,...).

3. La densité

La nature aqueuse de la margine explique la valeur de sa densité qui est proche de celle de l'eau.

4. Matière sèche et matière volatile

Les teneurs moyennes des margines en matière sèche et en matière volatile sont de l'ordre de 77.8 g/L et de 67.59 g/L respectivement. La matière volatile représente 87 % de la matière sèche, ce qui montre la nature organique des margines. Ce pourcentage est proche de celui observé par plusieurs auteurs [62, 63].

5. La demande chimique en oxygène

La teneur moyenne en matières organiques exprimée en DCO est de l'ordre de 165.6 g d'O₂.L⁻¹. Ceci montre la forte demande en oxygène pour l'oxydation complète de la matière organique contenue dans cet effluent et confirme l'impact négatif des margines sur l'environnement.

6. Les composés phénoliques

Ces rejets sont aussi caractérisés par la prédominance de substances toxiques notamment les composés phénoliques (1.67 g /L) qui leur confèrent un pouvoir anti-microbien [64]. Cette concentration pourrait limiter toute biodégradation naturelle, et par conséquent pourrait entraîner une perturbation plus ou moins profonde de tout l'écosystème. La teneur en poly phénols de ces effluents est supérieure à celle des margines provenant d'un système d'extraction par presse étudiées par Moussaoui et al. (2010) [65], qui est de 0.266.8 g/L.

IV.1. Résultats de l'adsorption des composés phénoliques de la margine

Les margines étudiées ayant une acidité élevée (pH=4.56), riches en composés phénoliques (1.67 g/L), peuvent présenter des effets négatifs sur la flore. Des essais d'élimination des composés phénoliques ont été faits en utilisant les différents adsorbants.

Les expériences sont décrites dans la partie expérimentale (page 30). Les tableaux suivants 10, 11 et 12 représentent les résultats obtenus lors de notre étude.

Dans un premier temps nous avons utilisé la margine récupérée des rejets d'une huilerie ; sans dilution ni neutralisation. La margine étant très riche en composés phénolique, le pourcentage d'adsorption reste faible quelque soit l'adsorbant utilisé.

Tableau 10: Extraction des composées phénoliques de la margine concentrée.

Adsorbant	Nanoparticules	Cellulose	Cellulose magnétisée
A%	2.50	2.15	2.45

Par la suite nous avons effectué des dilutions dans le but de diminuer la concentration initiale en composé phénoliques (tableau 11). Dans ce cas les résultats obtenus sont satisfaisants et comparables à ceux obtenu avec le phénol pur.

Tableau 11 : Extraction des composées phénoliques de la margine diluée.

Adsorbant	Nanoparticules	Cellulose	Cellulose magnétisée
A%	40.89	51.04	64.85

Dans le but d'examiner l'effet de l'acidité du milieu sur le taux d'adsorption nous avons effectué les mêmes expériences à pH = 7.

Tableau 12 : Extraction des composées phénoliques de la margine diluée à pH neutre.

Adsorbant	Nanoparticules	Cellulose	Cellulose magnétisée
A%	66.2	42.06	59.74

D'après les tableaux 11 et 12 on peut constater que :

Le taux d'adsorption des composés phénoliques par les nanoparticules d'oxyde de fer est plus important dans un milieu neutre (66.2%) que dans un milieu acide (40.89%).

Contrairement au cas des nanoparticules d'oxyde de fer, l'extraction des composés phénoliques par la cellulose et la cellulose magnétisée est plus importante dans un milieu acide (51.04), (64.85) que dans un milieu neutre (42.06), (59.74). Donc le processus d'adsorption sur la cellulose et la cellulose magnétisée est plus favorable à un pH acide ; ces résultats sont en accords avec celle obtenue dans la littérature [61], lors de l'adsorption du phénol sur la cellulose modifié.

En conclusion, les résultats obtenus lors de cette étude sont encourageants. On peut donc l'utilisation de ces matériaux dans le traitement des effluents industriels et contribuer ainsi à la protection de l'environnement.

Conclusion générale

La dépollution des milieux aqueux par le traitement conventionnel n'est pas suffisante, principalement pour les eaux contaminées par des composés organiques.

L'objectif de notre étude était d'étudier les possibilités d'utiliser les propriétés spécifiques d'adsorption de nouveaux matériaux vis-à-vis des polluants organiques aromatiques de la famille des phénols.

Dans un premiers temps nous avons préparé et caractérisé les nanoparticules d'oxyde de fer. Ces particules sont obtenues par une méthode simple et efficace sous forme de poudre fine. Les différentes analyses ont montré qu'il s'agit d'un mélange de magnétite et de maghémite.

Les nanoparticules synthétisées sont ensuite utilisées pour l'adsorption du phénol à partir des solutions. Les résultats préliminaires ont permis de montrer que les possibilités de rétention de ce composé ce matériau sont non négligeables. L'efficacité de l'adsorption semble également être fortement influencée par certains paramètres tels que le pH, la concentration du polluant et la masse de l'adsorbant. Dans les meilleures conditions testées, un taux d'adsorption est d'environ 35% pour une solution de 100 mg/L en phénol. Ce taux avoisine les 70% pour une solution dans le cas d'une solution très concentrée (200 mg/L).

La même étude menée en utilisant la cellulose comme adsorbant a conduit à de meilleurs taux pour des faibles concentrations en phénol, cependant la capacité d'adsorption diminue pour des solutions de fortes teneurs en polluants.

Les résultats obtenus, en étudiant la cinétique ou les isothermes d'adsorption, suggèrent que les mécanismes d'adsorption de ces deux adsorbants sont différents. Ceci nous a poussé à combiner les deux matériaux afin d'obtenir un composite avec de nouvelles propriétés adsorbantes.

Ainsi le dépôt des nanoparticules d'oxydes de fer sur la cellulose a conduit à la formation d'un nouvel adsorbant. Ce matériau offre non seulement l'avantage d'avoir les propriétés magnétiques donc une facilité de séparation du milieu à l'aide d'un aimant, mais aussi une capacité d'adsorption qui pourrait, être beaucoup plus élevée que celle de la cellulose ou des nanoparticules d'oxydes de fer pris séparément « effet synergie ». Cependant une meilleure optimisation du procédé de synthèse ou d'extraction est nécessaire.

L'utilisation des trois adsorbants pour l'élimination des composés phénoliques d'une certaine concentration a donné des résultats intéressants. Des taux d'adsorption de 42.06%, 59.74% et 66.2% ont été obtenus respectivement, dans le cas de la cellulose, la cellulose magnétisée et les nanoparticules d'oxyde de fer.

Ce travail constitue une ébauche pour des études approfondies sur l'adsorption des composés phénoliques ou autres composés organiques sur les nanoparticules d'oxyde de fer, la cellulose et la cellulose magnétisée. Il reste à améliorer la capacité de rétention des adsorbants et de mettre en évidence les facteurs qui peuvent influencer positivement sur l'adsorption.

Référence bibliographique

- [1]- Debelle Fontaine H., Striolo P., Chakchouk M., Foussard J.N. 1992. Nouveaux procédé d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets aqueux phénolés. *Revue des sciences de l'eau*, 5, p 555 - 572.
- [2]- Klibanov A.M., Alberti B. N., Morrisse. D., Felshin L.M. 1980. Enzymatic removal of toxic phenols and anilines from wastewaters. *J. Appl. Biochim*, 22, p 414 - 412.
- [3]- Neicell J. A., Bwtraj. K., Taylor K. E., Biswas., ST. Pierre C. 1992. Enzyme catalyzed polymerization and precipitation of aromatic compounds .from wastewater. *Wat. Sci. Tech*, 25, p 157 - 164.
- [4]- Tatsumi K., Ichikawa H., Wada S. 1994. Dephenolization from aqueus solution by treatment with peroxydase and a coagulant. *Wat. Sci. Tech*, 30, p 79 - 86.
- [5]- Naidja L.2010. Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie : université de Mentouri Constantin, p 23.
- [6]- Bounour I. 2009. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état : école nationale supérieure polytechnique, p 3.
- [7]- Arris S, Chebira. 2008. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, thèse de doctorat : université de Mentouri Constantine, p 26.
- [8]- Bendou S. 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère : université M'hamed Bougera Boumerdes, p 32.
- [9]- Reffas A. 2010. Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat : université de Mentouri Constantine, p 48.
- [10]- Haddoum S., Seltania S. 2005. Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus), mémoire de magistère : école nationale supérieure polytechnique, p 28.
- [11]- Boucif A ; Allam. 2008. Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle : école nationale supérieure polytechnique, p 13 - 14.
- [12]- Gilles C., H, Mceman T. H, Nakhawa S. et Smith D. 1960. Studies in adsorption.XI.A system of classification of solution adsorption isotherm and it sues in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids.*journal of chemical society*, p 3972 - 3993.
- [13]- Zeyons O. 2008. Etude des interactions physicochimiques et biologiques entre les nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement, thèse de doctorat : Université de Paris VI-Pierre et Marie Curie, P 25.

Référence bibliographique

- [14]- Hayashi Koichiro, S.W., Yogo Toshinobu O. 2009. Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticle /organic hybrid. Journal of magnetism and magnetic materials, 321, p 450 - 457.
- [15]- Yan Ning, X. C., Kou Yuan, Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents. Coordination chemistry. Reviews, 254, p 1179 - 1218.
- [16]- Yuan Q. U.R., Heins., Misra R.D.K. 2008. A stimulus-responsive magnetic nanoparticle drug carrier: Magnetite encapsulated by chitosan-grafted-copolymer. Acta biomaterialia, 4, p 1024 - 1037.
- [17]- Panneerselvam P., M. N., Tan Kah aik, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnate onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials. In Press, corrected proof.
- [18]- Massart, R., Cabuil, V. 1987. Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale : contrôle du rendement et de la taille des particules, 84, Les Ulis, France : EDP Science.
- [19]- Dao, T.J.; Begin – Colin, S.; Greneche, J.M.; Thomas, F.; Derory, A.; Bernhardt, P.; LEGARE, P.; Pourroy, G. CHEM. Mater. 2007, 19, 4494.
- [20]- Daou T. J. 2007. Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques. Thèse de doctorat : université Louis Pasteur, Strasbourg I.
- [21]- Todd, J.C.; Stanford, A.H. 1940. Clinical Diagnosis by Laboratory Methods, W. B. Saunders Co, 9, Philadelphia.
- [22]- Wei Li. 2001. Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite. Thèse de doctorat : université Polytechnique du Hei, chine.
- [23]- Auffan, H. J. Shipley, S. Yean, A.T. Kan, M. Tomson N, J. Rose and J.Y. Bottero. 2007. Nanomaterials as adsorbents, in: M.R. Wiesner, J.Y. Bottero (Eds), Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials, McGraw-Hill, New York , p 371 - 392.
- [24]- Afssat. 2006. Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. n°2005 - 010.
- [25]- Kheniui B. 2009. Etude synthèse et obtention de matériaux composites à partir de cellulose de polysacrylamide et de polystyrène, mémoire de magister : université de Constantine, p14 - 15.
- [26]- Jaspard. 2012. Génomique fonctionnelle et protéomique : introduction, Université d'Angers.
- [27]- Klemm D., Philipp P B., Heinze T., Heinze U. 1998. Comprehensive Cellulose Chemistry, volume 1, Fundamentals and analytical methods, Wiley.

Référence bibliographique

- [28]- Jacobasch B. 1984. Oberflächen faserbildender polymere, Berlin: Akademieverlag.
- [29]- Effets sur la santé des fibres de substitution à l'aminante.expertise collective.INSERM : Paris. 1999.
- [30]- Heinze T., Liebert T. 2001. Unconventionnal methods in cellulose functionalization. Progress in Polymer Science, 26 (9), p 1689 - 1762.
- [31]- Environnement Canada. 1998a. Canadian Environmental Protection Act - Priority Substance List - Supporting document for the environmental assessment of phenol. Direction de l'évaluation des produits chimiques commerciaux, Hull (Québec) [inédit].
- [32]- Stf .1991. Phenol. Soil Transport and Fate Database and Model Management System, Environmental Systems and Technologies. CD.
- [33]- Heller V.G. and Pursell L. 1938. Phenol-contaminated waters and their physiological action. J Pharmacol Exp Ther, 69, P 99 - 107.
- [34]- Morroison J.E., Matthews D., Washington R., Fennessey P.V. and Harison M. 1991.Phenol motor blocks in children: plasma concentrations and cardiac dysrhythmias. Anesthesiology, 75, p 359 - 362.
- [35]- Dobbins, D.C., J. Thomton-Manning, D.D. Jones et T.W. Feerle. 1987. « Mineralization potential for phenol in subsurface soils. » J. Environ. Qual, 16, p 54 - 58.
- [36]- Bruce R.M., SantodonatoA J. and Neal N.W. 1987. Summary review of the health effects associated with phenol. Toxicol Ind Health, 3, (4), p 535 - 568.
- [37]- Sayadi S., Allouche N., Jaoua M., Aloui F. 2000. Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. Process Biochemistry 35, p 725 – 735.
- [38]- Al mallah K., Asma O.J., Abu Lail N.I. 2000. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. Separation and Purification Technology. 20, p 225 - 234.
- [39]- Di-Giovacchino L. 1996. L'influence des systèmes d'extraction, sur la qualité de l'huile d'olive, 63, p 52 - 63.
- [40]- Hamdi M., Garcia J.L., Ellouz R. 1992. Integrated biological process for olive mill wastewaters treatment. Bioprocess. Eng., 8, p 79.
- [41]- Nefzaoui A. 1987. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis.
- [42]- Fiesta Ros de Ursinos, J.A., Bordja R. 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. Grasas y Aceites, 2, p 101 - 106.

Référence bibliographique

- [43]- Bambalov G., Israilides C., Tanchev S. 1989. Alcohol Fermentation in olive Oil Extraction Effluents, *Biological Wastes*, 27, p 71 - 75.
- [44]- Ramos-Cormonzana A.1986. Physical, chemical, microbiological and biochemical characteristics of vegetation water. In: Inter.symp, on olive by-products valorization. Sevilla-pain, p 41 – 60.
- [45]- Mounsif M., Tamos H., Faid M., Achkari - Begdouri A. 1993a. A study of chemical and microbiological characteristics of olive mill waste water in Morocco. *Grasas y Aceites*, 44, p 335 - 338.
- [46]- Ranalli A. 1991a. The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*, 37, p 30 - 39.
- [47]- Annaki A., Chaouch M., Rafiq M. 1999b. Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines. *L'eau. L'industrie. Les nuisances*, 218, p 24 - 28.
- [48]- Aissam H., Errachidi F., Merzouki M., Benlemlih M. 2002. Identification des levures isolées des margines et étude de leur activité catalase. *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*, 7, p 23 - 30.
- [49]- Ranalli A. 1992. Microbiological treatment of oil mill waste waters. *Grasas y Aceites*, 43, p 16 - 19.
- [50]- Khoufi S., FEKI F., SAYADI S.2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142, p 58 - 67.
- [51]- Ben Sassi A., Boulrbah A., Jaoud A., Walker G. et Boussaid A. 2006. A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry*. 41, p74 - 78.
- [52]- Chamrani C. 1994. Etude et possibilités du traitement physico-chimique des margines des huileries d'olive du Maroc. *Mémoire d'ingénieur d'état. IAV, Rabat. Maroc.*
- [53]- Phrm Minh D., Gallezot P., Besson M. 2006. Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation. 1. Reactivity of p-coumaric acid over Pt and Ru supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, p 68 - 75.
- [54]- Azbar N., Keskin E, T. 2008. Catalaya. Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent by chemical pretreatment using batch systems, *Biochemical engineering journal*, 38, p379 - 383.
- [55]- Travallali H., and Mandana S. 2012. Solid phase extraction of phenol from wastewater by magnetic iron oxide nanoparticles. *International Journal of ChemTech Research*, 4, p 311 - 318.

Référence bibliographique

- [56]- Amirouche L. 2011. Etude du pouvoir de sorption du cuivre(II), du zinc(II) et des phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Mémoire de Magister :Université de Mentouri Constantine, p19.
- [57]- Nashaat N. Nassar., and Anna, Ringsred Environmental Engineering Science.2012. Rapid Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Goethite Nanoadsorbents, 29, (8), p 790 - 797.
- [58]- Balistriero L.S., and Murray J.W. 1981. The surface chemistry of goethite (αFeOOH) in major ion seawater. Am. J. Sci. p 281 - 788.
- [59]- Rudrake A., Karan K., and Horton J.H. 2009. A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces. J. Colloid Interf. Sci. 332, p 22.
- [60]- Hemssas S. 2008. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés.Etude dynamique.Thèse de doctorat.Université M'hamed Bougara :Boumerdas, p102.
- [61]- Ghemati D. 2011. Modification chimique des polymères celluloseux. Greffage et formation de complexes d'inclusion avec la cyclodextrine. Thèse de doctorat. Université M'hamed Bougara: Boumerdes, p76.
- [62]- Levi-Minzi R., Riffaaddi A.R et Falzol. 1992. L'épandage au champ des margines : effet sur les propriétés du sol.Olivae. 40, p 20 - 25.
- [63]- Hamdi M. 1991. Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive, Thèse de l'université de Provence. Marseille, France.
- [64]- Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaid A., Borja R. 2003. Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. International biodeterioration & biodegradation, 51, p 37- 41.
- [65]- Moussaoui R., Siziani D., Youyou A., Sharock P et Fiallo M. 2010. Antioxidant effect of phenolic compound recovered from olive mill wastewater of Chemlal variety cultivated in Kabylia (Algeria) on the oxidative stability of virgin olive oil. Journal of Food, Agriculture & Environment, 8, (3&4), p 86 - 89.

Annexes

ANNEXES

1. Tableau des valeurs de la courbe d'étalonnage du phénol par la méthode directe

C (mg/L)	0	2	4	6	10	20	30	50	70
A	0	0.011	0.062	0.07	0.162	0.29	0.44	0.8	1.1

2. Tableau des valeurs de la courbe d'étalonnage du phénol par la méthode colorimétrique de BOX

C (mg/L)	0	50	90	150	180
A	0	0.224	0.449	0.806	1.05

3. Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer à température ambiante

t (min)	5	30	60	120	360
A%	2.58	8.38	10.32	11.61	11.85

4. Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer à 40°C

t (min)	5	30	60	120	360
A%	2.71	8.54	10.68	11.78	17.41

5. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

PH	3	5	7	8
A%	5.16	11.61	17.41	1.93

6. Effet de la température sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

T (°C)	26	40
A%	11.85	17.41

7. Influence de la masse des nanoparticules d'oxyde de fer sur l'adsorption du phénol

m (g)	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8
A%	17.41	33.54	34.19	34.22	34.28

Annexes

8. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

C (mg/L)	50	100	150	200
A%	22.34	34.19	54.59	70.76

9. Isotherme d'adsorption du phénol sur les nanoparticules d'oxyde de fer

C _e (mg/L)	45.88	92.44	99.45	116.28
Q _e (mg/g)	0.37	0.57	0.9	1.17

10. Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur la cellulose

t (heures)	4	5	9	16	19	20
A%	5.07	11.21	24.05	40.09	50.88	51.04

11. Effet du pH sur l'adsorption du phénol sur la cellulose

pH	3	5	7	8
A%	61.36	12.27	63.22	67.72

12. L'influence de la masse de la cellulose sur l'adsorption du phénol

m (g)	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
A%	15.51	37.01	59.60	63.13	63.20

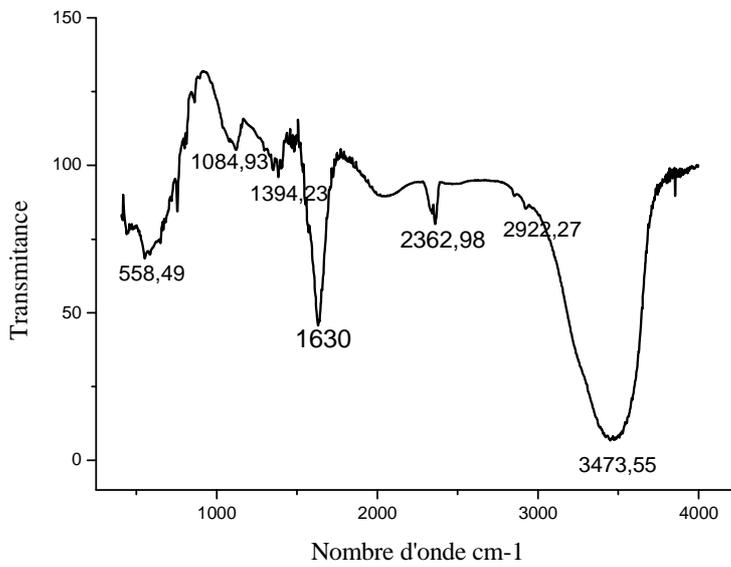
13. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol sur la cellulose

C (mg/L)	50	100	150	200
A%	34.2	63.13	62.12	45.8

14. Isotherme d'adsorption du phénol par la cellulose

Q _e (mg/g)	0.5	1.05	0.95	1.5
C _e (mg/L)	15.97	36.86	92.86	110.02

15. Spectre IR des nanoparticules d'oxyde de fer après extraction du phénol



16. Spectre IR de la cellulose après extraction du phénol

