



AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mr EL OUADRHIRI Faïçal
Soutiendra : **le Samedi 23/09/2023 à 10H00**
Lieu : **FSDM – Centre Visioconférence**

Une thèse intitulée :

Conversion des déchets biogéniques en matériaux carbonés fonctionnels par le procédé carbonisation hydrothermale : Optimisation par l'approche des plans expériences et application à l'adsorption des polluants organiques et leur dégradation par oxydation avancée à base de persulfate

En vue d'obtenir le Doctorat

FD : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable
Spécialité : Matériaux et Génie des procédés

Devant le jury composé comme suit :

Nom et prénom	Etablissement	Grade	Qualité
Pr RAIS Zakia	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	PES	Président
Pr FAHIM Mohammed	Faculté des Sciences, Meknès	PES	Rapporteur
Pr TALEB Abdeslam	Faculté des Sciences et Techniques, Mohammedia	PES	Rapporteur
Pr KHALIL Fouad	Faculté des Sciences et Techniques, Fès	PES	Rapporteur
Pr ELOUTASSI Noureddine	Centre Régional Des Métiers De L'Éducation Et De La Formation, Fès	PES	Examineur
Pr OTURAN Mehmet Ali	Université de Marne la Vallée, Paris	PES	Examineur
Pr CHAOUCH Mehdi	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	PES	Invité
Pr LAHKIMI Amal	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	PH	Directeur de thèse



Résumé :

À mesure que les préoccupations environnementales se sont accrues ces dernières décennies, l'utilisation de ressources durables et renouvelables telles que les déchets biogéniques ont attiré beaucoup d'attention. La recherche a montré que les matériaux carbonés dérivés de déchets biogéniques ont une large application, mais sont limités par les caractéristiques du matériau carboné. En conséquence, il est souhaitable de fournir des matériaux carbonés ayant des propriétés performantes et des méthodes de synthèse propres, abordables et bon marché. Ce travail de doctorat est axé sur la recherche dans le domaine de la "chimie verte" qui vise à développer de nouveaux processus de manière durable en produisant des matériaux carbonés biosourcés ayant des propriétés similaires ou même améliorées par rapport aux propriétés existantes, tout en limitant fortement leur impact négatif sur l'environnement et leur besoin énergétique. Les travaux réalisés dans cette thèse explorant l'application de la carbonisation hydrothermale dans la conversion de trois déchets biogéniques qui sont disponibles localement à savoir les graines de dattes (Ds), les grignons d'olive (GO), et les résidus solides issus de l'extraction des huiles essentielles (RS) en matériaux carbonés fonctionnelles pour diverses applications environnementales. Aussi, la conversion des Ds en un matériau carboné mésoporeux (AOHC-Ds) a été réalisé. Les conditions hydrothermales optimales (200 °C, 120 min, 20 mg d'acide citrique) ont été déterminées à l'aide de la méthodologie de réponse de surface pour produire un hydrochar poreux et amorphe avec une grande surface spécifique. Le matériau a été testé pour l'adsorption de polluants organiques, montrant une capacité d'adsorption élevée pour le bleu de méthylène (657.89 mg. g⁻¹) et l'orange de méthyle (384.61 mg. g⁻¹). Ensuite, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de la carbonisation hydrothermale catalysée pour produire un carbocatalyseur codopé d'azote (N) et de phosphore (P) (N, P-HC) à partir des OP. Le N, P-HC a été utilisé dans la dégradation du Rhodamine B (RhB) via activation du persulfate dans le processus d'oxydation avancée. Les résultats ont montré que le N, P-HC avait une performance catalytique supérieure, soit une dégradation de 98 % de la rhodamine B (RhB) en 40 minutes, avec une constante de vitesse apparente (k_{app}) de 0.055 min⁻¹ et une excellente fréquence de rotation (TOF) de 0.275 min⁻¹ à celle des carbocatalyseurs mono-dopés par N ou P. Le mécanisme de dégradation a été étudié en profondeur, montrant que la dégradation de RhB par N, P-HC est basée sur une voie non radicalaire qui implique la génération de l'oxygène singulet (1O_2) et le transfert direct d'électron dans le système catalytique N, P-HC/PDS/RhB. Enfin, le chapitre 4 a été consacré à la conversion de déchets RS en un matériau carboné poreux en utilisant la carbonisation hydrothermale catalysée par l'acide citrique couplée à l'activation chimique pour l'élimination des polluants organiques. Dans des conditions optimales (5.32 pour le facteur de sévérité et 2 g d'acide citrique), l'hydrochar obtenu (AHC_{op}) se caractérise par une surface spécifique élevée (989.81 m². g⁻¹), un volume de pores (0.583 cm³.g⁻¹), des fonctions de surface oxygénées tels que -OH, -COOH, C-O. La capacité d'adsorption maximale du bleu de méthylène sur AHC_{op} était de 588.24 mg. g⁻¹, ce qui indique son potentiel élevé pour l'élimination des polluants organiques. Dans l'ensemble, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse représentent une contribution remarquable dans la démonstration du grand potentiel des matériaux carbonés durables.

Mots clés : Carbonisation hydrothermale, déchets biogéniques, matériaux carbonés, plans d'expériences, polluants organiques, adsorption, procédé d'oxydation avancée à base de persulfate



Conversion of biogenic wastes into functional carbonaceous materials by the hydrothermal carbonization process: Optimization using the experimental design approach and application to the adsorption of organic pollutants and their degradation by persulfate-based advanced oxidation.

Abstract:

As environmental concerns have increased in recent decades, the use of sustainable and renewable resources such as biogenic waste has attracted much attention. Research has shown that carbonaceous materials derived from biogenic waste have wide application but are limited by the characteristics of the carbonaceous material. As a result, it is desirable to provide carbonaceous materials with efficient properties and clean, affordable, and cheap synthesis methods. This PhD work focuses on research in the field of "green chemistry" which aims to develop new processes in a sustainable way by producing biobased carbonaceous materials with similar or even improved properties compared to existing ones, while strongly limiting their negative impact on the environment and their energy requirement. The work carried out in this thesis explores the application of hydrothermal carbonization in the conversion of three biogenic wastes that are locally available namely date seeds (Ds), olive pomace (GO), and solid residues from essential oil extraction (RS) into functional carbonaceous materials for various environmental applications. Also, the conversion of Ds into a mesoporous carbonaceous material (AOHC-Ds) was performed. Optimal hydrothermal conditions (200 °C, 120 min, 20 mg citric acid) were determined using surface response methodology to produce a porous, amorphous hydrochar with high specific surface area. The material was tested for adsorption of organic pollutants, showing high adsorption capacity for methylene blue (657.89 mg. g⁻¹) and methyl orange (384.61 mg. g⁻¹). Next, we focused on using catalyzed hydrothermal carbonization to produce a co-doped nitrogen (N) and phosphorus (P) carbocatalyst (N, P-HC) from OPs. The N, P-HC was used in the degradation of Rhodamine B (RhB) via persulfate activation in the advanced oxidation process. The results showed that N, P-HC had a superior catalytic performance, i.e., 98% degradation of Rhodamine B (RhB) in 40 minutes, with an apparent rate constant (k_{app}) of 0.055 min⁻¹ and an excellent turnover frequency (TOF) of 0.275 min⁻¹) than that of N- or P-doped mono-carbocatalyst. The degradation mechanism was studied in depth, showing that the degradation of RhB by N, P-HC is based on a non-radical pathway that involves the generation of singlet oxygen (1O_2) and direct electron transfer in the N, P-HC/PDS/RhB catalytic system. Finally, Chapter 4 focused on the conversion of RS waste into a porous carbonaceous material using citric acid catalyzed hydrothermal carbonization coupled with chemical activation for the removal of organic pollutants. Under optimal conditions (5.32 for severity factor and 2 g of citric acid), the obtained hydrochar (AHC_{op}) is characterized by high specific surface area (989.81 m². g⁻¹), pore volume (0.583 cm³.g⁻¹), oxygenated surface functions such as -OH, -COOH, C-O. The maximum adsorption capacity of methylene blue on AHC_{op} was 588.24 mg. g⁻¹, indicating its high potential for removal of organic pollutants. Overall, the work done in this thesis represents a remarkable contribution in demonstrating the great potential of sustainable carbonaceous materials.

Key Words: Hydrothermal carbonization, biogenic waste, carbonaceous materials, experimental designs, organic pollutants, adsorption, advanced persulfate oxidation process