



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie de L'Environnement

Par : Cheikh Sid Ahmed  
Zerriahen El Housseyn

Sur le thème

---

## **Etude Comparative D'Adsorption Des Chlorophénols Par Des Biomatériaux A Base De Chitosane Et Alginate**

---

Soutenu publiquement le 09 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Benguella Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr Ferrah Nacer	MCB	Centre Universitaire de Naama	Encadreur
Mr Genfoud Fouad	MCB	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Introduction générale	1
-----------------------	---

## **Chapitre I :**

### **Partie A**

## **L'impact des chlorophénols sur la santé et l'environnement**

1. Généralité sur les eaux usées	3
1.1. Les eaux usées urbaines	3
1.2. Les eaux usées industrielles	3
2. La pollution chimique de l'eau	3
2.1. Les types de pollution selon l'origine	4
2.1.1. Pollution chimiques d'origine minérale	4
2.1.2. Pollution chimique d'origine organique	4
2.2. exemples de quelques polluants chimiques	4
3. Les chlorophénols	5
3.1. Propriétés physico-chimiques	5
3.2. Recommandation	7
3.3. Méthodes d'analyse et techniques de traitement	7
4. effets sur la santé	8
4.1. L'intoxication aiguë par le 2,4-Di chlorophénol se caractérise par les symptômes suivants	8
5. L'impact sur l'environnement	8
5.1. Le milieu aquatique	8
5.2. L'atmosphère	9
5.3. Le sol	9

## **Partie B :**

## **Matériaux adsorbant à base du Chitosane et d'Alginate**

1.1. généralités sur Alginates	10
1.2. Source de l'alginate	10
1.3. Structure	11
1.4. les alginates en solution	13
1.5. Extraction et purification de l'alginate	13
2.1. chitine	13

2.2. chitosane	14
2.3. Source de chitosane	14
2.4. Structure et solubilité du chitosane	14
2.5. Applications du chitosane	16

## **Partie C : Généralités sur l'adsorption**

1. Introduction	17
2. Les types d'adsorption	17
2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	17
2.2. Adsorption physique (ou physisorption)	17
3. Mécanismes d'adsorption	18
4. Facteurs influençant l'adsorption	19
5. Les isothermes d'adsorption	20
6. Modèle d'isotherme d'adsorption	21
6.1. Modèle de Langmuir	21
6.2. Modèle de Freundlich	22

## **Chapitre II : Partie expérimental**

1. Introduction	24
2. Réactifs utilisés	24
3. Appareils et instruments utilisés	24
4. préparation des solutions	25
4.1. Préparation de 4-chlorophénol	25
4.2. Préparation de 2-4-chlorophénols	25
4.3. La sorption des chlorophénols a partir des biomatériaux	25
5. Les courbe d'étalonnage	26
6. Préparation des biomatériaux	27

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

1. Effet de pH	29
2. Effet du temps de contact	30
3. Effet de la concentration initiale en chlorophénol	32
4. Etude de la cinétique de sorption des chlorophénols	34
5. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	38
6. Effet de la température	39
7. Etude de l'éluion des chlorophénols par acide HCl	41
Conclusion générale	43
Références	45

## **Liste des figures**

Figure.1 : exemples de quelques polluants chimiques	4
Figure.2 : <i>Macrocystis pyrifera</i> (a) ; <i>Laminaria hyperborea</i> (b) et <i>Laminaria digitata</i> (c)	10
Figure.3 : Monomères de la chaîne alginat	11
Figure.4 : Structure chimique de la chaîne d'alginate de sodium	11
Figure.5 : Interactions entre les unités M	12
Figure.6 : Interactions entre les unités G	12
Figure.7 : Les dérivés de chitine continuent de livrer leurs secrets	14
Figure.8 : Structure chimique du chitosane	15
Figure.9 : schémas illustrant la préparation du chitosane à partir de la chitine.	15
Figure.10 : schéma illustrant la chimisorption et la physisorption	18
Figure.11 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain	19
Figure.12 : Les différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide.	21
Figure.13 : Modèle d'adsorption de Langmuir en monocouche	22
Figure.14 : Courbe d'étalonnage de 4-chlorophénol	26
Figure.15 : Courbe d'étalonnage de 2-4-chlorophénol	27
Figure.16 : Organigramme de préparation de biomatériau	28
Figure.17 : Effet de pH sur le rendement de sorption des chlorophénols	29
Figure.18 : Effet de pH sur la capacité de sorption des chlorophénols	30
Figure.19 : Effet du temps de contact sur le rendement de sorption des chlorophénols	31
Figure.20 : Effet du temps de contact sur la capacité de sorption des chlorophénols	32
Figure.21 : L'influence de la concentration initiale sur la capacité de sorption des chlorophénols	33
Figure.22 : Application du modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique	36
Figure.23 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre	36
Figure.24 : Modélisation cinétique de la sorption des chlorophénols	37
Figure.25 : Effet de la force ionique sur le rendement de sorption des chlorophénols	39

Figure.26 : Evolution de  $\ln K_d$  sur  $1/T$  de la sorption des chlorophénols

40

Figure.27 : Effet de la concentration de HCl sur le rendement d'élution

42

## **Liste des tableaux**



Tableau.1 : Propriétés de quelques chlorophénol	6
Tableau.2 : Les concentrations maximales acceptables dans l'eau potable	7
Tableau.3 : Seuils de perception olfactive pour certains chlorophénols	7
Tableau.4 : Quelques applications du chitosane	18
Tableau.5 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour.2004)	19
Tableau.6 : Les valeurs de courbe d'étalonnage pour 4-chlorophénol	26
Tableau.7 : Les valeurs de courbe d'étalonnage pour 2-4-dichlorophénol	26
Tableau.8 : Paramètres calculés des isothermes de langmuir et de freundlich	34
Tableau.9 : Modélisation cinétique de la sorption des chlorophénols	37
Tableau.10 : Paramètres thermodynamique	40

A decorative golden vine graphic that starts at the top left, spirals upwards, and then curves downwards and to the right, ending in a small loop. It has a metallic, reflective texture.

**Introduction**

**Générale**

## Introduction Générale

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance [1]. La pollution des eaux présente de grave répercussion sur notre environnement et sur l'équilibre de nos écosystèmes. Les problèmes posés par la pollution des eaux sont de plus en plus à l'ordre du jour devient une inquiétude de priorité. Actuellement, l'eau est devenue un critère stratégique important, une matière première indispensable pour le développement durable [2].

L'industrie chimique est considérée comme la première cause de contamination des eaux par les polluants de nature organiques et inorganiques. Parmi les grands polluants organiques, on peut citer les chlorophénols, ils sont largement utilisés comme matière première pour produire les pesticides et les insecticides, ils existent donc inévitablement dans les eaux usées, par accumulation pendant de nombreuses années [3].

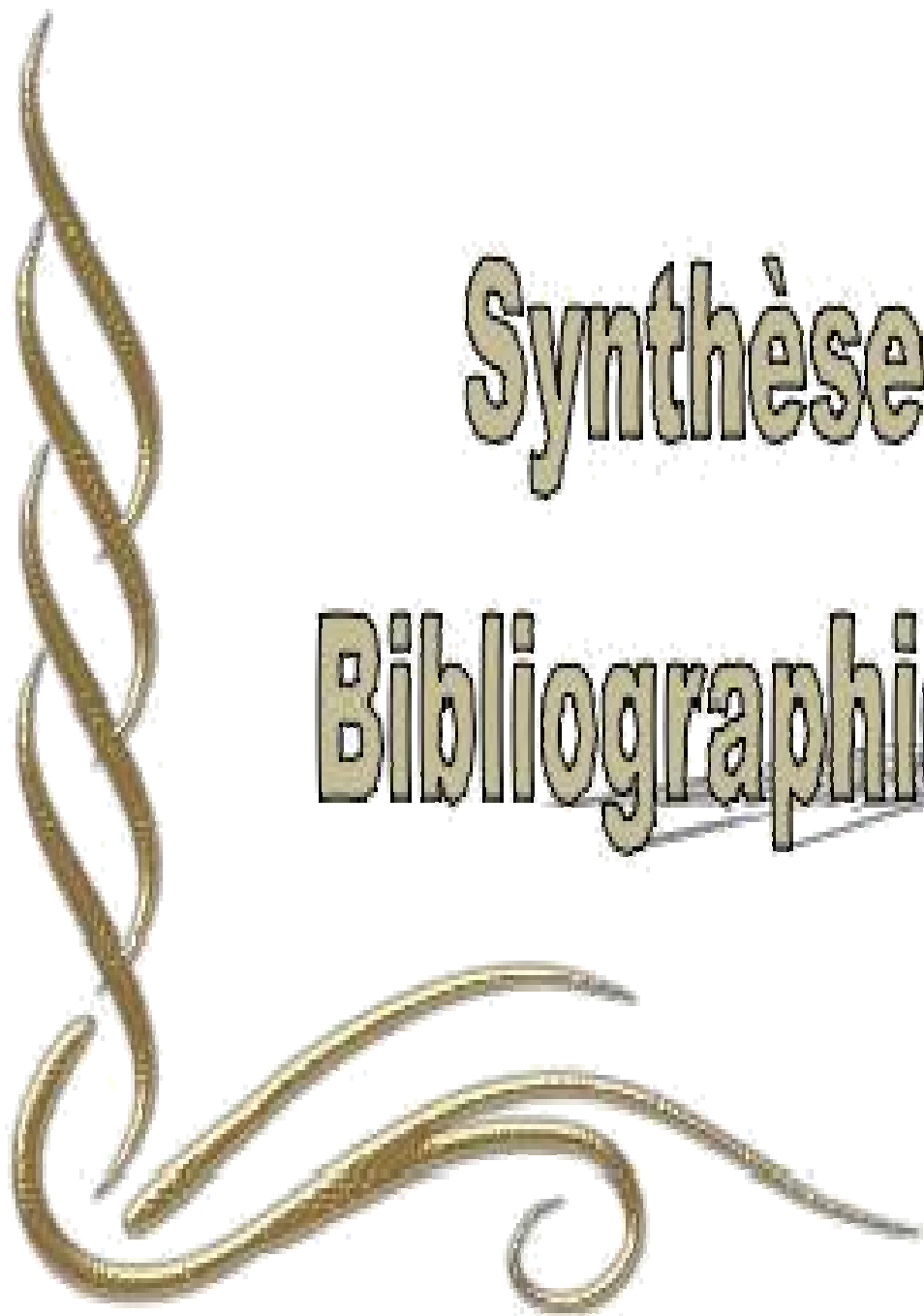
Les chlorophénols causent de graves problèmes environnementaux, du fait de leurs hautes toxicités, de leurs non biodégradabilités et de leurs propriétés cancérigènes. Par conséquent, la recherche de techniques de pré-concentration et de séparation des chlorophénols est indispensable pour empêcher leurs rejets dans l'environnement [4]. Plusieurs techniques séparatives ont été développés dans ce sens, on peut citer par exemple : l'extraction par solvant, l'échange ionique, l'adsorption, la précipitation, la séparation membranaire ... [5]. Contrairement aux autres techniques de séparation, l'adsorption est souvent choisie dans le cas des traitements des eaux usées, en raison de sa simplicité, reproductibilité et de sa grande efficacité vis-vis les polluants de nature organiques [6].

Dans ce travail, nous aborderons l'adsorption des chlorophénols en solutions aqueuses par des biomatériaux à base du Chitosane et d'Alginate, en tenant compte l'influence de certains paramètres opératoires [7]. Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'impact des chlorophénols sur la santé et l'environnement, nous aborderons ensuite, l'utilisation des biomatériaux à base du chitosane et d'alginate dans le secteur de traitement des eaux, après, nous présenterons des généralités sur l'adsorption des chlorophénols sur des phases solides. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la partie expérimentale. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus le long de ce travail.

# CHAPITRE I

Synthèse

Bibliographique



# **Chapitre 1 (partie A) : L'impact des chlorophénols sur la santé et l'environnement**

---

## **1) Généralité sur les eaux usées**

Les eaux usées sont toutes des eaux souillées, chargées de différents éléments du fait qu'elles ont déjà été utilisées dans une activité domestique ou industrielle. On distingue deux grandes catégories d'eaux usées, selon leur origine [8].

### **1.1.) Les eaux usées urbaines**

Elles comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux Pluviales, eaux d'arrosage et de lavage des voies publiques). Les eaux qui ruissellent sur les Toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent Toutes sorte de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des boues, des silts dessables, des déchets végétaux (herbes, pailles, feuilles, graines, etc.) et toutes sortes de Micropolluants (hydrocarbures, pesticides, détergents,...)[9].

### **1.2.) Les eaux usées industrielles**

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales, etc[10].

## **2.) pollution chimique de l'eau**

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets des composées toxiques que l'homme libère dans l'écosystème, mais aussi les substances qui peuvent être vraiment dangereuses

Pour les organismes et exercent une influence perturbatrice sur l'environnement.

Ce type de pollution est classé en deux catégories :

-la pollution biodégradable.

-la pollution non biodégradable.

Parmi les polluants non biodégradables figurant les substances minérales et certaines Composées organiques telles que les composés aromatiques.

Les composées biodégradables se composent de substances organiques de composées Azotées et phosphoriques [11].

## 2.1) Les types de pollution selon l'origine

### 2.1.1) Pollution chimiques d'origine minérale

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Le polluant minéral ce sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs [10].

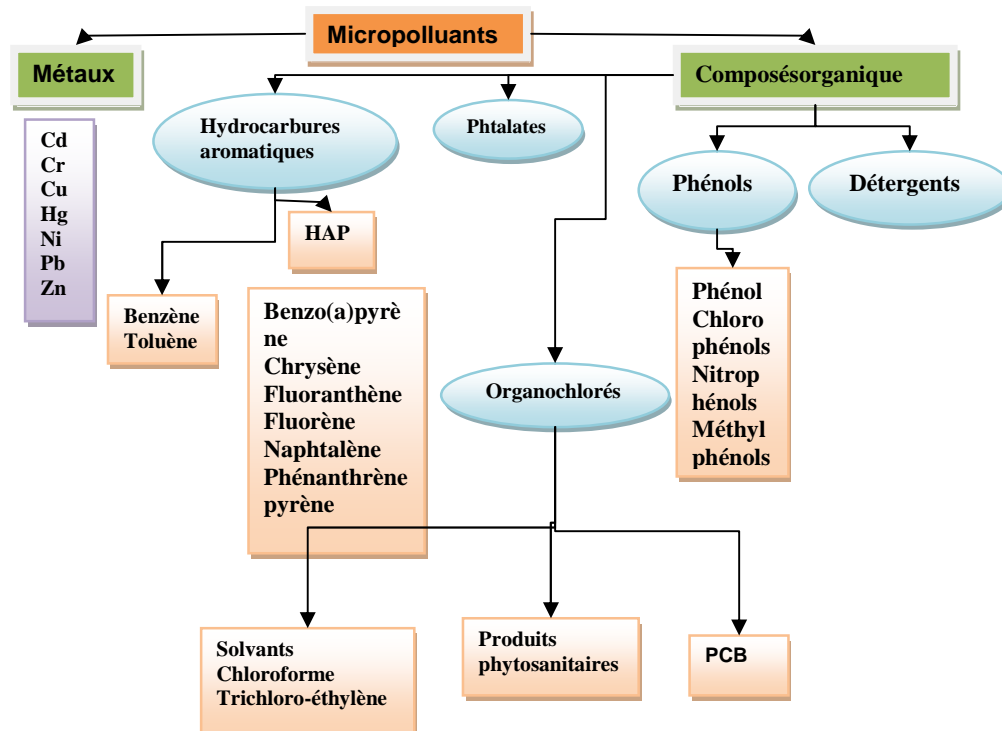
### 2.1.2) Pollution chimique d'origine organique

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...), et par les effluents domestique (déjections humaines, graisses,...etc.), La première conséquence de cette pollution la consommation d'oxygène dissous de ces eaux.

Les polluants organiques ce sont principalement les détergents, les pesticides et les hydrocarbures [10].

## 2.2) exemples de quelques polluants chimiques

Les contaminants ou les micropolluants de caractère chimique peuvent être divisés selon le schéma illustré dans la Figure (1).



**Figure.1** : exemples de quelques polluants chimiques

### **3.) Les chlorophénols**

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. Cette famille comporte dix neuf membres constitués par les mono, di, tri, tétra et penta chlorophénols[12].

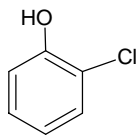
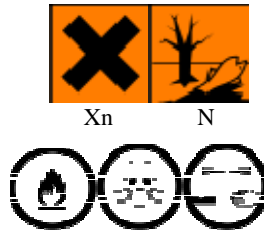
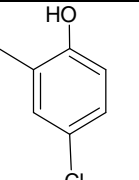

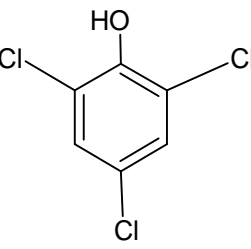

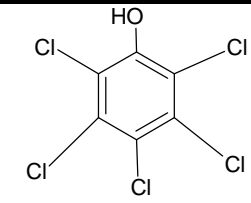

#### **3.1.) Propriétés physico-chimiques**

- Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol, qui est un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité: 9,6 mg/L à 20°C). Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé. Leur coefficient de partage octanol-eau ( $K_{oe}$ ) augmente avec le nombre d'atomes de chlore, passant de 2,15 pour le 2-chlorophénol à 5,0 pour le pentachlorophénol.
- Les chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides à acide chlorophénoxyacétique[13,14].



# Chapitre 1 (partie A) : L'impact des chlorophénols sur la santé et l'environnement

Tableau.1: Propriétés de quelques chlorophénols[15]

Le composé	Apparence	M (g/mol)	pKa	Tf	Teb	Solubilité	Précautions
 <b>2-chlorophénol</b>	liquide incolore, d'odeur caractéristique.	128,556	8,56	9,8 °C	174 °C	28,5 g.l <sup>-1</sup> (eau, 20 °C)	 Xn N
 <b>2,4-dichlorophénol</b>	Solide sous forme de cristaux ou d'aiguilles	163		42-43 °C	210	4.5 g.l <sup>-1</sup> à 20 - 25 °C	
 <b>2,4,6 trichlorophénol</b>	cristaux incolores à jaune, d'odeur caractéristique.	197,446	6,21	69,5 °C	240 °C	0,8 g.l <sup>-1</sup> à 25 °C	 Xn N <b>Danger</b>
 <b>Pentachlorophénol</b>	Solide incolore ayant une odeur forte.	266,35		190°C	300°C	20 mg/l	 T+ N <b>Danger</b>

# Chapitre 1 (partie A) : L'impact des chlorophénols sur la santé et l'environnement

---

## 3.2.) Recommandation

Voici les concentrations maximales acceptables (CMA) dans l'eau potable et les objectifs de qualité esthétique (OE) pour les quatre chlorophénols suivants:[14]

**Tableau.2 :** les concentrations maximales acceptables (CMA) dans l'eau potable

	CMA	OE
	µg/l	µg/l
2,4-dichlorophénol	900	≤ 0,3
2,4,6-trichlorophénol	5	≤ 2
2,3,4,6- tétrachlorophénol	100	≤ 1
Pentachlorophenol	60	≤ 30

**Tableau.3:** seuils de perception olfactive pour certains chlorophénols

Chlorophénols	Seuil de perception olfactive (en µg/L)
<b>2-chlorophénol</b>	<b>0,1</b>
<b>3-chlorophénol</b>	<b>0,1</b>
<b>4-chlorophénol</b>	<b>0,1</b>
<b>2,3-dichlorophénol</b>	<b>0,04</b>
<b>2,4-dichlorophénol</b>	<b>0,3</b>
<b>2,5-dichlorophénol</b>	<b>0,5</b>
<b>2,6-dichlorophénol</b>	<b>0,2</b>
<b>3,4-dichlorophénol</b>	<b>0,3</b>
<b>2,4,5-trichlorophénol</b>	<b>1,0</b>
<b>2,4,6-trichlorophénol</b>	<b>2,0</b>
<b>2,3,4,6-tétrachlorophénol</b>	<b>1,0</b>
<b>Pentachlorophenol</b>	<b>30</b>

## 3.3.) Méthodes d'analyse et techniques de traitement

On fait l'analyse quantitative des chlorophénols contaminant l'eau potable par la formation de leurs dérivés, suivie d'une chromatographie en phase gazeuse, avec spectrométrie de masse ou détection par capture d'électrons. Le seuil pratique de détection des chlorophénols (fondé

## **Chapitre 1 (partie A) : L'impact des chlorophénols sur la santé et l'environnement**

---

sur la capacité des laboratoires à les doser avec une précision suffisante) est de 0,002 à 0,008  $\mu$ g/L selon les divers chlorophénols. Les données disponibles indiquent que les concentrations de 2,4,6-trichlorophénol et d'autres chlorophénols ne sont pas réduites notablement par les techniques habituelles de traitement de l'eau potable [16].

Malgré la rareté des données pertinentes, il paraît vraisemblable qu'on puisse réduire ces concentrations en dessous de 1  $\mu$ g/L par passage de l'eau en tour d'aération garnie ou adsorption sur granules de charbon actif [17].

### **4.) effets sur la santé**

Le chlorophénol pénètre dans le corps humain par inhalation de ses aérosols, par ingestion et même à travers la peau [18].

Par voie orale, le chlorophénol est très rapidement absorbé par le tractus gastro-intestinal, du fait de sa forte solubilité lipidique et sa faible ionisation au pH physiologique. Une fois absorbé il s'accumule principalement au niveau du foie et des reins. 80% à 90% du 2,4-dichlorophénol peut être éliminés sous forme de glucuronates ou de sulfates par les urines. Par ailleurs il a été montré que le caractère lipophile du chlorophénol lui permet de se lier de manière réversible à l'albumine sérique humaine [19].

#### **4.1.) L'intoxication aiguë par le 2,4-Dichlorophénol se caractérise par les symptômes suivants**

Une solution de 2,4-DCP est aisément absorbée par la peau et le contact avec de grandes concentrations peut être mortel. Les symptômes les plus fréquents à l'exposition aiguë, accidentelle ou volontaire, au 2,4-DCP sont des convulsions, une ataxie, une diminution de la température corporelle et des maux de tête [19]. Par inhalation, la sensation de brûlure s'accompagne d'une toux avec irritation de la gorge. Lors de l'ingestion du 2,4-DCP des douleurs abdominales intenses sont aussi fréquemment ressenties [20].

### **5.) L'impact sur l'environnement**

#### **5.1.) Le milieu aquatique**

Dans le milieu aquatique, les chlorophénols peuvent se dissoudre en substances libres ou complexes, ou peuvent être absorbés sur des matières en suspension. Leur élimination s'opère principalement par voie de biodégradation, celle-ci pouvant être rapide en présence de

## **Chapitre 1 (partie A) : L'impact des chlorophénols sur la santé et l'environnement**

---

micro-organismes adaptés. Toutefois, la biodégradation du PCP est nettement plus difficile que celle d'autres chlorophénols. Les chlorophénols sont également éliminés de l'eau par photodécomposition et volatilisation. Enfin, l'adsorption de chlorophénol sur des matières en suspension influe sur les quantités de chlorophénols se trouvant dans l'eau: alors que les chlorophénols légers sont difficilement fixés, le PCP a une capacité de fixation très importante [21, 22].

### **5.2.) L'atmosphère**

Du fait de sa volatilité, le PCP migre dans l'atmosphère. La volatilité s'accroît considérablement lorsque la température augmente mais dépend également d'additifs éventuels et, par exemple, de la nature du bois traité. Le bois de feu traité au PCP libère des dibenzodioxines et dibenzofurannespolychlorés.

### **5.3.) Le Sol**

La persistance des chlorophénols dans les sols dépend de leur propriété d'adsorption et de désorption. Seule l'adsorption de PCP a fait l'objet d'études plus approfondies. Le PCP est très fortement fixé sur les particules de sol et n'est pas facilement lessivé par la pluie. Outre cette adsorption et désorption, les voies d'infiltration rapide peuvent jouer un rôle important dans le transport de PCP dans les sols. Il est peu probable que le PCP soit dégradé lorsqu'il atteint la nappe phréatique. Depuis 1984, il est, en Allemagne, interdit de stocker les déchets provenant de la fabrication de PCP sur des décharges ouvertes, ceci afin d'éviter l'infiltration d'eau contaminée par des PCP [21, 22]

# Chapitre 1 (partie B) : Matériaux adsorbant à base du chitosane et d'alginate

---

## 1.1.) Alginates

Les alginates d'algues sont des polysaccharides structuraux fortement concentrés dans divers types d'algues brunes (*Phaeophycées des genres Laminaria, Fucus, Macrocystis*, etc...), qui, en raison de leurs propriétés gélifiantes, suscitent un intérêt commercial considérable [23].

L'acide alginique est un biopolymère constitué d'une succession de blocs formés de deux unités monosaccharidiques : l'acide D-mannuronique (Ma) et l'acide L-guluronique (Gu), liés entre eux par des liaisons glycosidiques.

Ces biomatériaux présentent une importante capacité chélatante vis-à-vis les polluants de nature organiques et inorganique [24].



**Figure. 2 :** *Macrocystis pyrifera* (a) ; *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitata* (c)

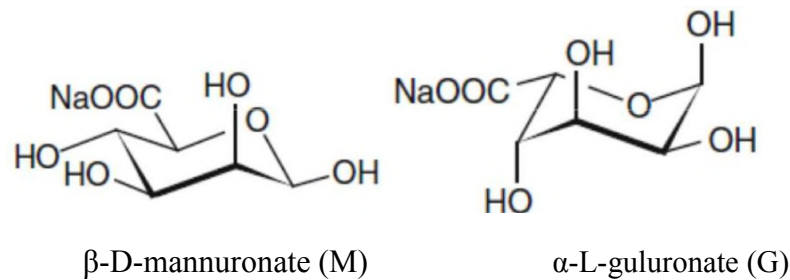
## 1.2.) Source de l'alginate

L'alginate naturel est produit presque uniquement à partir les algues brunes des espèces (*Laminaria, Macrocystis, Fucus, Phaeophyceae, Ascophyllum, Ecklonie, Nereocystis, Durvillia, Chnoospora, Cystoseira et Turbinaria*). Ces algues sont récoltées à partir des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégienne et canadienne et dans l'atlantique nord principalement : aux états unis, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [25].

# Chapitre 1 (partie B) : Matériaux adsorbant à base du chitosane et d'alginate

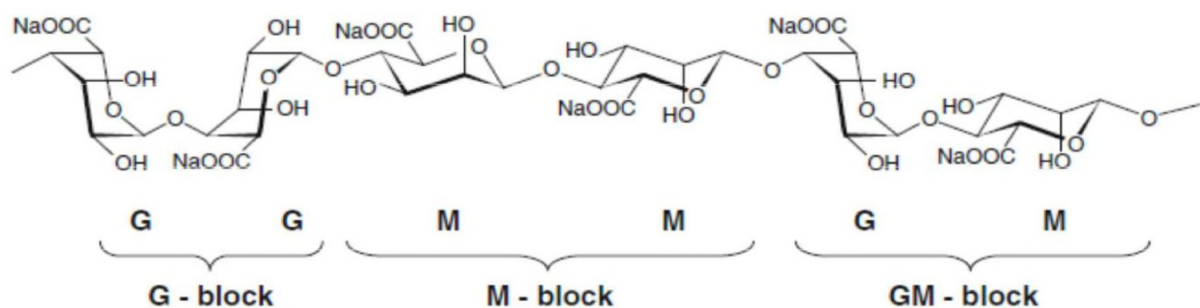
## 1.3.) Structure

Les alginates sont des sels d'acide alginique, constitués de deux monomères saccharidiques de base : acide  $\alpha$  - L - guluronique (G) et acide  $\beta$  - D - mannuronique (M), dont la séquence varie (Figure 3).



**Figure .3 :** Monomères de la chaîne alginate

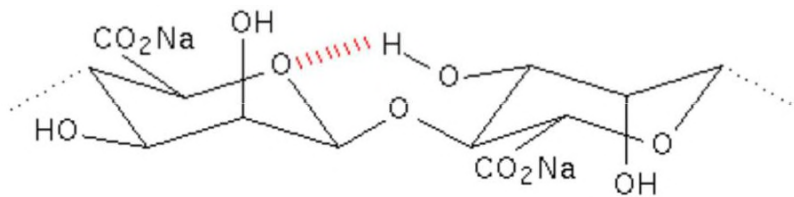
La séquence des différents blocs (M) et (G) dépend du type d'algue, de son âge ainsi que de la partie dont est isolé l'alginate. La saison de récolte affecte de même la composition en blocs et les séquences



**Figure. 4 :** Structure chimique de la chaîne d'alginate de sodium

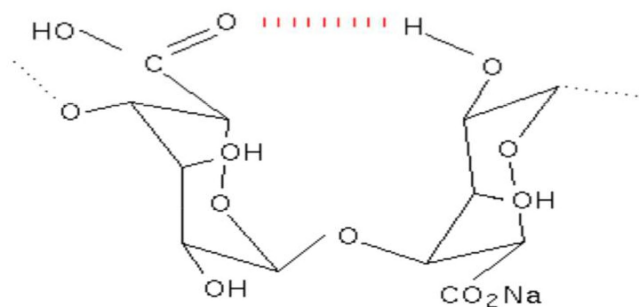
De plus, les alginates possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles (figure 4) : diéquatorial (MM), diaxial (GG), équatorial-axial (MG) et axial-équatorial (GM).

La structure des segments polyacide mannuronique est très proche de celle de la cellulose. Les liaisons diéquatoriales entre unités M donnent à ces segments une structure aplatie, de type ruban. Cette structure est stabilisée grâce à des liaisons Hydrogène (Figure 2.4). Par exemple, le groupement hydroxyle en C<sub>3</sub> du monomère M+1 interagit avec l'atome d'oxygène du cycle du monomère M.



**Figure. 5:** Interactions entre les unités M

La liaison diaxiale (GG) est très différente de la liaison (MM) car sa structure n'est pas plate et adopte l'arrangement plus rigide d'une boucle. Cette structure est aussi stabilisée par différentes liaisons hydrogène (Figure 6). Par exemple, le groupement hydroxyle en C<sub>2</sub> du monomère G et le groupement carboxyle du monomère G+1 interagissent par ce type de liaison.



**Figure. 6 :** Interactions entre les unités G

Les blocs MG sont caractérisés par une alternance entre des liaisons axiales-équatoriales et des liaisons équatoriales-axiales. De telles variations dans la tacticité de la chaîne sont responsables d'une plus grande flexibilité des blocs MG comparés aux autres blocs.

D'ailleurs, les données de viscosité indiquent que la rigidité des blocs augmente dans l'ordre : MG < MM < GG.

De plus, lorsque l'on considère l'alginate comme un polymère anionique, on constate que la répulsion électrostatique entre les groupes chargés sur la chaîne polymère va participer à l'augmentation de la viscosité intrinsèque [26].

### **1.4.) les alginates en solution**

En pratique, la solubilisation d'un polyside consiste à une hydratation des chaînes qui « gonflent » et qui s'individualisent par la suite. L'effet de viscosité (épaississement) est lié à la conformation des chaînes en solution. Ces paramètres de structure déterminent le volume d'occupation des chaînes de polyélectrolytes, qui s'entourent de molécules d'eau. . Comme pour tout autre polyside de haute masse moléculaire, la viscosité de la solution diminue à des températures plus élevées, à raison d'une perte de 12% de viscosité tous les 6°C de hausse de température[27].

### **1.5.) Extraction et purification de l'alginate**

Les principales étapes du processus d'extraction et de purification d'alginate sont :

- ✓ Prétraitement : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau, puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.
- ✓ Purification : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.
- ✓ Extraction : l'acide alginique est dissout dans une solution légèrement basique de  $\text{NaHCO}_3$  sous forme d'alginate de sodium, alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.
- ✓ Récupération : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate. Celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées [28].

### **2.1.) chitine**

La chitine est un biopolymère naturel à base d'une matrice polysaccharidique, largement disponible sur la surface de la terre. Sa structure chimique se compose principalement d'unités de N-acetylglucosamine et sa structure physique présente trois formes différentes dues à l'arrangement des chaînes macromoléculaires.

La chitine est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Dans le règne végétal, la chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées. En



## **Chapitre 1 (partie B) : Matériaux adsorbant à base du chitosane et d'alginate**

---

plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, la chitine contribue au contrôle de la pression osmotique. Elle est présente aussi dans certaines levures et bactéries [29].

### **2.2.)chitosane**

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé. Sa production industrielle est obtenue essentiellement à partir de la chitine. Avec la cellulose, la chitine et le chitosane compte parmi les polysaccharides les plus abondants de la planète [30].



**Figure. 7 :** Les dérivés de chitine continuent de livrer leurs secrets

### **2.3.) Source de chitosane**

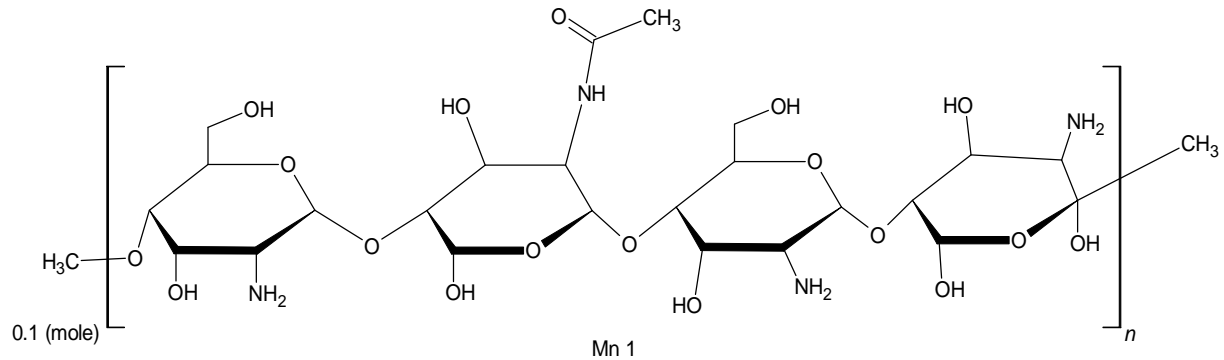
Le chitosane est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. La chitine est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés. On retrouve la chitine également dans la matrice extra cellulaire de la plupart des champignons, etc... Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique [31].

### **2.4.) Structure et solubilité du chitosane**

Le chitosane est un polymère naturel de la famille des polysaccharides, de structure Linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé. Le chitosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoires d'unité D-glucosamine et d'unités N-

## Chapitre 1 (partie B) : Matériaux adsorbant à base du chitosane et d'alginate

acétyl-D-glucosamine, reliées par des liaisons  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) qui lui confèrent de bonnes caractéristiques filmogènes. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les Polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué.



**Figure. 8 :** Structure chimique du chitosane

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques [32].

## FABRICATION DE LA CHITINE ET DE SES DERIVES

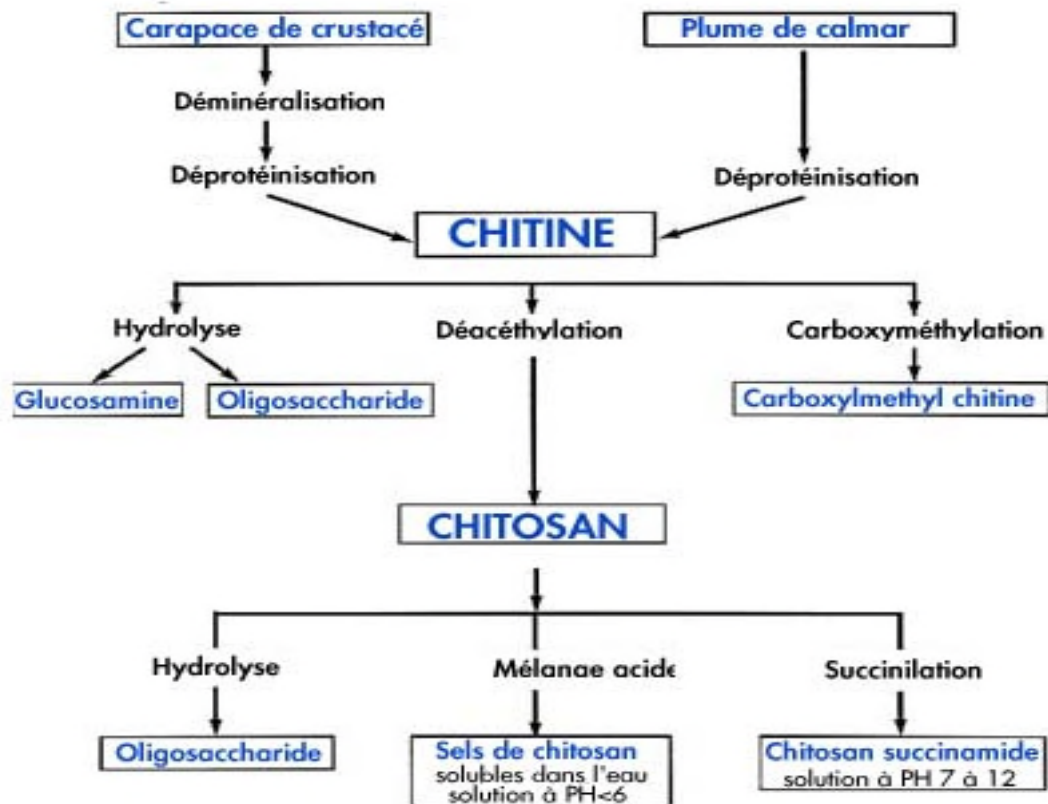


Figure. 9 : schémas illustrant la préparation du chitosane à partir de la chitine.

### 2.6.) Applications du chitosane

La nature et le nombre d'unités glycosidiques confèrent au chitosane des propriétés filmogènes. En outre, ces films présentent une perméabilité importante.

Le chitosane est biocompatible, biodégradable et non toxique. Il trouve donc des applications dans plusieurs domaines (agriculture, santé...) en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques. Son utilisation dans les secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles -comme le montre le tableau 4 a fait l'objet de nombreux brevets [33].

## Chapitre 1 (partie B) : Matériaux adsorbant à base du chitosane et d'alginate

---

**Tableau. 4 :** Quelques applications du chitosane

<b>Champs d'application</b>	<b>Application</b>
Médecine	Accélération de la cicatrisation et guérison des blessures
Chirurgie plastique	Stimulation de la régénération des tissus
Ingénierie tissulaire	Reconstitution de la peau, régénération osseuse
Pharmacie	Matériel absorbable avec contrôle de libération de principes actifs Lentilles de contact Adjuvant de vaccination
Chirurgie dentaire	Implants dentaires
Dermatologie	Crèmes de soins
Traitement des eaux	Diminution de turbidité
Alimentaire	Agent de conservation Enrobage protecteur (fruits)
Agriculture	Libération de fertilisants et nutriments

### **1.) Introduction**

L'adsorption est une méthode simple qui permet de séparer des polluants solubles des effluents. Cette technique de séparation constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental. La séparation par adsorption sur des supports solides est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées.

En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité [34].

### **2.) Les types d'adsorption**

#### **2.1.) Adsorption chimique (ou chimisorption)**

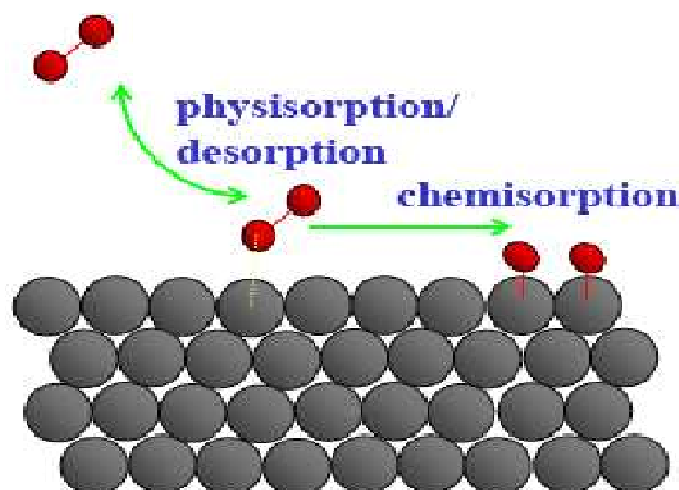
La chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus se produit à des hautes températures. Très souvent l'adsorption type chimique est irréversible et lent. Elle se caractérise par la formation d'une seule couche à la surface de l'adsorbant et tous les sites d'adsorption sont identiques. La chaleur d'adsorption est comparable à celle des réactions purement chimique [35].

#### **2.2.) Adsorption physique (ou physisorption)**

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, pour les adsorbants ayant une structure ionique. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). La physisorption se caractérise essentiellement par la formation de multicouche. Le tableau.5, regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [36].

**Tableau. 5** : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour.2004).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	>10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

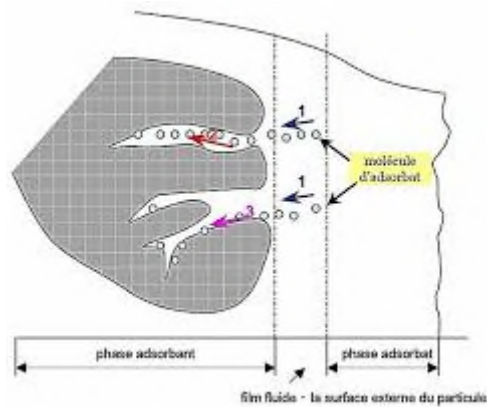


**Figure.10** : schéma illustrant la chimisorption et la physisorption

### **3.) Mécanismes d'adsorption**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers la surface de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes.

- 1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2- Transfert des adsorbats de la surface externe du solide vers les parois internes des pores en passant par la couche limite entourant la surface de l'adsorbant.
- 3- L'adsorption des adsorbats sur les sites actifs de la surface interne du solide [37].



**Figure. 11** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain

### **4.) Facteurs influençant l'adsorption**

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces facteurs sont :

#### ➤ **Concentration des solutés**

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes conduit à la formation d'une seule couche moléculaire à la surface de l'adsorbant.

#### ➤ **Cinétique d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou vapeurs sur les adsorbants solides est rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup plus lente. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides.

#### ➤ **La Température**

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température

### ➤ **Nature de l'adsorbant**

Généralement les adsorbants utilisés en phase gaz possèdent des propriétés physico-chimique, thermique et mécanique différentes à ceux appliqués dans l'adsorption en phase solide. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe, quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. Alors que l'adsorption en phase gazeuse s'opère en lit fixe. L'adsorption en phase liquide s'effectue dans la plupart des cas par mélange; l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent.

### ➤ **Les isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat Retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de L'adsorbat à l'équilibre. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat/adsorbant [2].

## **5.) Les isothermes d'adsorption**

### ➤ **Isotherme de type S**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant Polaire et dans un solvant polaire.

### ➤ **Isotherme de type L**

Ce type d'isotherme, indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles, dans ce cas L'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

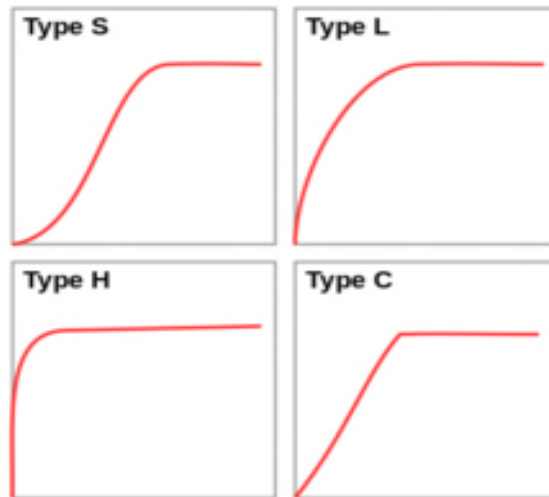
### ➤ **Isotherme de type H**

Ce type d'isotherme, indique une haute affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

### ➤ **Isotherme de type C**

La ligne droite croissante avec le zéro comme d'origine de l'isotherme, signifie qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage, concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant[38].





**Figure. 12** : Les différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide.

### 6.) Modèle d'isotherme d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour Décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous La quelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nome isotherme. En pratique, on Observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se Sature. Ce phénomène de saturation est étudié plus précisément dans l'état d'équilibre entre les phénomènes d'adsorption/désorption [39].

#### 6.1) Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

$q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale D'adsorption (mg/g)

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/L)

$b$  : une constante liée à l'énergie d'adsorption ( $b \propto e^{-\Delta G/RT}$ ) (1/mg).  $R$  : représente-la Constante des gaz parfaits et  $T$ , la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

## Chapitre 1 (partie C) : généralités sur l'adsorption

---

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

- Selon la représentation de Weber

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $1/q_e = f(1/C_e)$  ou  $C_e/q_e = f(C_e)$ , une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption;
- Une et une seule entité adsorbée par site;
- Une énergie d'adsorption constante;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. L'inconvénient de ce modèle d'adsorption est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai. L'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel  $R_L$ , qui se présente sous la forme suivante :[40]

$$R_r = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

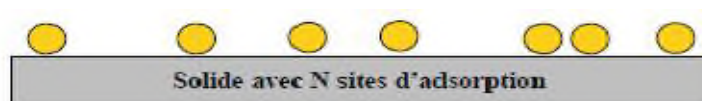


Figure.13 : Modèle d'adsorption de Langmuir en monocouche

### 6.2.) Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich (1906), a été appliquée pour la première fois dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides, qui met en considération 'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Ce modèle a été transporté aux

## Chapitre 1 (partie C) : généralités sur l'adsorption

---

équilibres liquide- solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée, l'expression du modèle de Freundlich s'écrit comme suit :

$$q_e = k_f c_e^{1/n}$$

La forme logarithmique de cette équation s'écrit :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e$$

Avec ;

$k_f$ : Constante de la relation de Freundlich.

$n$  : Coefficient de l'équation de Freundlich.  $n$  est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption

$R$  : constante des gaz parfaits.

$T$  : température en degrés Kelvin [41].

# CHAPITRE II

Partie

Expérimentale



### 1.) Introduction :

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à la sorption des chlorophénols (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) à partir des biomatériaux de chitosane et alginate.

Plusieurs tests de la sorption sont réalisés pour optimiser les conditions de la sorption des chlorophénols tels que:

- Effet du temps d'agitation,
- Effet de la concentration,
- Effet du pH,
- Effet de la force ionique,
- Effet de la température,
- Effet de régénération,

### 2.) Réactifs utilisés :

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont:

- 2-4-dichlorophénol,
- 4-chlorophénol,
- Acide chlorhydrique (HCl),
- Hydroxyde de sodium (NaOH),
- Acide nitrique (HNO<sub>3</sub>),
- Acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH),
- Chlorure de sodium (NaCl) ,

### 3.) Appareils et instruments utilisés :

- pH mètre,
- Balance analytique,
- Banc vibrant,
- Micropipettes, de volumes variables 100 - 1000 µL,
- Spectrophotomètre UV-visible,
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température,
- Verreries ordinaires (bêchers, erlenmeyers, ....) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées, .....

### 4.) Préparation des solutions :

#### 4.1.) Préparation de la solution mère de 4-chlorophénol à 2000ppm

Dans une fiole jaugée de 1000 mL, on introduit 2 g de 4-chlorophénol. On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

#### 4.2.) Préparation de la solution mère de 2-4-dichlorophénol à 2000ppm

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, on introduit 3.14 g de 2-4-dichlorophénol. On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis on complète avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

#### 4.3.) La sorption des chlorophénols a partir de biomatériaux a partir de chitosane et alginate

La sorption des chlorophénols (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) est réalisée dans des erlenmeyers de 100 mL. Un volume de 50mL de la solution de (2-4-chlorophénol et 4-chlorophénol) est mis en contact avec environ 0,0500 g de biomatériaux a partir de chitosane et alginate sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, de chaque test de la sorption, est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

La sorption est optimisée en étudiant l'influence des paramètres opératoires suivants:

- L'effet du temps de contact est étudié sur un mélange de 50 mL d'une solution de (2-4-chlorophénol et 4-chlorophénol) de 50 ppm avec environ 0,0500 g de la résine biomatériaux a partir de chitosane et alginate, sous agitation à des temps de contact différents.
- L'influence de la concentration initiale est examinée en faisant varier la concentration de (2-4-chlorophénol et 4-chlorophénol) de 100 ppm à 1000 ppm.
- L'effet du pH initial de la phase aqueuse est également suivi à différentes Valeurs de pH. Le pH est ajusté par l'ajout de solution concentrée HCl ou de NaOH.
- L'effet de l'ajout de sel et de la force ionique est suivit par l'ajout, à la solution de (2-4-chlorophénol et 4-chlorophénol), des quantités mesurées des sels NaCl.
- De la même manière, l'influence de la température est réalisée en suivant l'extraction de (2-4-chlorophénol et 4-chlorophénol) à différentes température 25, 37 et 53 , 63 , 76 °C.

## Chapitre 2 : partie expérimental

### 5.) Courbe d'étalonnage :

#### 2-chlorophénol :

On préparé une solution de 100 ppm de 50 ml , faire prélèvement 6 fois dans 6 tubes de déferents concentrations (100 , 80 , 60 , 50 , 40 , 20 ppm ).

**Tableau 6** : les valeur de courbe d'étalonnage de 4-chlorophénol

C (ppm)	100	80	60	50	40	20
A	3.054	2.755	2.154	1.818	1.493	0.779

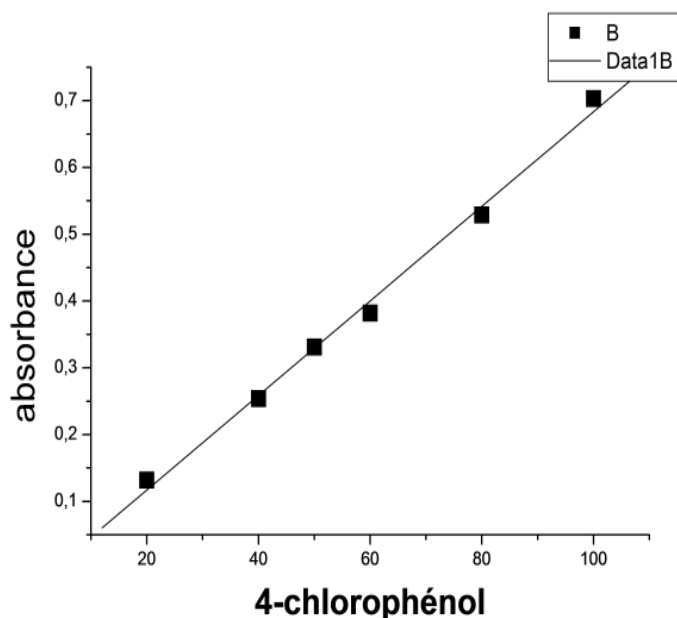


figure 14: courbe d' étalonnage de 4-chlorophénol

#### 2-4-dichlorophénol :

On préparé une solution de 100 ppm de 50 ml, faire prélèvement 6 fois dans 6 tubes de déferents concentrations (100,80 , 60 , 50 , 40 , 20 ppm ).

**Tableau 7** : les valeurs de courbe d'étalonnage pour 2-4-dichlorophénol

C (ppm)	100	80	60	50	40	20
A	2.856	2.353	1.617	1.46	1.191	0.539

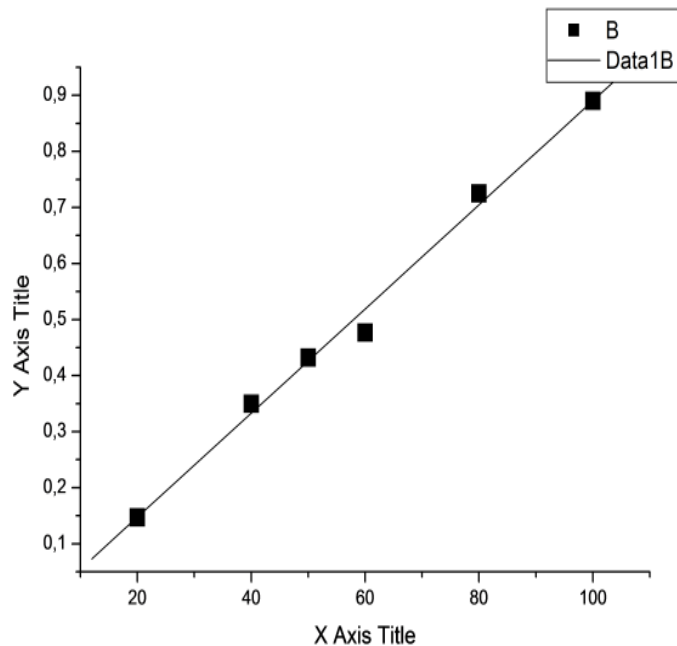


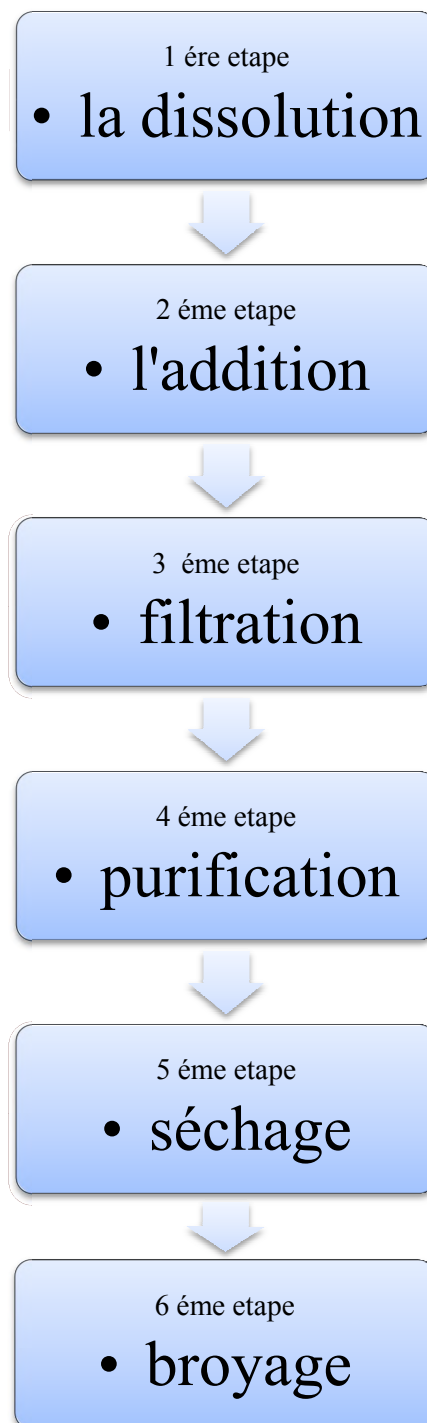
Figure 15 : courbe d'étalonnage de 2-4-dichlorophénol

### 6.) Préparation du biomatériau :

pour la préparation de biomatériaux (50% chitosane 50% alginate) on pèse 5g de chitosane puis 5g d'alginate mettre dans un cristalliseur on ajoute l'eau distillée sous agitation pour la dissolution puis en ajoute (l'addition) 5g de polyéthylèneimine pour fixation de matériaux pendant 30 min, en faire une filtration pour récupérer le produit puis rincer (purification) le produit et a séché dans une étuve à température de 70 c° pendant 3 jours après les 3 jours en broyé le produit pour obtenu le biomatériau finale .

. Les étapes de préparation du biomatériau à base chitosane et alginate sont schématisés dans la figure 16:





**Figure 16** : organigramme qui montre les étapes de préparation du biomatériau à base du chitosane et alginate

# **CHAPITRE III**

Résultats &

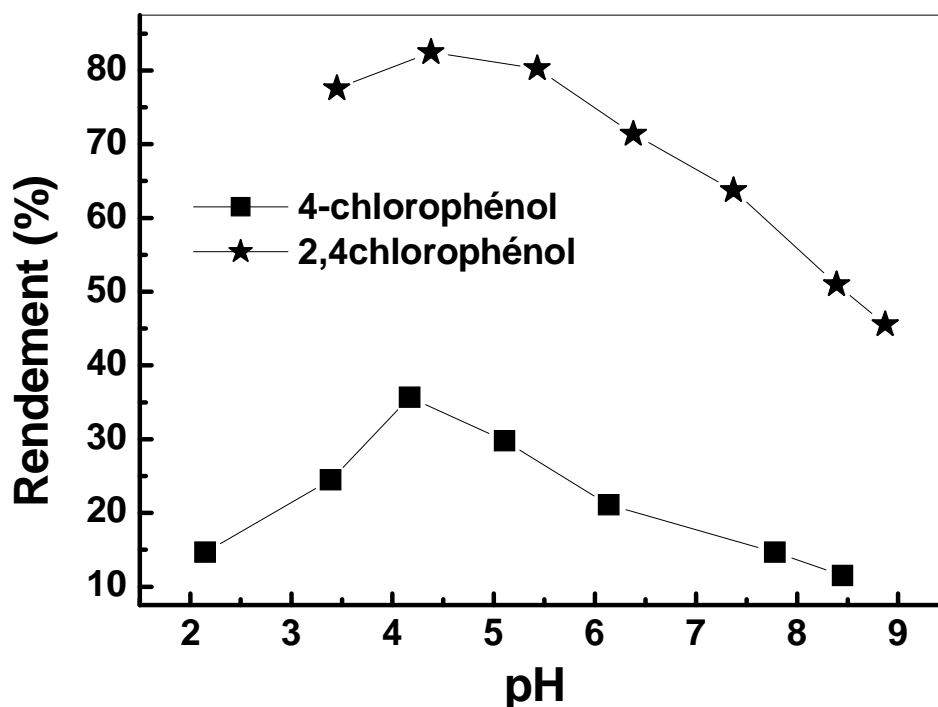
Discussion



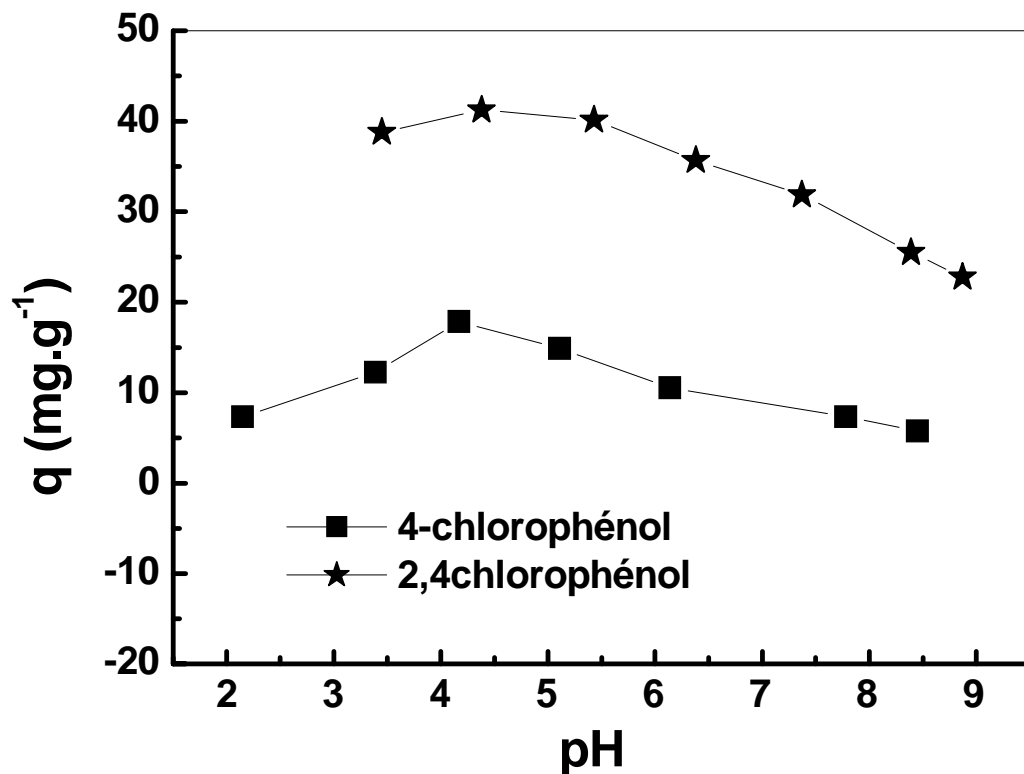
### 1.) Effet du pH initial

L'étude de l'effet du pH initial sur la capacité et le rendement de sorption des chlorophénols (le 4-chlorophénol et le 2-4-dichlorophénol) a été réalisée en variant le pH initial, de la phase aqueuse, entre 2,15 et 8,5 pour le 4 chlorophénol et entre 3,4 et 8,9 pour le 2-4-dichlorophénol. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 17 et 18.

Lorsque le milieu est acide  $\text{pH} < 4.0$ , les sites de sorption du biomatériau sont saturés par les protons, donc il ya une compétition de sorption entre les protons et les substrats étudiés, c'est pourquoi le rendement de sorption est faible. Lorsque le pH est supérieur à 7, on est proche du point isoélectrique du chitosane et d'alginate d'après la bibliographie [42], et la figure ne montre que le rendement de sorption est faible. Le pH optimal de sorption est coïncide entre 4 et 6.0. on a obtenue une capacité de sorption de 19 et 41 mg/g, respectivement sur le 4-chlorophénol et le 2-4-dichlorophénol.



**Figure17** : Effet du pH sur le rendement de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{\text{sol}} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.



**Figure18** : Effet du pH sur la capacité de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

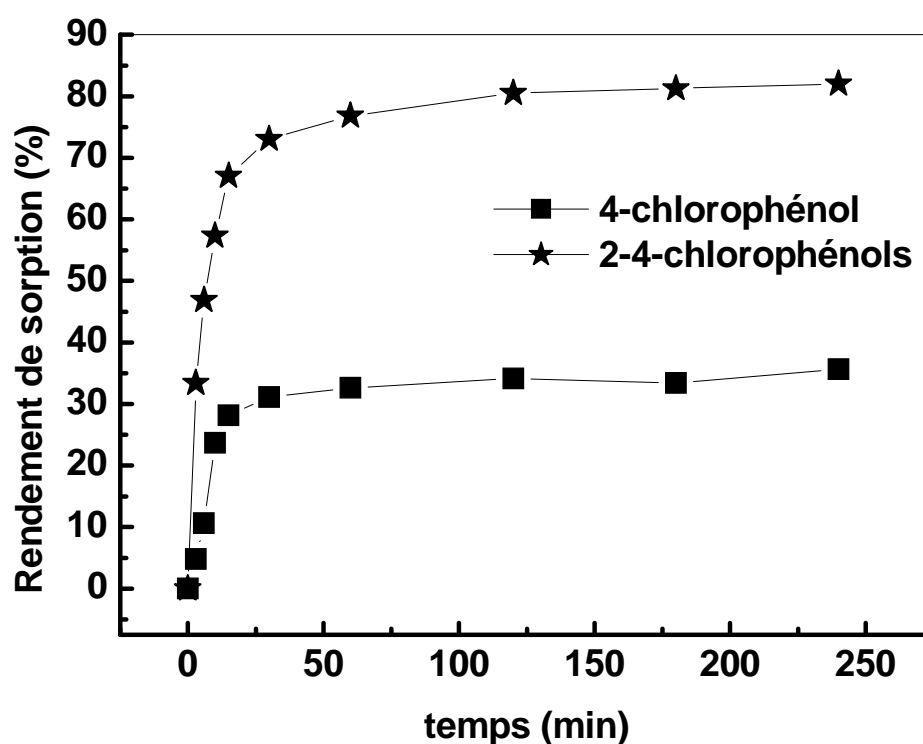
### 2.) Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature et puisque la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle de facteur limitant.

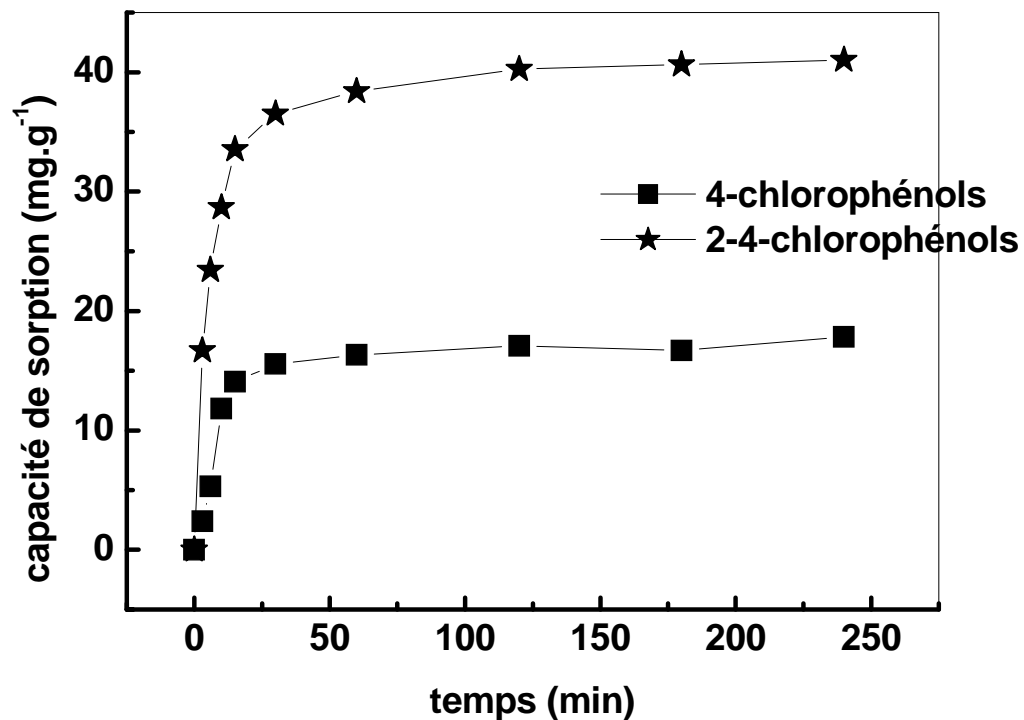
Les figures 19 et 20 montrent respectivement l'évolution du rendement sorption ainsi que la capacité de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI; lorsque le temps d'agitation, sur un banc vibrant, varie de 00 mn à 240 mn (figure 19 et 20). On remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 30 minutes. A l'équilibre, la capacité de sorption pour le 4-chlorophénol

### Chapitre3 : Résultats et discussion

est égale à 17,06 mg/g et pour le 2-4-dichlorophénol est égale a 40,26. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de sorption passe par deux phases une première phase rapide et une deuxième lente. Ceci résulte de la grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant au début du contact entre les deux phases et qui devient moins au fur et à mesure que la sorption des chlorophénols aura lieu.



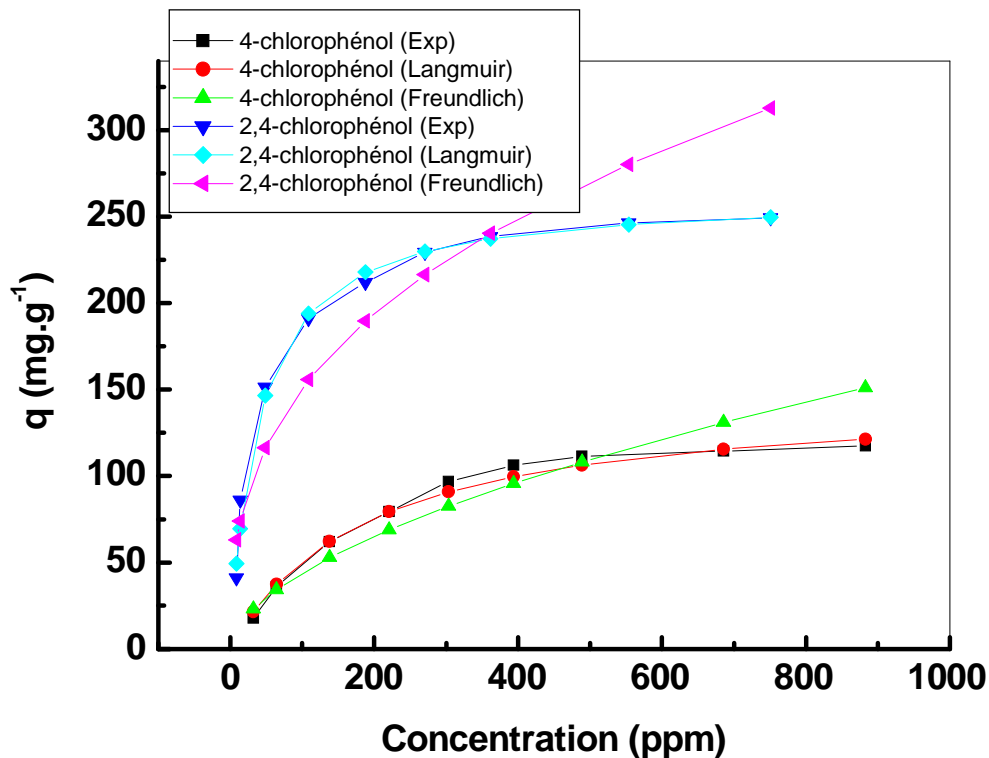
**Figure 19:** Effet du temps de contact sur le rendement de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.



**Figure 20:** Effet du temps de contact sur sur la capacité de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

### 3.) Effet de la concentration initiale en chlorophénols

La concentration initiale, en phase aqueuse, est un facteur qui influe très fortement sur l'adsorption de (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) . Dans cette partie de notre étude, nous avons effectuait des tests d'adsorption de (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol), par les biomatériaux à base de chitosane et alginate, à différentes concentrations comprises entre [100 ppm et 1000 ppm; Les résultats obtenus sont donnés par le tableau 8 et sont représentés dans les figures 21.



**Figure 21:** L'influence de la concentration initiale sur la capacité de sorption des chlorophénol par CHIT/ALG-PEI; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm

Le processus de sorption est très influencé par la concentration initiale des chlorophénols. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la capacité de sorption de 4-chlorophénol et le 2-4-dichlorophénol.

D'après la figure 21, nous remarquons que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des chlorophénols, jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant une saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre CHIT/ALG-PEI.

D'après les deux figures 21, on remarque aussi que l'isotherme d'adsorption des chlorophénols CHIT/ALG-PEI est mieux décrite par le modèle théorique de Langmuir, les données théoriques se rapprochent des données expérimentales. Le coefficient de corrélation est égal à 0,995 pour le 4-chlorophénol et 0,999 pour le 2-4-dichlorophénol (proche de l'unité) [43].

## Chapitre3 : Résultats et discussion

Concernant le modèle de Freundlich, on remarque que les données théoriques du modèle sont loin des données expérimentales (figure 21).

- Le modèle Langmuir est adapté à la sorption monocouche sur la surface disponible, et exprimé par [43].

$$- \quad q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (01)$$

- - Le modèle de Freundlich, une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes d'adsorption hétérogènes, peut être représenté comme suit [44].

$$- \quad q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (02)$$

**Tableau 8:** Paramètres calculés des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Models	Parameters	4-chlorophénol	2,4-chlorophénol
Langmuir model	$K_L$	0.0053	0.026
	$q_m$	117.44	249.23
	$q_{m(\text{théo})}$	121.33	249.69
	R	0.995	0.999
Freundlich model	$K_F$	3.232	28.613
	n	1.764	2.768
	R	0.96	0.93

### 4.) Etude de la cinétique de sorption des chlorophénols

Dans le but d'examiner le mécanisme de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intra-particulaire.

La forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est exprimée par l'équation suivante[45]:



## Chapitre3 : Résultats et discussion

---

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1)$$

La forme linéaire du modèle pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante[46] :

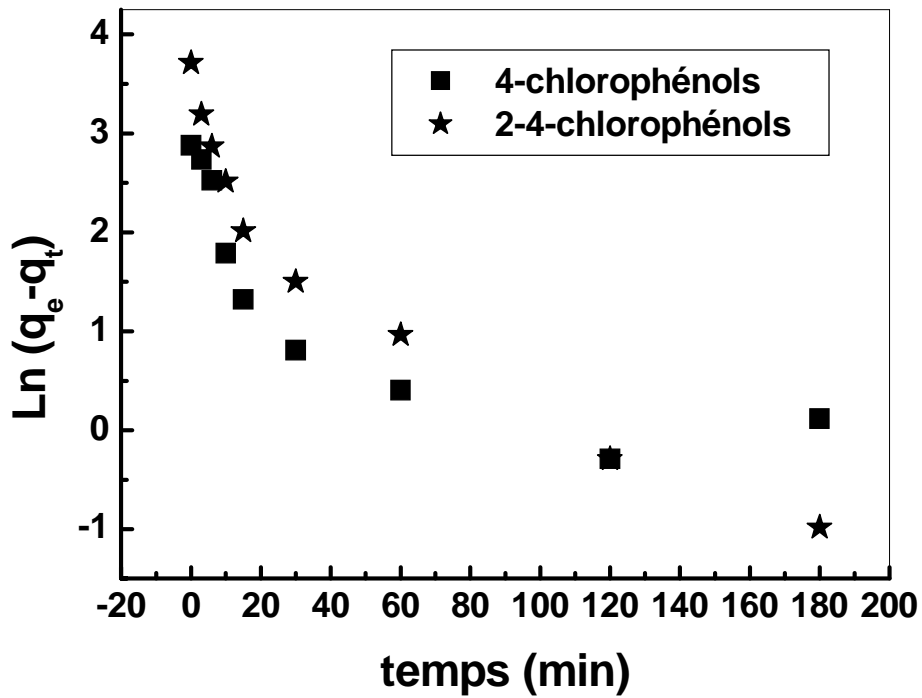
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Le modèle de Morris–Weber prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticule. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité de sorption des chlorophénol ( $q_t$ ), en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) selon l'équation 3.:

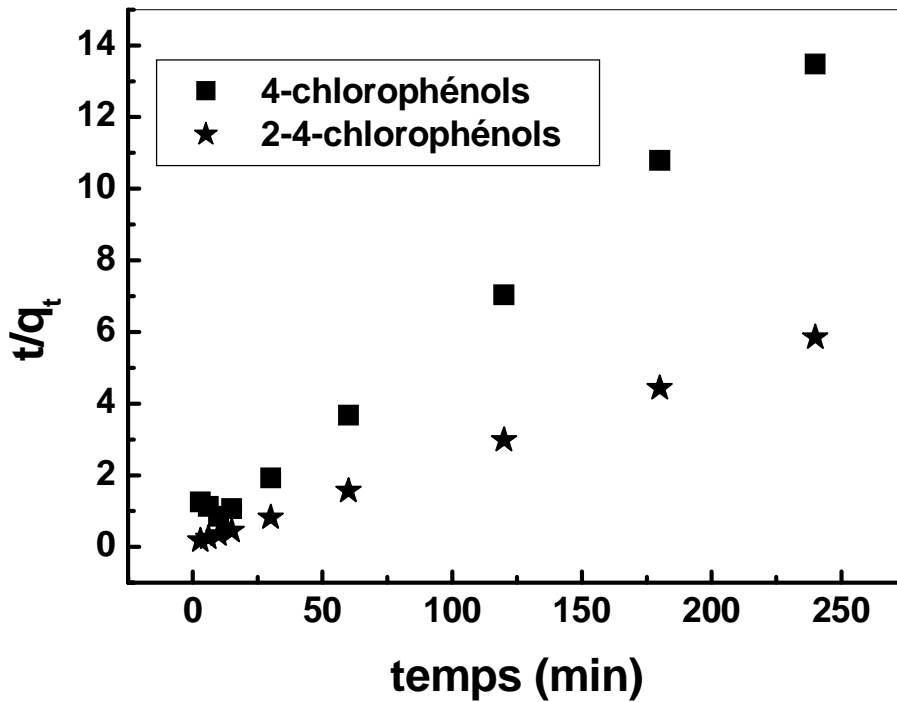
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

où  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g/mg.mn}$ ) et  $K_3$  ( $\text{g/mg.min}^{-0.5}$ ) sont les constantes de vitesse de chaque modèle,  $q_t$  et  $q_e$  sont les quantités des chlorophénolssorbées ( $\text{mg/g}$ ), respectivement au temps  $t$  et à l'équilibre.

Les figures 22, 23 et 24 représentent les tracés des équations linéarisées des trois modèles cinétique choisis pour étudier la cinétique de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI.

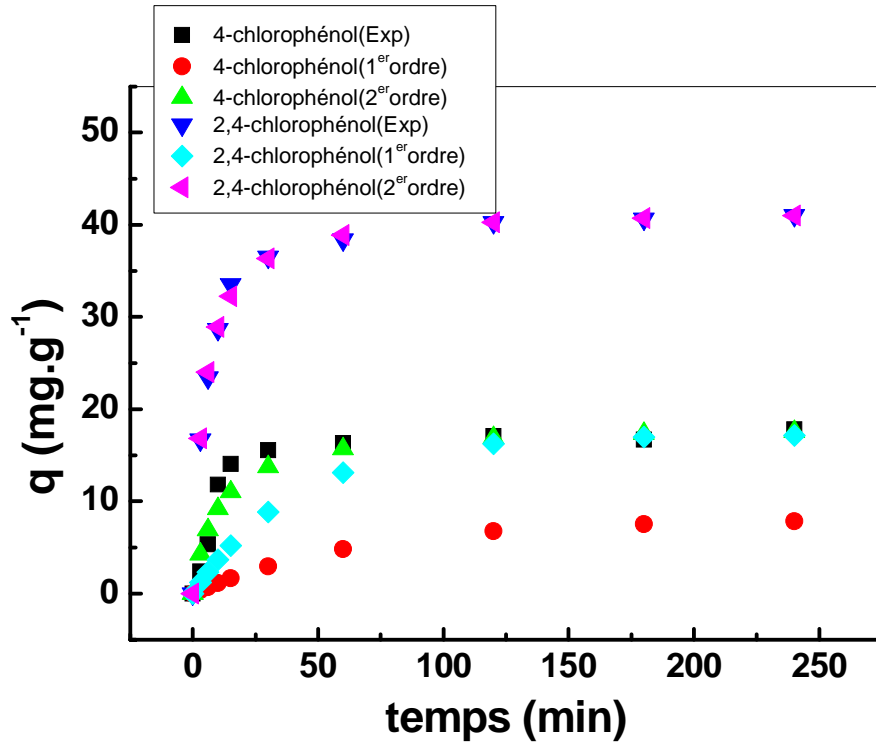


**Figure 22:** Application du modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de sorption des chlorophénols ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{\text{sol}} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm



**Figure 23:** Application du modèle cinétique du pseudo second ordre, Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{\text{sol}} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

## Chapitre 3 : Résultats et discussion



**Figure 24 :** Modélisation cinétique de la sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

**Tableau 9:** Modélisation cinétique de la sorption des chlorophénols par CHI/ALG-PEI

Modèle	Paramètres	4-chlorophénol	2-4-chlorophénol
Pseudo-premier ordre	q (cal.)	8.036	17.22
	q (exp.)	17.81	41.01
	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.0152	0.0239
	R	0.809	0.947
Pseudo-second-ordre	q (cal.)	18.30	41.74
	q (exp.)	17.81	41.01
	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.00612	0.0227
	R	0.998	0.999
Diffusion intraparticulaire	q (cal.)	45.33	64.09
	q (exp.)	17.81	41.01
	$k_{int}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	1.017	2.005
	R	0.808	0.797

## Chapitre3 : Résultats et discussion

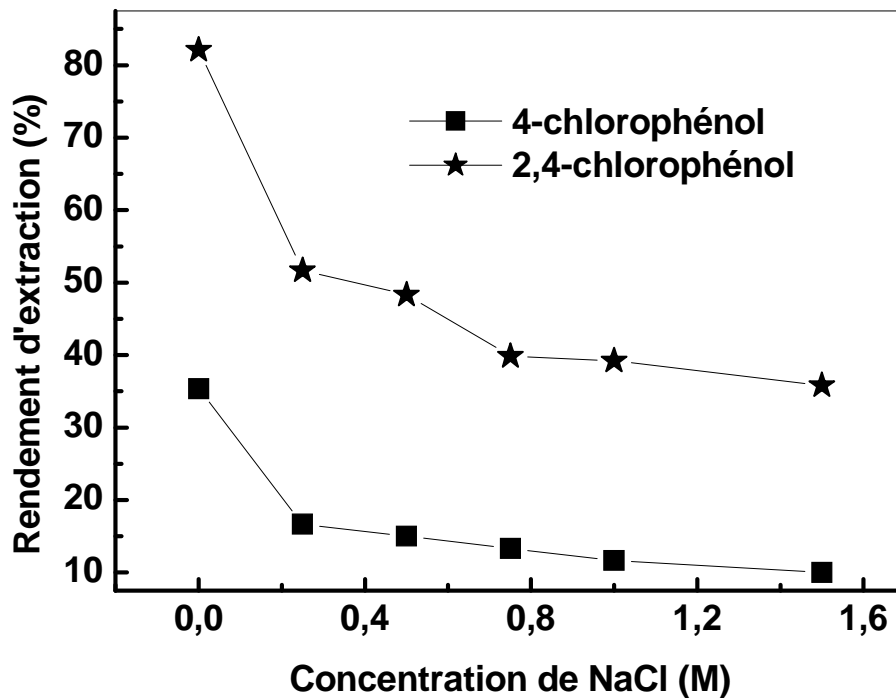
---

De ces trois figures 22, 23,24 on remarque clairement que nos données expérimentales coïncident plus avec les données théoriques que prévoit le modèle cinétique du pseudo second ordre (tableau 9). La capacité de rétention calculés ( $q_e = 18,30$  mg/g pour le 4-chlorophénol et  $q_e = 41,74$  pour le 2-4-dcp) est très proches à celle déterminée expérimentalement ( $q_e = 17,81$ mg/g pour le 4.cp et  $q_e = 41,01$  pour le 2-4-dichlorophénol) et le coefficient de corrélation (R) est satisfaisant ( $R = 0,999$ ) (tableau 9). Ce résultat montre que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI dans les conditions opératoires adoptées.

La figure 24, montre le tracé de diffusion intra-particule. Le tracé n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux ( $R=0,808$  pour le 4-chlorophénol et  $R=0,797$  pour le 2-4-dichlorophénol).

### 5.) Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Le but de cette partie est de voir l'influence de la force ionique, de la phase aqueuse, par ajout du sel NaCl à différentes quantités, sur la sorption des chlorophénols (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) de concentration (50 ppm et 50 ml) . Les résultats obtenus sont schématisés dans les figures 25 suivantes :



**Figure25 :** Effet de la force ionique sur le rendement de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, V<sub>sol</sub> = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

- La formule de K<sub>d</sub> c'est [47].;  $K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e m}$

La figure 14, montre que lorsque la quantité augmente de 0,25 g à 1,5 g, le rendement de sorption diminue de 34,33% à 10% pour le 4-chlorophénol et de 82,09% à 35,81% pour le 2-4-dichlorophénol. La diminution du rendement de sorption à des quantités entre [0,25 g et 1,5 g] de NaCl peut être expliquée par une augmentation de la force ionique de la phase aqueuse ce qui pousse les chlorophénols (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) à ne plus s'adsorber sur l'adsorbant.

### 6.) Effet de la température

La recherche de l'effet du chauffage sur le processus de la sorption est une étude importante pour minimiser l'utilisation d'énergie en essayant d'avoir la meilleure efficacité. Cette étude est

## Chapitre3 : Résultats et discussion

réalisée en effectuant des sorptions aux températures 25, 37, 53,63, 76 °C dans un bain marie et sur un agitateur magnétique et thermomètre. L'étude de l'effet de température (tableau 10) a permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de la sorption tels que l'enthalpie ( $\Delta H$ ), l'entropie ( $\Delta S$ ) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs,  $\Delta G$ ).

**Tableau 10:** Les données thermodynamiques de sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI

R= 0.98	$\Delta H$ , (kJ/mol)	$\Delta S$ , (J/mol.K)	$\Delta G$ (kJ/mol)				
			291 K	310 K	326 K	336 K	349 K
4- Chlorophénol	- 6.980	- 28.569	-1.33	-1.88	-2.33	-2.62	-2.99
R= 0.99	$\Delta H$ , (kJ/mol)	$\Delta S$ , (J/mol.K)	$\Delta G$ (kJ/mol)				
			291K	310K	326K	336K	349 K
2-4- Chlorophénol	-2.737	-3.33	-0.97	-1.03	-1.08	-1.12	-1.16

Ces paramètres thermodynamiques sont calculés par la méthode des pentes en utilisant les équations suivantes:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}(a)$$

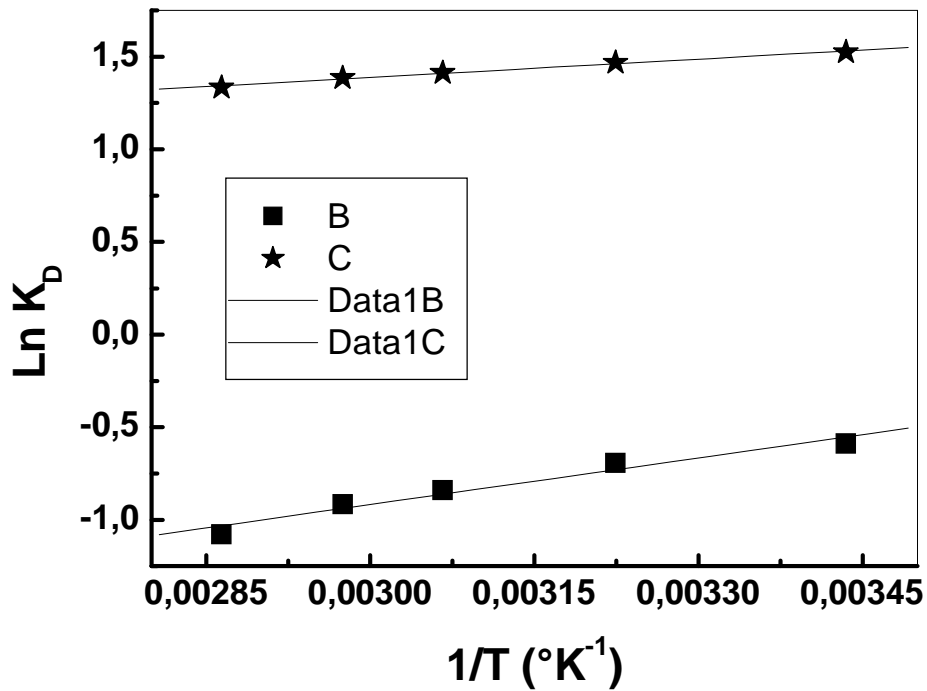
$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (b)$$

De ces deux , on tire l'équation (c) suivante :

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (c)$$

Ou K est la constante de l'équilibre de la sorption, T est la température exprimée en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits (8,314 j/mol.K). La courbe qui donne les variations sur le logarithme népérien de K en fonction de 1/T est donnée dans la figure 26.



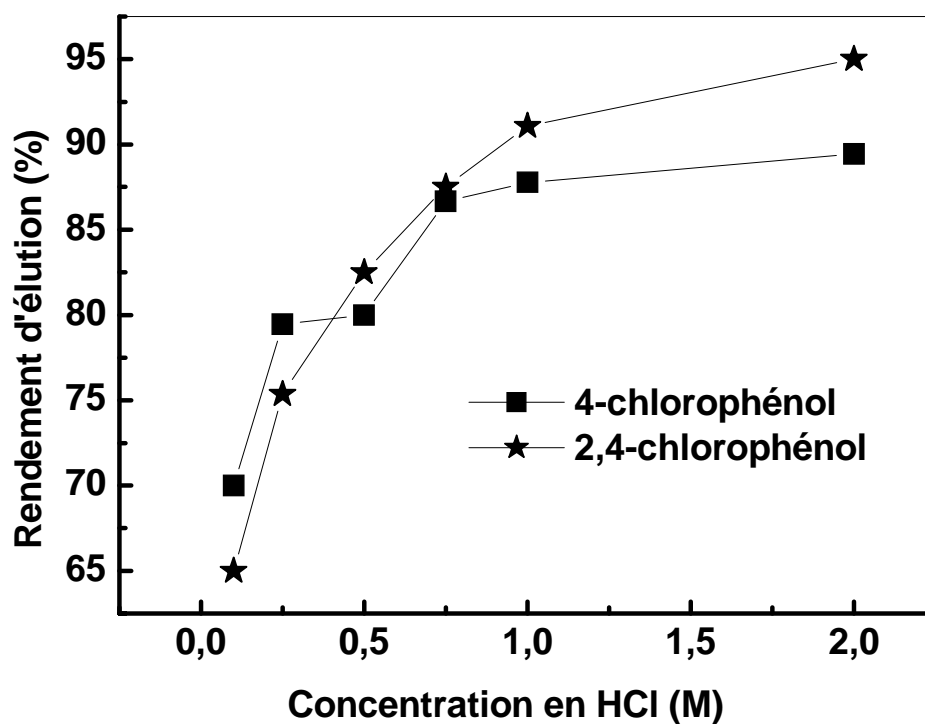
**Figure 26:** Evolution de  $\ln K_d$  sur  $1/T$  de la sorption des chlorophénols par CHIT/ALG-PEI ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{\text{sol}} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

Du tableau 8, on remarque que:

- ❖ La valeur négative de  $\Delta H$  confirme le caractère exothermique déjà supposé pour le processus de sorption,
- ❖ Les valeurs positive de  $\Delta G$  montrent le caractère non spontané de la sorption.
- ❖ La valeur négative de  $\Delta S$  montre que l'avancement de la sorption est accompagné par une diminution dans l'entropie du milieu.

### 7.) Etude de l'éluion de CHIT/ALG-PEI par l'acide HCl

L'étude de la désorption des chlorophénols (2-4-chlorophénol et 4-chlorophénol) retenus sur la adsorbant de le biomatériaux a partir de chitosane et alginate est réalisée par l'acide HCl comme éluant. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 27.



**Figure 27 :** Effet de la concentration de HCl sur le rendement d'éluion de CHIT/ALG-PEI via les chlorophénols ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

La figure 27, montre qu'une solution de HCl 1,0 M est suffisante pour l'éluion de plus de 87,77% pour le 4-chlorophénol et 91,07% pour le 2-4-chlorophénol retenu sur l'adsorbant CHIT/ALG-PEI.





Conclusion

Générale

## Chapitre 3 : Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur la sorption des chlorophénols (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) par un biomatériau CHIT/ALG-PEI. Les résultats de ce travail sont résumés comme suit:

- L'étude cinétique, montre que le rendement d'adsorption et la capacité de sorption des chlorophénols (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) sur le biomatériau augmentent rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes seulement. On a trouvé aussi que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire le processus de sorption des chlorophénols.
  
- Le pH optimale pour la sorption des chlorophénols sur le biomatériau CHIT/ALG-PEI est coïncide entre 4.0 et 6.0, respectivement. L'efficacité de sorption est faible en milieu acide. Au de la de pH, le rendement de sorption diminue, qui est probablement du à la présence du point isoélectrique dans cette gamme du pH.
  
- la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en chlorophénol jusqu'à un maximum égal à 121,33 mg/g pour le 4-chlorophénol et 249,69 pour le 2-4-dichlorophénol à une concentration initiale de 1000 ppm. Cette capacité de rétention est très importante ce qui montre que notre matériau présente une grande affinité envers les chlorophénols. L'application des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich montre une meilleure compatibilité avec le modèle de Langmuir.
  
- L'augmentation de la force ionique de la solution, par l'ajout du NaCl, présente un effet négatif sur la sorption des chlorophénols par le matériau CHIT/ALG-PEI.

## Chapitre 3 : Conclusion générale

---

➤ Le rendement et la capacité de sorption diminuent avec l'augmentation de la température de la solution de 25 à 76 °C. Les calculs réalisés montre que l'enthalpie du processus est négative (processus exothermique), que l'entropie du milieu diminue et que l'enthalpie libre est négative et diminue avec l'augmentation de la température indiquant ainsi que le processus de sorption des chlorophénols (2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol) par le biomatériau est spontané.



Références

Bibliographiques

## Références Bibliographiques

---

- [1] Carmen MANOLE CREANGĂ, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Génie des Procédés et de l'Environnement, École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés, Thèse, (2007).
- [2] Azzouz Aines, Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants, Chimie Industrielle, Université Des Sciences Et De La Technologie D'Oran Mohamed BOUDIAF, (Algerie), Mémoire de magister, (2011).
- [3] Xiaomei Wang, Hebing Li, Jianhan Huang, Adsorption of p-chlorophenol on three amino-modified hyper-cross-linked resins, *J. Colloid Interface Sci.*, S0021-9797(17)30711-7, 2017.
- [4] Krzysztof Kusmirek, The removal of chlorophenols from aqueous solutions using activated carbon adsorption integrated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, *Crossmark*, 10.1007/s11144-016-1039-0, 2016.
- [5] Omar Abderrahim, Nacer Ferrah, Mohamed Amine Didi & Didier Villemin, A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on Polystyrene resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 10.1007/s10967-011-1243-3, 2011.
- [6] Shaogang Liu, Jue Wang, Wanting Huang, Xuecai Tan, Huiyu Dong, Bernard A. Goodman, Hanchun Du, Fuhou Lei, Kaisheng Diao, *CHEM* 22221, S0045-6535(18)31803-4, 2018.
- [7] Badaoui Fouzia, Comportement Rhéologique de solutions de biopolymères Application au chitosane, au poly (vinyle alcool) et à leurs mélanges, Université M'Hamed Bougarra – Boumerdes, Mémoire de magister, (2011-2012).
- [8] Belahmadi Mohamed Seddik Oussama, Etude de la biodegradation du 2,4-dichlorophénol par les microbiotes des effluents d'entrée et de sortie de la station d'épuration des eaux usées d'Ibn Ziad, Université Mentouri Constantine, Mémoire de magister, (2009-2010).
- [9] Daffri Amel, Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine, Université Mentouri Constantine, Mémoire de magister, (2008).
- [10] Soror Wahiba, Traitement des eaux usées urbaines par boues activées au niveau de la ville de Bourdj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA, Université Mohamed El Bachir Ibrahim, Mémoire de magister, (2012).
- [11] Guergour Saida, Élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton, Université Ferhat Abbas-Setif-1, Mémoire de magister, (2014).
- [12] Boutebba Faouzia, Propriétés structurales et relation structure-activité des Chlorophénols, Université Badji Mokhtar, Mémoire de magister, (2009).
- [13] Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol. Supplément. Version préliminaire, 31 juillet (1986).
- [14] Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for pentachlorophenol. Version préliminaire, 19 mars (1986).

## Références Bibliographiques

---

- [15] Houria Messrouk, Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région de Ouargla: Cas des composés phénoliques, Université Kasdi Merbah Ouargla, Mémoire de magister ,(2011).
- [16] Sithole, B.B. et Williams, D.T. Halogenated phenols in water at forty Canadian potable water treatment facilities . J. Assoc. Off. Anal. Chem., 69(5): 807 (1986).
- [17] McDonald, R.A. Water treatment technology review - control of chemical contaminants . Rapport mandaté par Santé et Bien-être social Canada, M.R.2, McDonald and Associates, Regina (1985).
- [18] Contreras Iglesias S., (2002).Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. Thèse de Doctorat. Université de Barcelone (Espagne).
- [19]. Puhatica J.A & Jarvine K., (1992).Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents.Water Resources,26:765-770.
- [20] Ziagova M. & Liakopoulo-Kyriakides M., (2007).Kinetics of 2,-dichlorophenol and 4-Cl-m-creol degradation by Pseudomonas sp. Culture in the presence of glucose.Chemosphere,68 (5),921-927.
- [21]Hazardous Substances Data Bank (HSDB), (1994) National library of Medicine National Toxicology Information Program Bethesda,MD (USA).
- [22]Czaplicka M &Kaczmarczyk B (2006) Infrared study of chlorophenols and products oftheir photodegradation.Talanta 70: 940-949.
- [23]Sa'ib J. Khouri1\*, Volker Buss2, Interaction of cationic cyanine dye with algal alginates: evidence for a polymer bound dye dimer, Journal of Biophysical Chemistry, 380-385, (2011)
- [24] Hammache Yasmina, Synthèse et Caractérisation d'un Composite à base de Zéolithe-Alginate.Application dans la Récupération des Ions Uranyles à partir des Effluents Aqueux, Université De M'Hamed Bougara De Boumerdes, Mémoire de magister (2016).
- [25] Bouderga Meryem, Adsorption Du Vert Malachite Par Des Composites «Alginate/Bentonite », Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Mémoire de magister (2015).
- [26] Vincent Pralluault, Nouveaux traitements de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables, L'Université De Bordeaux,Thèse, (2010).
- [27] J.-L. Mession, Influence de l'état protéique sur la dynamique de séparation de phase et de gélification dans un système ternaire aqueux à base de protéines de pois et d'alginate, Université de Bourgogne – Agrosup Dijon,Thèse, (2012).
- [28] Hamimed Fatiha, Élaboration De Billes à Base D'Alginate. Étude Rhéologique ET de Comportement, Université M'Hamed Bougarra – Boumerdes,Thèse, (2016).
- [29] Mokrani Nadir, Preparation Et Etude Du Comportement De Membranes Biopolymeres Alginate De Sodium/Chitosane, Université M'Hamed Bougarra – Boumerdes, Mémoire de magister,(2013).

## Références Bibliographiques

---

- [30] Yahiaoui Yasmina, Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphtalène se trouvant en solution aqueuse diluée, Université A. Mira-Bejaia, Mémoire de magister, (2017).
- [31] Sana Frindy, Développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes par modification de polymères issus de la biomasse, Université Cadi Ayyad, Thèse, (2017).
- [32] Ararem Faiza, Synthèse et caractérisation de Biopolymères Application au piégeage de colorants, Université D'Oran EL-Sénia, Mémoire de magister, (2010-2011).
- [33] Bousalem Nadjat, Synthèse Verte, Caractérisation Et Active Antiba Cterienne De Films Composites Alginate – Nanoparticules D'Argent-Chitosane, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, Thèse, (2017).
- [34] Lulu Zhao, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, Sciences pour l'Environnement / Eau, sol, environnement, Université de Limoges, Thèse, (2016).
- [35] Naziha Ladjal, Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés Organiques, Université de M'sila, (Algerie), Mémoire de magister, (2013).
- [36] Messemeche Faiza, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Master en Chimie fondamentale et appliquée, Université Med Khider Biskra, (Algerie), Mémoire de magister, (2014).
- [37] Guesmia Souad, L'adsorption Des Colorants (Bleu De Methylene Et Chrome III) Sur La Bentonite, Master en : Génie des Procédés, Université Mohamed Khider – Biskra, (Algerie), Mémoire de magister, (2015).
- [38] Guesmia Cherifa Yasmine, Etude De La Cinétique De L'adsorption Du Vert De Malachite Sur Un Adsorbant A Base De Grains De Citrouille, Université Badji Mokhtar-Annaba, (Algerie), Mémoire de magister, (2017).
- [39] Arezoug Mahfoud & Mr. Ait-Ouali Idir, Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrigue, la tétracycline et le paracétamol, Université A. Mira-Bejaia, Mémoire de magister, (2015).
- [40] Nora Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, Mémoire de magister, (2012-2013).
- [41] Ala Abdessemed, Etude De L'Elimination De L'Ethyle Violet Par Adsorption Sur La Kaolinite Et Le Charbon Actif Et Par Des Methods Photochimiques En Milieu Aqueux, Université Mentouri-Constantine, Mémoire de magister, (2009).
- [42] Nacer Ferrah, Comparative study of mercury(II) species removal onto naked and modified magnetic chitosan flakes coated ethylenediaminetetraacetic-disodium: kinetic and

## Références Bibliographiques

---

thermodynamic modeling, (2018) Environ Sci pollut Res 25: 24923. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2553-6>

[43] Y. Tang, L. Che, X. We, Q. Ya, T. Li, Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemna perpusilla* Torr, *J. Hazard. Mater.* 244– 245 (2013) 603– 612.

[44] Y. Tan, M. Chen, Y. Hao, High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particles, *Chem. Eng. J.* 191 (2012) 104– 111.

[45] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe, *K. Sven. Vetensk. Akad. Handl.* 24 (1898) 1–39.

[46] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.

[47] F. Gode, E. Pehlivan, A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater B* 100 (2003) 231–243.



## Résumé :

Dans cette étude, nous sommes proposé d'appliquer le procédé de sorption à deux chlorophénols 2-4-dichlorophénol et 4-chlorophénol sur des biomatériaux naturels (chitosane et alginate).

Différents modèles de cinétiques (pseudo-premier et second-ordres) et isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont appliqués pour l'évaluation de la capacité des biomatériaux étudiés à adsorber les chlorophénols.

Nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption est de second ordre. Les isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir, les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que le processus de sorption est exothermique et spontanée.

**Mots clés :** chlorophénols, sorption, chitosane, alginate, étude cinétique, étude thermodynamique

## Abstract :

In this study, we are proposed to apply the process of sorption for two chlorophenols 2-4-dichlorophenol and 4-chlorophenol onto natural biomaterials: chitosan and alginate.

Different models of kinetics (pseudo-first and second-order) and adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) are applied for the evaluation of the capacity of the biomaterials studied to adsorb chlorophenols.

We can conclude that adsorption kinetics are of second order. The isotherms are well described by the Langmuir model, the thermodynamic parameters obtained indicate that the sorption process was exothermic and spontaneous.

**keywords :** chlorophénols, sorption, chitosan, alginate, kinetic study, thermodynamic study

## المخلص

هذا العمل محاولة لدراسة استخلاص مواد الكلوروفينول بتقنية استخلاص سائل-صلب على مواد طبيعية من الكنتوزان و الالجنات. تحديد الشروط المثلى لعملية الاستخلاص تمت تجريبيا عن طريق دراسة تأثير العوامل مستوي الحموضة، زمن المزج، تركيز المعدن، القوة الأيونية ودرجة الحرارة. وصفت حركية الاستخلاص بشكل جيد من قبل حركية من الدرجة الشبه ثنائية كذلك بينت الدراسة الديناميكا الحرارية أن عملية الاستخلاص ماص للحرارة وعفوي.

**الكلمات المفتاحية :** استخراج سائل-صلب، الكنتوزان و الالجنات ، نموذج الحركية، نموذج الانتشار، العوامل الحرارية