

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

**ELIMINATION DU CHLOROPHÉNOL PAR
ADSORPTION SUR DES MATÉRIAUX ISSUS DES
FRUITS DE *Ceratonia siliqua* L. (LES CAROUBES).**

**Présenté par : M^{elle} Belhadj Zineb
M^{elle} Addou Amal**

Soutenue le 19 Juin 2017 devant le jury composé de :

Président	M ^{me} KAID SLIMANE Nacéra	Professeur U.A. B. B. Tlemcen
Examineur	M ^r BENGUELLA Belkacem	Professeur U.A. B. B. Tlemcen
Rapporteur	M ^{me} MERGHACHE Salima	Professeur U.A. B. B. Tlemcen

ANNEE UNIVERSITERE 2016-2017

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) du Département de chimie de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mme **Mokhtari Malika**, professeur à l'Université de Tlemcen.*

Tous d'abord on tient à remercier le bon dieu pour nous avoir donné le courage, la force, la volonté et de la patience pour réaliser ce travail et de nous avoir éclairci le chemin tous au long de notre vie.

*Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **KAID SLIMANE Nacéra**, Professeur à l'Université de Tlemcen, de nous avoir fait un grand honneur en acceptant de juger et présider ce travail.*

*On adresse nos sincère remerciement à Monsieur **BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'Université de nous avoir accepté d'examiner ce travail.*

*On tient à exprimer toute notre reconnaissance à notre encadreur Madame **MERIAH Salima**, on la remercie de nous avoir encadrées et conseillées pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail.*

Nous remercier vivement :

- *Madame **KERZABI Yasmine** doctorante de sa disponibilité, son orientation de son aide et ses conseils.*
- *Mr **BOUZIANE MOHAMED** technicien de laboratoire (LCIE) de sa patience durant notre travail.*

En fin nous tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire chimie inorganique et environnement (LCIE) qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe et pour la bonne humeur et les moments passé ensemble.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents.

Ma mère pour m'avoir mis au monde et pour m'avoir accompagné tout le long de ma vie. Qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui à veille tout au long de ma vie à m'encourager.

Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici. J'espère toujours rester fidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises.

A mes aimables sœurs, et toute ma famille pour leurs encouragements.

*A mon cher binôme **Zineb** qui a partagé avec moi les moments difficiles de ce travail.*

A tous mes collègues rencontrés au cours de ces années passées et qui ont contribué à la bonne ambiance.

Toutes les personnes qui me connaissent

A tous mes professeurs de département de chimie.

Addou Amal

Dédicaces

A peine nous venons de terminer la rédaction du mémoire de fin de cycle de Master, je voudrais très vite le dédier avec une immense joie, un grand honneur et un cœur chaleureux :

A mes très chers parents ce que je suis aujourd'hui grâce à votre amour, à votre patience et vos innombrables sacrifices.

Surtout à ma très chère maman en signe de ma profonde et affectueuse reconnaissance ; pour son amour sans mesure, pour tous les sacrifices, les soutiens, les tolérances et les encouragements qu'elle a bien voulu consentir pour moi. Tous les mots restent faibles pour exprimer mes sentiments envers elle.

A mes adorables sœurs et mes chers frères pour leurs encouragements

A tous les membres de ma famille

A tous ceux qui me sont chers

*Un sincère est grand remerciements pour mon cher binôme **Amal** celui qui m'a supporté durant cette année et chez qui j'ai trouvé l'entente dont j'avais besoins.*

A tous mes enseignants du département de chimie.

A tous mes amies qui j'ai passé avec eux des bons moments durant ces 5 ans

Belhadj Zineb

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre du tableau	Page
Chapitre I : Synthèse bibliographique		
I.1	Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	8
I.2	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	14
Chapitre II : Matériels et méthodes		
II.1	Les produits et matériel utilisés	19
II.2	Propriétés physico-chimique du 2-chlorophénol	23
Chapitre III : Résultats et discussion		
III.1	Les pourcentages des différentes fractions issues du tamisage de la caroube brute	27
III.2	Rendements en marc d'extraction des caroubes brute et carbonisée	28
III.3	Rendement de carbonisation de la caroube	28
III.4	Les taux d'humidité et de cendre de la caroube brute	29
III.5	pH et masse volumique des caroubes brute et carbonisée et du charbon actif	29
III.6	Principales bandes des spectres IR de la caroube brute, la caroube carbonisée et du charbon actif	32
III.7	Conditions opératoires du processus d'adsorption du CP sur les trois adsorbants	34
III.8	Valeurs des paramètres des modèles d'adsorption du 2-chlorophénol sur la (CB), (CC) et le (CA) à 10, 20 et 30 ou 50°C	50
III.9	les coefficients de la cinétique du pseudo premier ordre	55
III.10	paramètres de la cinétique du pseudo-premier ordre et leur coefficient de corrélation	59
III.11	Les grandeurs thermodynamiques	61

LISTE DES FIGURES

N°	Titre de la figure	Page
Chapitre I : synthèse bibliographique		
I.1	Schéma montrant la structure chimique moléculaire du 2-chlorophénol	6
1.2	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	9
1.3	Allures des courbes des différents types d'isotherme	10
1.4	Représentation schématique des différents types de pores	12
1.5	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	13
1.6	L'arbre du caroubier	15
I.7	Le fruit du caroubier	16
Chapitre II : matériels et méthodes		
II.1	Protocole de préparation de l'adsorbant	20
II.2	Caroube carbonisée	21
II.3	Les étapes d'extraction par macération de la caroube	21
II.4	Schéma d'un appareil de Soxhlet	22
II.5	Spectrophotomètre infrarouge	23
Chapitre III : Résultats et discussion		
III.1	Spectre infrarouge de la caroube brute (avant l'extraction)	30
III.2	Spectre infrarouge de la caroube brute (après l'extraction)	30
III.3	Spectre infrarouge de la caroube brute (après adsorption)	30
III.4	Spectre infrarouge de la caroube carbonisée (avant soxhlet)	31
III.5	Spectre infrarouge de la caroube carbonisée (après soxhlet)	31
III.6	Spectre infrarouge de la caroube carbonisée (après adsorption)	31
III.7	Spectre infrarouge du charbon actif (avant adsorption)	31
III.8	Spectre infrarouge du charbon actif (après adsorption)	32
III.9	Diagramme de diffraction des rayons X de la caroube brute	33

LISTE DES FIGURES

N°	Titre de la figure	Page
III.10	Courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol	34
III.11	Effet de la granulométrie sur l'adsorption du CP sur la caroube brute (CB)	35
III.12	Effet du temps de contact sur l'adsorption du CP.	36
III.13	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du CP	36
III.14	Effet du pH sur l'adsorption du CP	37
III.15	Effet de la température sur l'adsorption du CP	37
III.16	Effet de la masse sur l'adsorption du CP	38
III.17	La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 5 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables	39
III.18	La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 10 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables	40
III.19	La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 20 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables	41
III.20	La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 40 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables	42
III.21	La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 60 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables	43
III.22	La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 80 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables	44
III.23	Isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur la CB à 10 ,20 et 30 °C	45
III.24	Isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur la CC à 10 ,20 et 30 °C	45
III.25	Isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur le CA à 10 ,20 et 50 °C	46

LISTE DES FIGURES

N°	Titre de la figure	page
III.26	Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20 et 30°C	47
III.27	Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20 et 30°C	47
III.28	Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption de 2-chlorophénol sur CA à 10, 20 et 50°C	47
III.29	Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20 et 30°C	48
III.30	Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20 et 30°C	48
III.31	Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20 et 50°C	48
III.32	Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20 et 30°C.	49
III.33	Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20 et 30°C	49
III.34	Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20 et 50°C	49
III.35	Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20,30°C	52
III.36	Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20,30°C	53
III.37	Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20,50°C	54
III.38	Modèle cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20,30°C	56

LISTE DES FIGURES

N°	TITRE DE LA FIGURE	Page
III.39	Modèle cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20,30°C	57
III.40	Modèle cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20,50°C	58

LISTE DES ABREVIATIONS

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

C :	Concentration de polluant (ppm) ;
C :	Taux de cendres (%) ;
CA :	Charbon actif ;
CB :	Caroube brute ;
CC :	Caroube carbonisée ;
Ce :	Concentration à l'équilibre (mg/l) ;
DRX :	Diffraction des Rayons X ;
H :	Taux d'humidité (%) ;
IRTF :	Infrarouge à Transformée de Fourier ;
K₁ :	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 (mn ⁻¹) ;
K₂ :	Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre (g/mg.h) ;
K_F, n :	Constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et l'adsorbant ;
m₀ :	Masse initiale de l'adsorbant (g) ;
m₁ :	Masse d'adsorbant après séchage (g) ;
Qe :	Quantité adsorbée en équilibre (mg/g) ;
Qmax :	Quantité maximale adsorbée en équilibre (mg/g)
R :	Rendement d'extraction
R :	Constante universelle des gaz parfaits (8,314 j/mol .K) ;
UV :	Spectrophotométrie ultra-violet ;
ΔS° :	Variation de l'entropie (J/mol.K) ;
ΔH° :	Variation de l'enthalpie (kJ/mol) ;
ΔG° :	Variation de l'enthalpie libre de Gibbs (kJ/mol) ;
ρ :	La masse volumique apparente.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1-La pollution

I.1.1-Définition de la pollution4

I.1.2-Différents types de pollution4

I.1.2.1-Pollution de l'eau4

I.1.2.2-Pollution du sol4

I.1.2.3-Pollution de l'air4

I.1.3-Sources de la pollution4

I.1.4-Classification des pollutions5

I.1.4.1-Les différentes pollutions5

I.1.4.2-Classifications chimiques5

I.2-Les Chlorophénols5

I.2.1-Origine et utilisation5

I.2.2-Propriétés physico-chimiques5

I.2.3-Toxicologie6

I.3-Méthodes d'élimination des polluants (procédés physique)6

I.3.1-La coagulation-floculation6

I.3.2-Filtration membranaire6

1.4-L'adsorption7

I.4.1-Définition de l'adsorption7

I.4.2-Types d'adsorption7

I.4.2.1-Adsorption physique (physisorption)7

I.4.2.2-Adsorption chimique (chimisorption)7

I.4.3-Description du mécanisme d'adsorption8

I.4.4-Isothermes d'adsorption8

I.4.5-Classification des isothermes d'adsorption8

I.4.6-Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption	9
I.4.6.1-Modèle de Langmuir	9
I.4.6.2-Modèle de Freundlich	10
I.4.6.3-Modèle de Temkin	10
I.4.7-Cinétique d'adsorption	11
I.4.7.1-Cinétique d'adsorption pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	11
I.4.7.2-Cinétique d'adsorption pseudo seconde ordre	12
I.5-Les adsorbants	
I.5.1-Définition de l'adsorbant	12
I.5.2-Caractéristiques d'un adsorbant	12
I.5.2.1-Structure poreuse	12
I.5.2.2-La surface spécifique	13
I.5.3-Traitement de l'adsorbant	13
I.5.3.1-Traitement thermique	14
I.5.3.1.1-Carbonisation	14
I.5.3.2.1-Activation thermique (activation physique)	14
I.5.3.2-Traitement chimique	14
I.5.4-Principaux types d'adsorbants	14
I.5.5-Autres types adsorbants	15
I.5.5.1-Présentation de la plante étudiée	15
I.5.5.2-Composition chimique de la caroube	15
I.5.5.3-Intérêt et utilisations du caroubier	15
I.5.5.4-Les travaux d'adsorption effectués sur « <i>Cératonia siliqua L</i> »	17

Chapitre II : Partie expérimentale

II-Matériel et méthodes

II.1-Matériel utilisée	19
II.2-Méthodes	20
II.2.1-Préparation et traitement de l'adsorbant	20
II.2.1.1-Préparation de l'adsorbant	20
II.2.1.2-Carbonisation de l'adsorbant	21

II.2.1.3-Techniques extractives	21
a-Protocole d'extraction par macération	21
b-Protocole d'extraction par Soxhlet	22
II.2.2-Préparation des solutions	23
II.2. 3-Méthodes de caractérisation des adsorbants	23
II.2.3.1-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	23
II.2.3.2-Diffraction des rayons X	24
II.2.3.3-Taux d'humidité	24
II.2.3.4-Taux de cendres	24
II.2.3.5-Détermination de la masse volumique	24
II.2.3.6-Mesure du pH	25
II.2.4-Méthode analytique de détection du 2- chlorophénol.....	25
II.2.5-Mode opératoire de l'adsorption	25

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1-Traitements de l'adsorbant	27
III.1.1-Analyse granulométrique	27
III.1.2-Extraction de la caroube.....	28
III.1.3-La carbonisation de la caroube	28
III.2-Characterisation des adsorbants	29
III.2.1-Taux d'humidité et de cendre	29
III.2.2-pH et la masse volumique apparente	29
III.3-Analyses structurales	30
III.3.1-Analyse structurale par spectroscopie IRTF	30
III.3.2-Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	33
III.4-Etude de l'élimination du polluant le 2-chlorophénol (2-CP)	33
III.4.1-Etablissement de la courbe d'étalonnage	33
III.5-Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption	34
III.5. 1-Effet de la granulométrie	35
III.5. 2-Effet du temps de contact	35
III.5. 3-Effet de la vitesse d'agitation	36
III.5. 4-Effet du pH	37

III.5. 5-Effet de la température	37
III.5. 6-Effet de la masse d'adsorbant	38
III.6-Etude de la cinétique de rétention	39
III.7-Etude des isothermes d'adsorption.....	45
III.8-Modélisation des isothermes d'adsorption.....	46
III.8.1-Isotherme de Langmuir	46
III.8.2-Isotherme de Freundlich.....	48
III.8.3-Isotherme de Temkin	49
III.9-Modélisation des cinétiques d'adsorption	51
III.10-Les grandeurs thermodynamiques	60
<u>Conclusion générale</u>	63
<u>Références bibliographiques</u>	66

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La croissance alarmante de la pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou non : pesticides, détergents, métaux lourds et d'autres substances toxiques, représente un risque potentiel pour la nature et cause de sérieux problèmes à l'humanité.

Les sources de pollution sont nombreux et le nombre de contaminants organique ou inorganique, répertoriés ne cesse d'augmenter. Parmi les différents polluants d'écosystème, figure les phénols, surtout les chlorés.

Les chlorophénols communément présents dans l'environnement. C'est en particulier le cas du 2-chlorophénol, polluant chlorophénolique est considérés comme des polluants prioritaire et inclus depuis fort longtemps dans la liste des polluants majeurs par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis (UN-EPA) et par l'Union Européenne (UE) à cause de leur toxicité dans l'environnement.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des chlorophénols. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que les caroubes.

Actuellement, il est connu que les caroubes sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable.

L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échange cationique et une large disponibilité dans la nature.

Dans ce travail, notre étude est orientée vers l'utilisation d'un type de matériaux naturels qui sont les caroubes au niveau. du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement dans le domaine d'adsorption du 2-chlorophénol.

Ce travail est entamé par cette introduction qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Notre travail comporte trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est une synthèse bibliographique dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions nécessaires concernant la pollution, l'adsorption, les caroubes et le 2-chlorophénol.

- ✚ Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés et la méthodologie expérimentale, ainsi que la présentation des différents traitements appliqués, les techniques de caractérisation et la méthodologie d'adsorption du 2-chlorophénol sur les deux adsorbants (caroubes brute et carbonisée), en effectuant aussi une étude comparative avec le charbon actif. Plusieurs effets seront étudiés pour optimiser le procédé d'adsorption.

- ✚ Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, nous achevons cette étude par une conclusion qui marquera les grandes lignes de nos résultats.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1-La pollution

I.1.1-Définition de la pollution

Comme définition de la pollution, celle proposée par le Conseil sur la qualité de l'environnement de la Maison Blanche en 1965, telle qu'elle est citée par Ramade en 1998 : « La pollution est une modification défavorable du milieu naturel, qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques [1].

I.1.2-Différents types de la pollution

I.1.2.1-Pollution de l'eau :

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [2].

I.1.2.2-Pollution du sol :

Elle résulte de nombreuses causes, retombées de polluants atmosphériques, d'origine agricole (engrais, pesticides) ou par des apports de produits industriels (métaux lourds) [3].

I.1.2.3-Pollution de l'air :

La pollution de l'air est une élévation de la concentration de composants secondaires dans l'atmosphère. Ils peuvent être d'origine naturelle ou liés aux activités humaines [4].

I.1.3-Sources de la pollution

Les principales sources de pollution actuellement sont:

- a- La production de l'énergie :** elle fait appel aux combustibles fossiles, l'énergie nucléaire et la pollution thermique.
- b- Les activités de l'industrie chimique :** l'industrie chimique peut rejeter, notamment dans l'air et dans les eaux, des quantités plus ou moins importantes de produits les plus divers.

- c- Les activités agricoles :** les engrais et les pesticides sont massivement utilisés à l'heure actuelle en vue d'augmenter et intensifier les rendements agricoles [5].

I.1.4-Classification des pollutions

I.1.4.1-Les différentes pollutions

Les pollutions sont classiquement réparties en trois classes : les pollutions physiques, chimiques et biologiques. Dans cette étude, seuls les polluants chimiques seront examinés.

I.1.4.2-Classifications chimiques

Les polluants chimiques peuvent être classés en deux grandes catégories :

- a. Les polluants inorganiques (les éléments métalliques et non métalliques).
- b. Les polluants organiques (incluant les polluants organiques persistant) [6].

Parmi les polluants les plus étudiés et que nous avons utilisés pour la réalisation de notre travail, les chlorophénols.

I.2- Les chlorophénols

I.2.1-Origine et utilisation

Les chlorophénols (CPs) sont utilisés dans plusieurs filières comme agent de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectant. Ils sont utilisés comme herbicides, fongicides et insecticides. Cependant les chlorophénols ne sont pas produits seulement par l'activité humaine, mais ils sont aussi formés naturellement, par exemple, durant la décomposition des feuilles ou du bois [7, 8, 9].

I.2.2-Propriétés physico-chimiques

Les chlorophénols sont une famille de composés organiques formés d'un cycle benzène autour duquel se trouve un groupement OH et un nombre d'atomes de chlore variant entre un et cinq [10].

Il y a cinq types de base des CPs : monochlorophénols, dichlorophénols, trichlorophénols, tétrachlorophénols, et pentachlorophénol [11].

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 [12].

Parmi les CPs, le 2-chlorophénol, est une molécule phénolique à un atome de chlore (Figure I.1) [13].

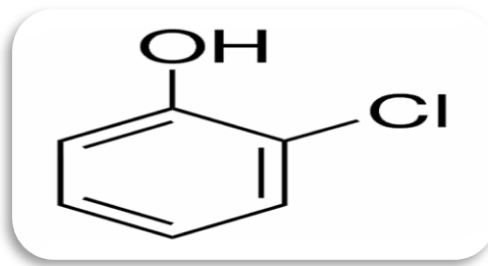


Figure I.1 : Schéma montrant la structure chimique moléculaire du 2-chlorophénol [14].

I.2.3-Toxicologie

La toxicité des chlorophénols dépend du degré de chloration et de la position de l'atome de chlore, donc elle diminue avec le nombre de chlore substituant [11].

I.3- Méthodes d'élimination des polluants (Procédés physiques)

I.3.1-La coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer les matières en suspension (colloïdales ou particulaires) d'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent **Al (III)** ou **Fe (III)** qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floes [15].

I.3.2-La filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau [16].

I.4-L'adsorption

I.4.1- Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [17].

I.4.2- Types d'adsorption

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

I.4.2.1-Adsorption physique: physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles de l'ordre de 2 à 6 k.cal.mol⁻¹. Il n'y a pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules voisines [18].

I.4.2.2. Adsorption chimique : chimisorption

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [19].

I.4.2.3. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau I.1 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [20].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	supérieur à 10 Kcal/mol
Liaison	Physique : Van der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

I.4.3- Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes (**figure I.2**):

- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant ;
- **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores [21].

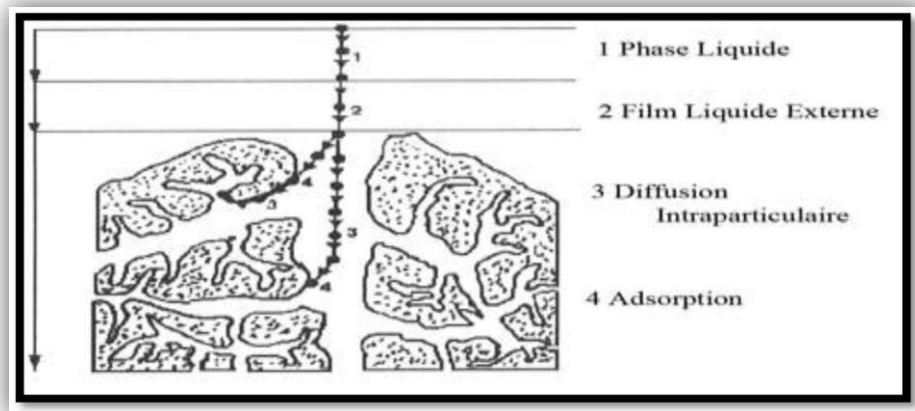


Figure I.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [21].

I.4.4- Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [22].

I.4.5. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue isothermes nommées [23]:

- ✓ **Type 1** : S (Sigmoide) ;
- ✓ **Type 2** : L (Langmuir) ;
- ✓ **Type 3** : H (Hautes affinités) ;
- ✓ **Type 4** : C (partitions Constantes).

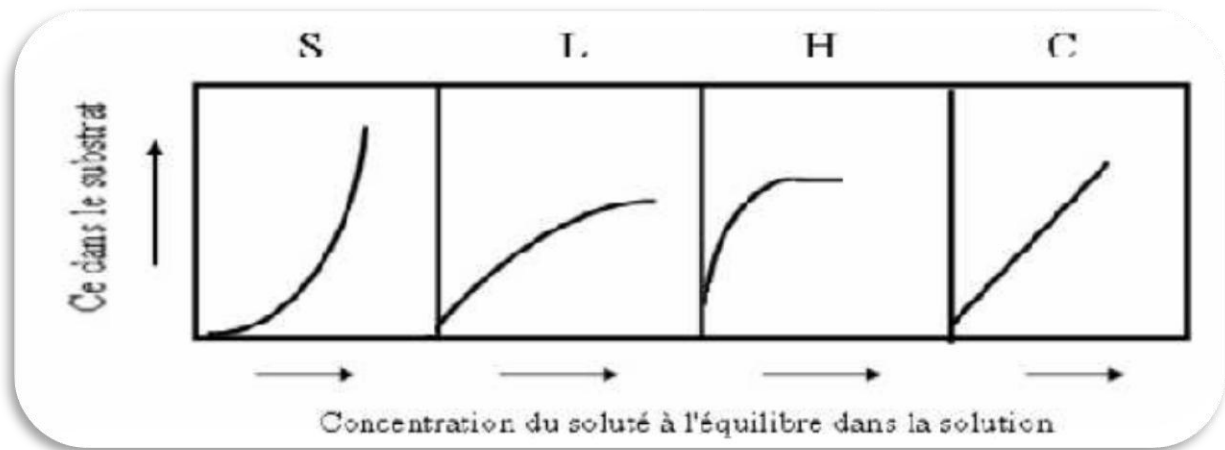


Figure I.3: Allures des courbes des différents types d'isotherme.

I.4.6. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour interpréter ces différents types d'isothermes, les équations résultantes pouvant être utilisées pour prédire les quantités adsorbées à partir d'un minimum d'expérimentations [24].

I.4.6.1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles d'isothermes les plus connus. C'est un modèle d'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes (**Langmuir ,1918**).

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit [25] :

$$q_e = (b * q_{\max} \cdot C_e) / (1 + b * C_e) \quad (\text{I-1})$$

Avec: q_e : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg /g) ;

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/ l) ;

q_{\max} : la capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg /g) ;

b : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (l/ mg).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir, deux versions de linéarisation peuvent être envisagées. La première version linéaire de l'équation de Langmuir :

$$C_e / q_e = C_e / q_{\max} + 1 / (q_{\max} * b) \quad (\text{I-2})$$

La deuxième version linéaire de l'équation de Langmuir devient :

$$1 / q_e = (1 / (q_{\max} * b)) (1 / C_e) + (1 / q_{\max}) \quad (\text{I-3})$$

I.4.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique dérivée pour modeler l'adsorption multicouche et pour l'adsorption sur les surfaces hétérogènes.

L'équation de Freundlich s'écrit comme suit [26] :

$$q_e = x / m = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{I-4})$$

Avec :

q_e : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg / g) ;

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg / l) ;

K_F et $1/n$: les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La forme linéaire de la relation de Freundlich s'écrit comme suit [27] :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + (1/n) * \text{Ln } C_e \quad (\text{I-5})$$

I.4.6.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte des interactions d'adsorbant-adsorbat. Le modèle est donné comme suit [28] :

$$q_e / q_{\max} = (RT / \Delta Q) * \text{Ln } (K_T * C_e) \quad (\text{I-6})$$

Avec :

$$\mathbf{R} = 8,314 \text{ J / mole.K ;}$$

\mathbf{T} : température absolue (en K) ;

$\Delta\mathbf{Q}$: variation d'énergie d'adsorption (en J/mole) ;

\mathbf{K}_T : constante de Temkin en (l / mg).

Le tracé q_e en fonction de $\mathbf{Ln Ce}$, permet de déterminer la pente ($q_{\max} * \mathbf{RT}/\Delta\mathbf{Q}$) et la variation d'énergie d'adsorption $\Delta\mathbf{Q}$.

I.4.7-Cinétique d'adsorption

Pour n'importe quel système d'adsorption, l'étude de la cinétique chimique est très importante afin de déterminer les constantes de vitesse pour la réaction et savoir à quelle vitesse la réaction se poursuit [29]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit:

I.4.7.1-Modèle cinétique du pseudo premier ordre : (modèle Lagergren)

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [30].

$$\mathbf{Ln (q_e / (q_e - q_t))} = \mathbf{k_1 * t} \quad \text{(I-7)}$$

Où $\mathbf{k_1}$: est la constante de vitesse de la réaction du pseudo premier ordre en min^{-1} .

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction :

$$\mathbf{Ln (Q_e - Q_t)} = \mathbf{Ln (Q_e) - (k_1 * t)} \quad \text{(I-8)}$$

Où $(-\mathbf{k_1})$ et $\mathbf{Ln(Q_e)}$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite [31].

I.4.7.2-Modèle cinétique du Pseudo second ordre

L'application du modèle de Blanchard, nous permet de définir le pseudo seconde ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo second ordre est présentée sous la forme suivante [32] :

$$t / q_t = 1 / (k_2 * q_e^2) + t / q_e \quad (\text{I-9})$$

k_2 : est la constante de taux de la sorption de pseudo-deuxième-ordre.

La constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenus grâce à la représentation graphique de t / q_t en fonction de t .

Où $1 / q_e$ et $1 / (k_2 * q_e^2)$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

I.5-Les adsorbants

I.5.1- Définition de l'adsorbant

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [33].

I.5.2-Caractéristiques d'un adsorbant

I.5.2.1-Structure poreuse

La classification des pores proposée par **Dubin** (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (**U.I.C.P.A**) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies (**figure I .4**) :

- les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm [34].

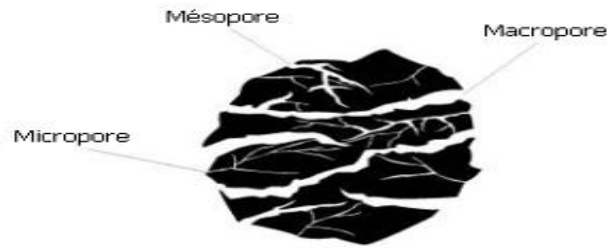


Figure I.4 : Représentation schématique des différents types de pores [35].

I.5.2.2-La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (**Figure I.5**).

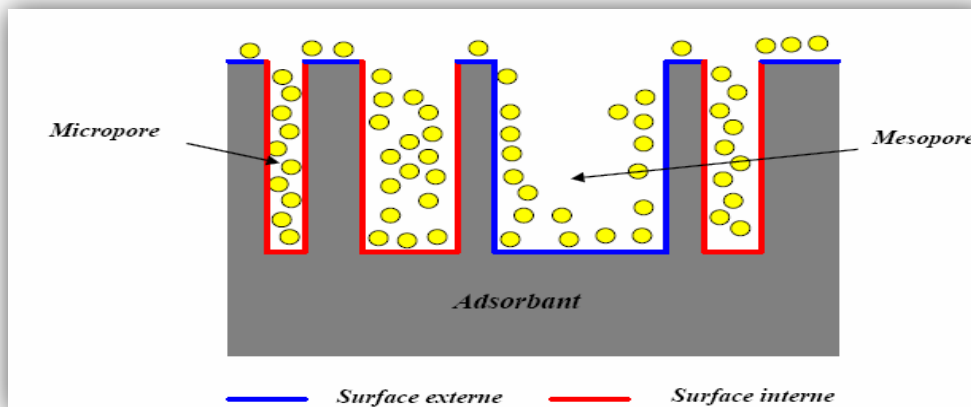


Figure I.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon [34].

I.5.3-Traitement de l'adsorbant

Suite à l'activation, l'adsorbant acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de la réaction et de la température pendant cette étape [36].

I.5.3.1-Traitement thermique

I.5.3.1.1-Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à **800°C** (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. [36].

I.5.3.1.2-Activation thermique (activation physique)

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surface généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle est réalisée entre **800°C** et **1000°C** en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou des mélanges de ces gaz [36].

I.5.3.2-Traitement chimique

Elle consiste à imprégner le matériau de départ dans une solution concentrée d'argent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc . . .). Le matériau peut être ensuite, pyrolyse entre **400°C** et **800°C** à l'abri de l'air [36].

I.5.4- Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau (I.2)**.

Tableau I.2: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [37].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g-1)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.5.5- Autres types d'adsorbants

Les problèmes de pollution générés par le déversement des déchets contenant des chlorophénols dans l'environnement ont conduit à l'élaboration de nouveaux matériaux naturels fixateurs, qui sont utilisés comme adsorbant. Parmi ces derniers, se trouve les différentes parties de *Ceratonia siliqua* [38].

I.5.5.1-Présentation de la plante étudiée

Scientifiquement, le caroubier est appelé *Ceratonia siliqua*. En Algérie, le caroubier est fréquemment cultivé dans l'Atlas Saharien et il est commun dans le tell [39]. A Tlemcen, on le trouve dans les régions suivantes : Sidi M' djahed, Sabra, Henaya, Tlemcen, Aïn Tellout, Sidi Abdli, Remchi, Ben Sekran, Aïn Youcef et de Béni Saf jusqu'à Marsat Ben M' hidi.

I.5.5.2-Composition chimique de la caroube

La pulpe et les graines sont les deux principaux constituants de la gousse du caroubier et représentent respectivement 90% et 10% de son poids total [40].

La gousse de caroube est riche en hydrates de carbone et en fibres, elle contient une faible quantité de protéines et des teneurs négligeables en lipides, quant à la teneur de la caroube en minéraux, elle est appréciable [41,42]. La graine est pauvre en minéraux, en fibres et en protéines, par contre elle contient une quantité appréciable de lipides [43].

I.5.5.3-Intérêts et utilisations du caroubier

Le caroubier est un arbre d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable. En terme de produits, l'arbre et toutes ses composantes sont utiles et particulièrement le fruit (**figure I.6**) [44].

Il est utilisé pour le reboisement et la reforestation des zones affectées par l'érosion et la désertification [44].



Figure I.6 : L'arbre du caroubier [45].

Les gousses du caroubier (**figure I.7**) ont été traditionnellement utilisées non seulement dans l'alimentation des ruminants [46] et des non ruminants [47] mais aussi dans l'alimentation humaine. Une étude récente menée par **Sánchez et al.** [48] démontre que la gousse du caroubier est une matière première appropriée à la production de bioéthanol, en raison de sa forte teneur en sucre (50%) et la facilité de son extraction.



Figure I.7: Le fruit du caroubier [46].

Les graines de caroube sont bien appréciées et recherchées pour leurs qualités et multiples usages industriels [49]. Vu son énorme intérêt économique, La gomme reste le produit les plus importants dérivée de la graine. Elle constitue le tiers (1/3) du poids total de la graine [50]. Cette gomme mucilagineuse connue sous le code E-410 est utilisée dans l'industrie agro-alimentaire comme épaississant, stabilisant, liant et gélifiant ou comme agent dispersant. Elle est aussi utilisée dans le domaine de l'impression, la photographie, le textile, la pharmacie et la cosmétique.

La pulpe est très utilisée soit comme aliment diététique, soit comme remplaçant du chocolat en faisant toaster et broyer la pulpe pour donner une poudre de couleur marron, soit encore en alimentation animale. La pulpe est principalement exploitée pour la fabrication de

la gomme de caroube ajoutée comme ingrédient de certains menus de pâtisserie : gâteaux, pain et boissons [51].

I.5.5.4-Les travaux d'adsorption effectués sur *Ceratonia siliqua*

Une première étude a été faite sur les écorces de *ceratonia siliqua* par **Farhan et al.** Il s'agit de la biosorption de certains ions métalliques (Zn(II), Ni(II), Cu(II) et Cd(II)) en solutions aqueuses sur l'écorce du caroubier. Le meilleur modèle de biosorption était celui de Langmuir avec une capacité de biosorption maximale égale à 42.19 mg/g , 31.35mg/g , 21.65mg/g et 14.27mg/g pour Ni(II), Zn(II),Cu(II) et Cd(II) respectivement [52].

Une seconde étude a été réalisée sur le fruit de *ceratonia siliqua* par **Güzel et al.** Les effluents d'industrie contenant un colorant anionique qui est le réactif noir 5 (RB5), sont traités par adsorption en utilisant les caroubes traitées. La cinétique d'adsorption est représentée par le modèle du pseudo second ordre. Le meilleur modèle d'adsorption était celui de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale égale à 36.90 mg/g à 50 °C [53].

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Introduction

Ce chapitre est consacré à la représentation du matériel et méthodes utilisés dans notre partie expérimentale. L'étude expérimentale de notre travail a été réalisée dans laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement - Université de Tlemcen.

II.1. Matériel

Les différents produits et matériel utilisés, sont donnés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Les produits et matériel utilisés.

Solutions utilisées	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none">- L'acide chlorhydrique (HCl) ;- La soude (NaOH) ;- Le 2-chlorophénol ;- L'eau distillée (H₂O).	<ul style="list-style-type: none">- Caroube brute (CB) ;- Caroube carbonisée (CC) ;- Charbon actif (CA)
Matériel	Appareils
<ul style="list-style-type: none">- Papiers filtres ;- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, éprouvettes, béchers, pipettes, tubes à essai, creusets, flacons, verre de montre, mortier ;- Agitateurs «TARE VELP»;- Tamis (diamètre = 1, 0.8, 0.315, 0.250, 0.125, 0.08, < 0.08 mm) ;- Cuves en quartz.	<ul style="list-style-type: none">- Centrifugeuse «SIGMA» ;- Balance «OHAUS» ;- Etuve «Memmert »;- pH mètre «Consort C 3030» ;- Spectrophotomètre Infrarouge «PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300» ;- Spectrophotométrie UV «Perkin Elmer 550S» ;- Un diffractomètre DRX «Bruker AXD D4 » ;- Broyeur «LAFERT et RETSCH» ;- Tamiseur «CONTROLAB»;- Soxhlet «LTHS 1000»;- Four à moufle « Gallenhomp».

II.2.Méthodes

II.2.1. Préparation et traitement de l'adsorbant

II.2.1.1. Préparation de l'adsorbant

L'adsorbant est préparé à partir des fruits du caroubier provenant de la région de Tlemcen. Les caroubes sont préalablement lavées puis séchées à l'étuve à 110 °C durant 24 heures. Elles sont broyées en utilisant un broyeur.

La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'une tamiseuse électrique contenant plusieurs tamis de granulométries différentes (<0.08 mm à 1 mm). Toutes les étapes subies aux caroubes lors du traitement et préparation de l'adsorbant sont résumées sur la **figure II.1**.

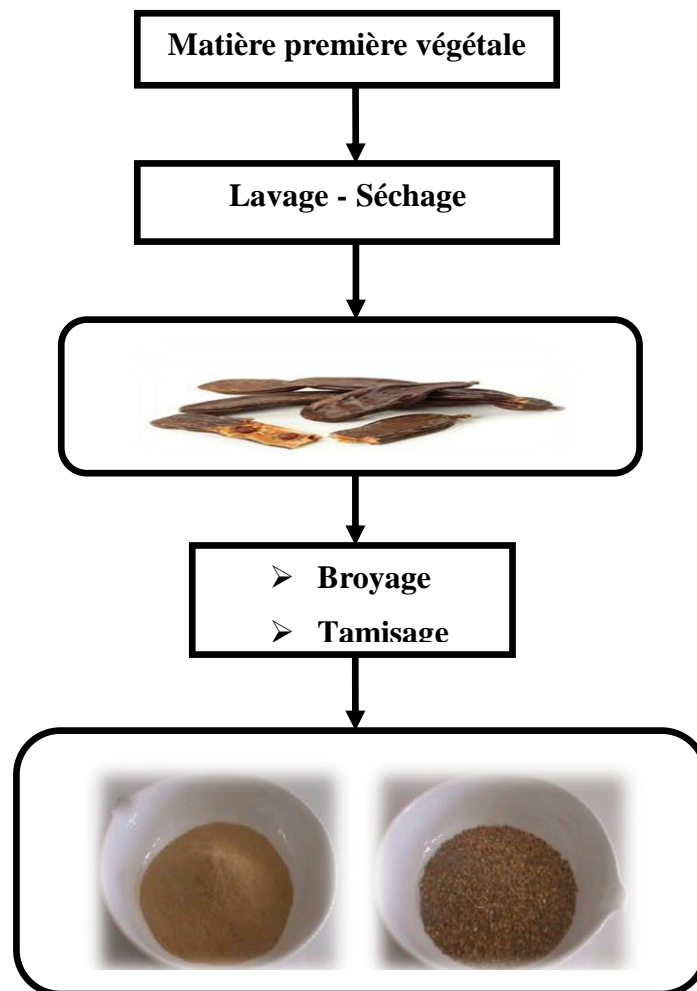


Figure II.1: Protocole de préparation de l'adsorbant [54].

II.2.1.2. Carbonisation

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon (**figure II.2**), cette matière carbonée doit être débarrassée de ces produits organiques en les transformant en carbone. Pour cela, on chauffe à haute température (500°C) dans un four à moufle [55].



Figure II.2: Caroube carbonisée.

II.2.1. 3. Techniques extractives

L'adsorbant préparé, une fois mis en contact avec le polluant en solution aqueuse, certaines substances solubles dans l'eau, passent en solution. Ces dernières absorbent sous UV à la même longueur d'onde que le 2-chlorophénol. Alors pour éviter le problème d'interférence lors de l'analyse sous UV, nous avons procédé à l'extraction solide-liquide, pour éliminer de l'adsorbant, toutes ses substances en utilisant comme solvant l'eau. L'extraction est refaite plusieurs fois jusqu'à l'épuisement total de l'adsorbant (Absorbance du filtrat à λ_{\max} nulle). Nous avons utilisé deux techniques d'extractions : l'extraction par macération et l'extraction par Soxhlet (percolation).

a. Protocole d'extraction par macération

5 g du matériel végétal est soumis à une extraction par macération à chaud et/ou à froid. La **figure II.3** décrit les différentes étapes.

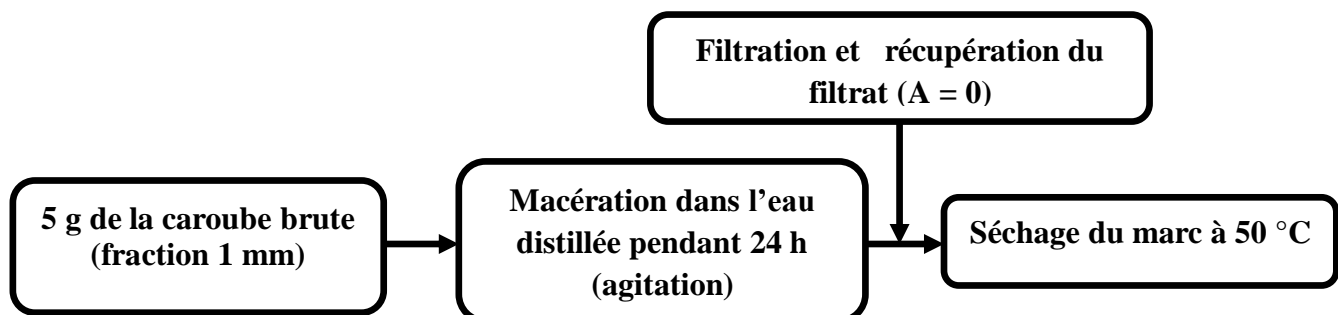


Figure II.3: Les étapes d'extraction par macération de la caroube [56].

b. Protocole d'extraction par Soxhlet

Le Soxhlet (siphon) permet le lavage d'un composé solide (caroube carbonisée) par un solvant (l'eau distillée) dans lequel il est totalement insoluble. Les impuretés (solubles dans le solvant) sont extraites vers le ballon et le solide pur est récupéré dans la cartouche (**figure II.4**).

- ✓ Il est important de rajouter quelques grains de pierre ponce dans le mélange pour homogénéiser la température ;
- ✓ Le bon fonctionnement du siphon nécessite un volume suffisant du solvant dans le ballon ;
- ✓ Le solide est placé dans la cartouche, elle-même insérée dans l'extracteur ;
- ✓ Le système de chauffage est mis en marche et réglé de façon à ce que les cycles remplissage/vidange de la cartouche se fassent de façon rapprochée [57].

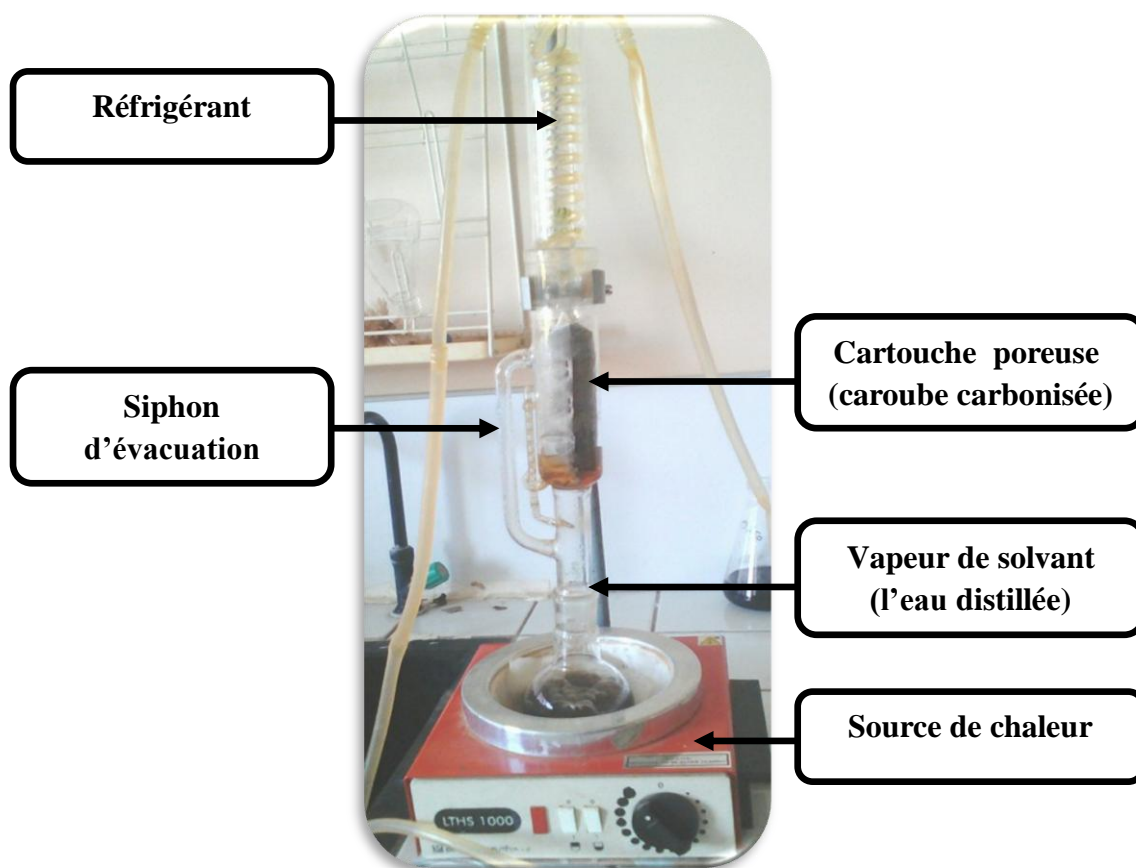


Figure II.4 : Schéma d'un appareil de Soxhlet.

II.2.2. Préparation des solutions

Une solution mère du 2-chlorophénol avec une concentration de 1g/l a été préparée, en mélangeant une quantité appropriée du 2-chlorophénol liquide avec l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimique du 2-chlorophénol [11].

Propriétés	2-Chlorophénol
Formule brute	C_6H_5ClO
Masse molaire (g. mole)	128.56
Point d'ébullition (°C)	174.9
Solubilité a 20 °C (g. l ⁻¹)	28

II.2. 3. Méthodes de caractérisation des adsorbants

Les adsorbants utilisés dans cette étude sont : la caroube brute, la caroube carbonisée et le charbon actif.

II.2.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre a transforme de Fourier (FTIR) piloté par un micro-ordinateur (**figure II.5**). Les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre [500 et 4000 cm^{-1}]. L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille [58].



Figure II.5: Spectrophotomètre infrarouge.

II.2.3.2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre. L'analyse DRX permet de connaître l'état cristallin ou amorphe de l'adsorbant par un simple balayage. En configuration $\theta - 2\theta$ avec une géométrie Bragg- Brentano. Les rayons X sont produits par un tube en cuivre ; un filtre permet d'éliminer la raie $K\beta$. L'intensité du faisceau diffracté a été mesurée entre 5 et 50° (2θ) avec un pas de 0.05° (2θ).

II.2.3.3. Taux d'humidité

Nous pesons 2g d'adsorbant dans un creuset. On place ensuite l'échantillon dans une étuve à 60°C . Nous effectuons plusieurs pesées, jusqu'à ce que le poids de l'échantillon devienne constant. Le taux d'humidité (H (%)) massique est donné alors par la formule suivante [59]:

$$H (\%) = [(m_1 - m_2) / m_1] * 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

m_1 : La masse du creuset contenant rempli, avant le séchage (g) ;

m_2 : La masse du creuset rempli, après le séchage (g).

II.2.3.4. Taux de cendres

Nous pesons 3 g d'adsorbant sec et nous l'introduisons dans un creuset à calcination. Nous plaçons ensuite le creuset dans un four à 1000°C pendant 30 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset. L'opération est refaite jusqu'à ce que le poids devienne constant. On exprime le taux de cendres (C (%)) par l'équation [59].

$$C (\%) = (m_2 / m_1) * 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec : m_2 : La masse des cendres dans le creuset (g) ;

m_1 : La masse d'adsorbant mis dans le creuset (g).

II.2.3.5. Détermination de la masse volumique

Nous pesons une éprouvette. Puis, on la remplit avec le solide jusqu'à un volume V . Ensuite la repesée. La relation suivante permet la détermination de la masse volumique apparente (ρ) [59]:

$$\rho = (m_1 - m_2) / V \quad (\text{II.3})$$

Avec : m_1 : La masse de l'éprouvette remplie ;

m_2 : La masse de l'éprouvette vide.

II.2.3.6. Mesure du pH

Dans un bécher, nous mettons une masse d'adsorbant (0.25 g), à laquelle nous ajoutons de l'eau distillée. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre muni d'une électrode combinée [59].

II.2.4. Méthode analytique de détection du 2- chlorophénol

La technique analytique utilisée pour la détermination de la concentration du 2-chlorophénol est la spectrophotométrie UV.

Le spectrophotomètre UV est muni d'une cuve de 1 cm de largeur. Un simple balayage de la longueur d'onde compris entre 180 et 400 nm, nous a permis de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale du 2-chlorophénol « λ_{max} », elle vaut 273 nm. La courbe d'étalonnage a été réalisée à cette longueur d'onde [60].

II.2.5. Mode opératoire de l'adsorption

Le support solide utilisé dans cette étude, est testé de point de vue sa capacité d'adsorption du 2-chlorophénol en solution. Pour ce faire, nous avons testé trois types d'adsorbants: la caroube brute, la caroube carbonisée et le charbon actif. Nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, masse du solide, vitesse d'agitation, température et PH.

Le protocole expérimental d'adsorption suivi dans cette étude comporte les étapes suivantes :

- Une quantité de 0,25 g de l'un de ces trois adsorbants est mélangée avec un volume de 75 ml de la solution du 2 –chlorophénol ;
- L'ensemble est agité à une température ambiante (21°C) avec une vitesse de 500 tr/min pendant un temps de contact égal à 3 heures ;
- A la fin d'adsorption la solution est filtrée puis centrifugée à une vitesse de 5000 tr/min pendant 20 minutes pour assurer la séparation des particules fines du solide. La concentration résiduelle à l'équilibre du 2-chlorophénol a été déterminée par spectrophotométrie UV à 273 nm [61].

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé concerne l'étude de l'adsorption du **2-chlorophénol** comme polluant organique, sur **la caroube brute, la caroube carbonisée et le charbon actif**. Nous nous sommes intéressées à l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, aussi à la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi qu'à la détermination de la cinétique d'adsorption.

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité de ces adsorbants issus de la biomasse végétale.

III.1 Traitements de l'adsorbant

III.1.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet de déterminer la dimension et les pourcentages pondéraux respectifs de différentes fractions de grains constituant les échantillons [62]. Les résultats du tamisage de 3.6 kg de la caroube brute sont regroupés dans le **tableau III.1**.

Tableau.III.1: Les pourcentages des différentes fractions issues du tamisage de la caroube brute.

Fractions (mm)	Masse de chaque fraction (Kg)	P(%)*
1	0.076	2.09
0.8	0.096	2.64
0.5	0.484	13.31
0.315	0.896	24.64
0.250	0.080	2.20
0.125	1.31	36.02
0.08	0.534	14.68
<0.08	0.160	4.40

p (%) sont calculés par la formule (III.1) :

$$P(\%) = (m_i / m_t) * 100 \quad (III.1)$$

Avec : m_i : masse de la fraction i (Kg) ;

m_t : est la masse totale des fractions (Kg).

Le pourcentage le plus élevé (36.02) est obtenu pour la fraction de 0.125 mm, par contre le moins élevé (2.09) est obtenu pour celle de 1 mm.

III.1.2. Extraction de la caroube

Les résultats des extractions sont donnés dans le **tableau III.2**. Le rendement est calculé par le rapport de la masse du marc sec obtenu sur la masse initiale de la matière végétale sèche utilisée dans l'extraction.

Tableau III.2: Rendements en marc d'extraction des caroubes brute et carbonisée.

Type d'extraction	Masse de la matière végétale sèche (g)	Masse du marc sec (g)	Rendement (%)
Extraction par macération pour la caroube brute	10	4.5	45
Extraction par soxhlet pour la caroube carbonisée	35.23	24.66	70

Ces extractions sont faites afin d'éliminer les composés qui absorbent à la même longueur d'onde que le 2-chlorophénol sous UV (problème d'interférences). Pour la caroube brute, lors de l'extraction, en plus de ces composés, il y a aussi les composés organiques qui quittent la matière végétale vers la phase aqueuse. Par contre, la caroube carbonisée est dépourvue des composés organiques, ce qui explique cette grande différence de rendement en marc entre les caroubes brute (45%) et carbonisée (70%).

III.1.3. la carbonisation de la caroube

Cette étape consiste à la transformation de la matière végétale en charbon activé. Il y a différents constituants chimiques dans la plante. La majeure partie en masse, est de nature organique avec un faible pourcentage de minéraux des métaux ou de trace [63]. Les masses utilisées et le rendement de carbonisation des caroubes sont représentés dans le **tableau III.3**.

Le rendement est calculé par l'équation :

$$R(\%) = (m_c / m_b) * 100 \quad \text{(III.2)}$$

Avec : m_c : est la masse de la caroube carbonisée (g);

m_b : est la masse de la caroube brute (g).

Tableau III.3 : Rendement de carbonisation de la caroube.

Matériau	Masse de la caroube brute (g)	Masse de la caroube carbonisée (g)	Rendement (%)
Caroube	50	35.23	70.46

III.2. Caractérisation des adsorbants

III.2.1. Taux d'humidité et de cendre

Les taux d'humidité et de cendre sont donnés dans le **tableau III.4**.

Tableau III.4 : Les taux d'humidité et de cendre de la caroube brute

Adsorbant	Caroube brute		
$m_1(g)$	2	$m_1(g)$	3
$m_2(g)$	1.91	$m_2(g)$	1.04
H%*	4.50	%C**	34.67

*H (%) est calculé par la formule (II.1). **C (%) est calculé par la formule (II.2.)

Nous remarquons que la fraction 1 mm de la caroube brute est riche en cendre (34.67 %).

III.2.2. pH et la masse volumique apparente

Les résultats de cette étude sont représentés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5 : pH et masse volumique des caroubes brute et carbonisée et du charbon actif.

Adsorbant		Caroube brute	Caroube carbonisée	Charbon actif
Masse volumique	m_1	41.78	42.38	41.25
	m_2	40.38	40.40	40.38
	ρ (g/ml)***	0.73	0.99	0.44
PH		5.94	6.24	6.68

*** ρ calculée par la relation (II.3)

Nous constatons que la masse volumique du carbonisé (0.99 g/ml) est supérieure à celle du brut (0.73 g/ml). Ceci peut être expliqué par le fait que lors de la carbonisation, la taille des particules a diminué, donc la masse du matériau contenue dans un même volume va augmenter. Par conséquent, la masse volumique augmente. D'une façon générale, la masse volumique apparente d'un solide dépend de la granulométrie ainsi que du degré de tassement de ce solide. Les pH de ces trois adsorbants sont acides.

III.3. Analyses structurales

III.3.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF

Les spectres d'analyse par IR obtenus sur les trois adsorbants montrent la présence de différentes bandes de vibration correspondant aux groupements OH ; C-N ; C=O ; C-H ; COOH et N-H (figures III.1 - III. 8). Les résultats sont reportés dans le **tableau III.6**.

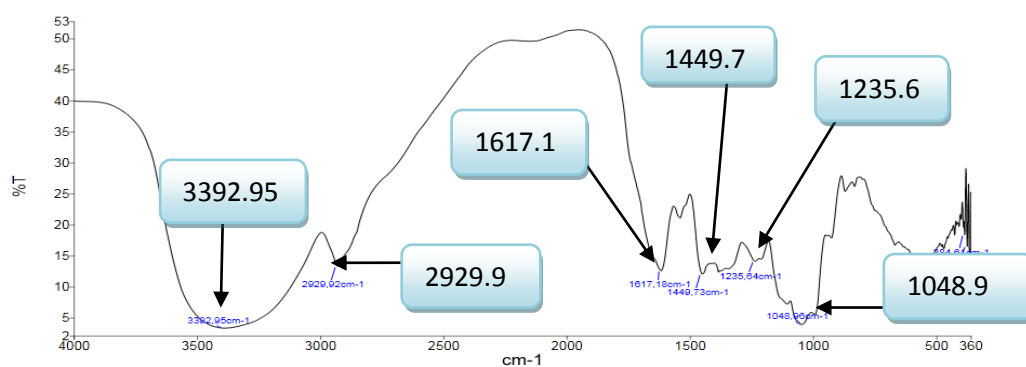


Figure III.1. Spectre infrarouge de la caroube brute (avant l'extraction)

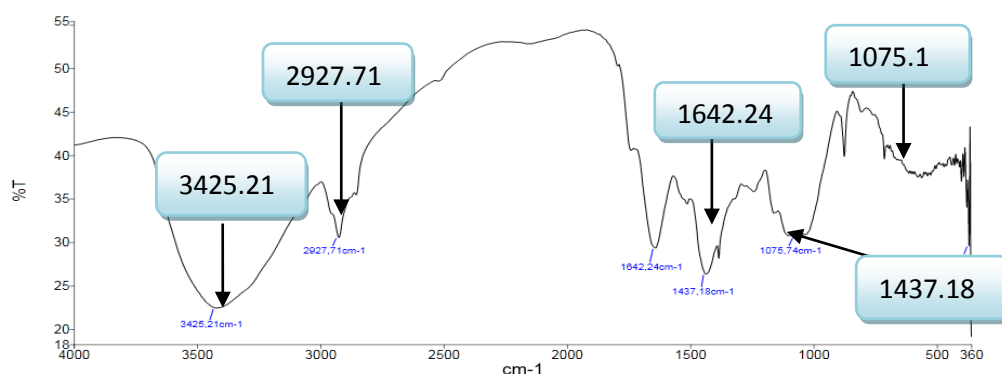


Figure III.2. Spectre infrarouge de la caroube brute (après l'extraction)

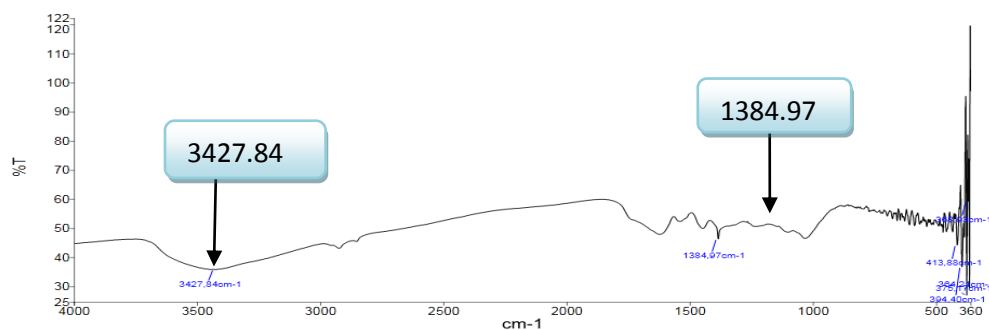


Figure III. 3. Spectre infrarouge de la caroube brute (après adsorption)

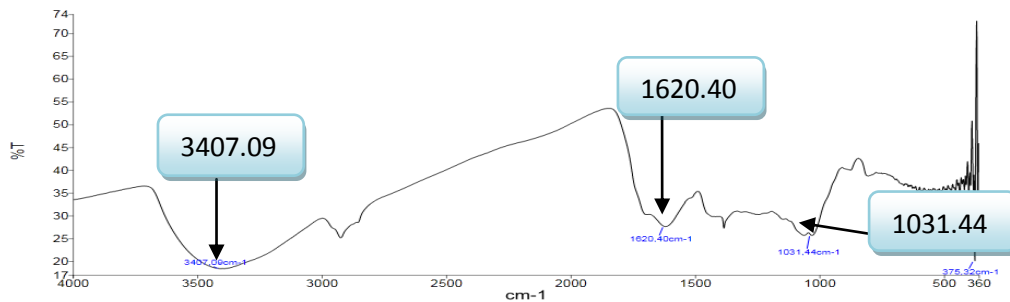


Figure III.4. Spectre infrarouge de la caroube carbonisée (avant soxhlet)

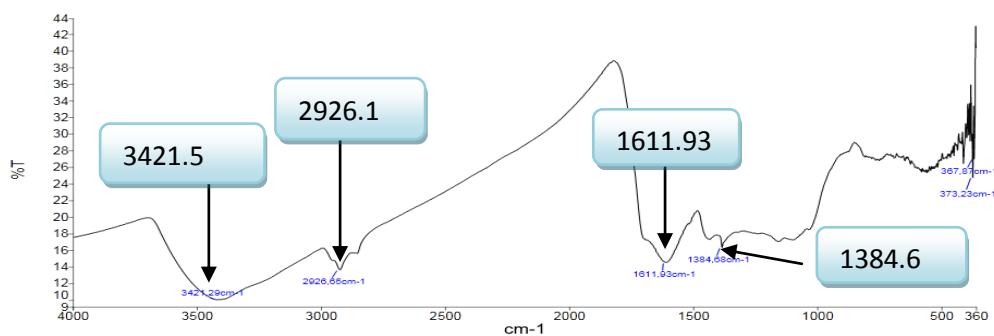


Figure III.5. Spectre infrarouge de la caroube carbonisée (après soxhlet)

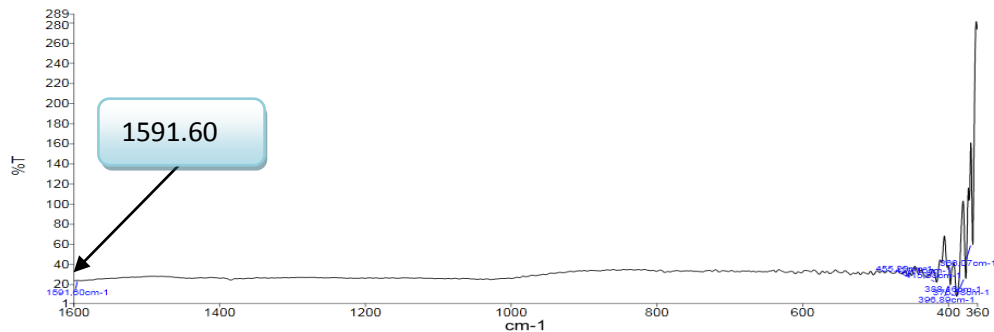


Figure III.6. Spectre infrarouge de la caroube carbonisée (après adsorption)

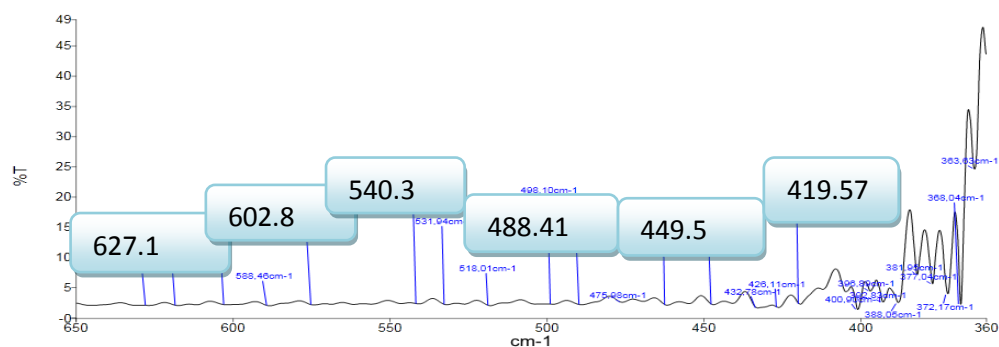


Figure III. 7. Spectre infrarouge du charbon actif (avant adsorption)

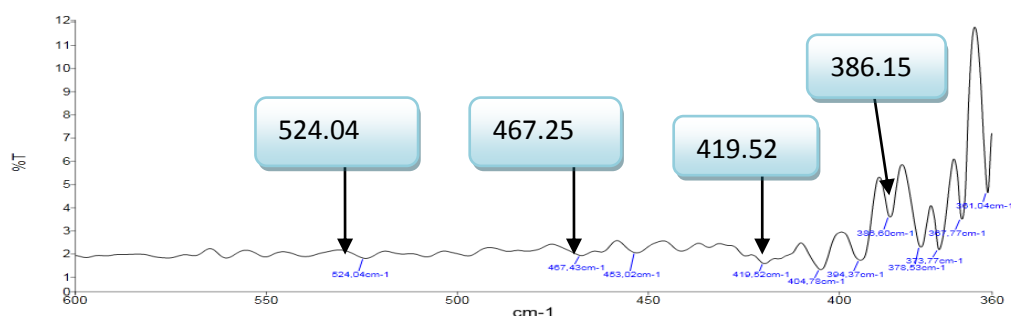


Figure III. 8. Spectre infrarouge du charbon actif (après adsorption)

Tableau III.6 : Principales bandes des spectres IR de la caroube brute, la caroube carbonisée et du charbon actif

Adsorbants		Bande de vibration (cm ⁻¹)		Attribution
Caroube brute	Caroube brute (Avant l'extraction)	3392.95 2929.92 1617.18	1449.73 1235.64 1048.96	(OH) lié /N-H C-H / OH C=C N=N C-OH /C-C C-OH / Ctet-O
	Après l'extraction	3425.21 2927.71 1642.24	1437.18 1075	(OH) lié /N-H Ctri-H C=O N=N C-N
	Après l'adsorption	3427.84 1384.97		(OH) lié /N-H C-H / O-H
Caroube carbonisée	Avant soxhlet	3407.09 1620.40 1031.44		(OH) lié /N-H N-H (amine ou amide) C-N
	Après soxhlet	3421.5 2926 1611.93 1384.68		(OH) lié /N-H Ctet-H C=C Ctet-H/ O-H
	Après adsorption	1591.60		N-H (amine primaire)
Charbon actif	Avant adsorption	650-360		Vibration d'élongation de la liaison C-C
	Après adsorption	500-360		Vibration d'élongation de la liaison C-C, ainsi que l'existence du Cl

La comparaison des spectres avant et après adsorption montre la disparition et l'apparition de certaines bandes, ce qui prouve qu'il y a le phénomène d'adsorption du 2-chlorophénol.

III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X du matériau brut sont représentés dans la **figure III.9**

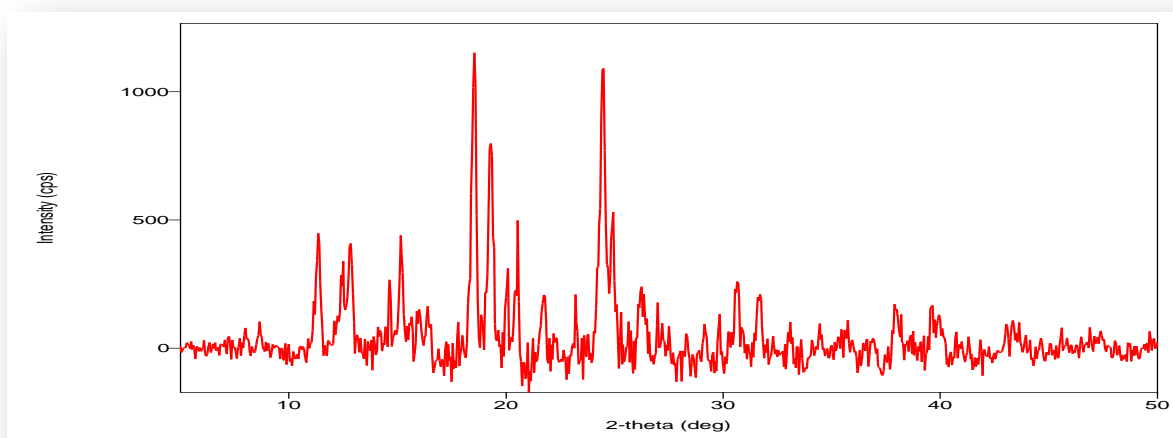


Figure III.9 : Diagramme de diffraction des rayons X de la caroube brute.

La **figure III-9** montre en général une structure amorphe du matériau et aussi une certaine cristallinité de l'échantillon (présence de pics dans le domaine allant de 10 à 30°). Le diagramme de diffraction présente un pic intense à 18,55° qui peut être attribué à la présence de la cellulose native.

III.4. Etude de l'élimination du polluant le 2-chlorophénol (2-CP)

III.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption [64], qui est de 273,15 nm. Nous établissons ainsi la droite de la courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol à 273,15 nm (**figure III. 10**).

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du 2-chlorophénol est : $A = 0,019 \times C$, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9998$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire, donc la loi de Ber Lambert est vérifiée. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée [65].

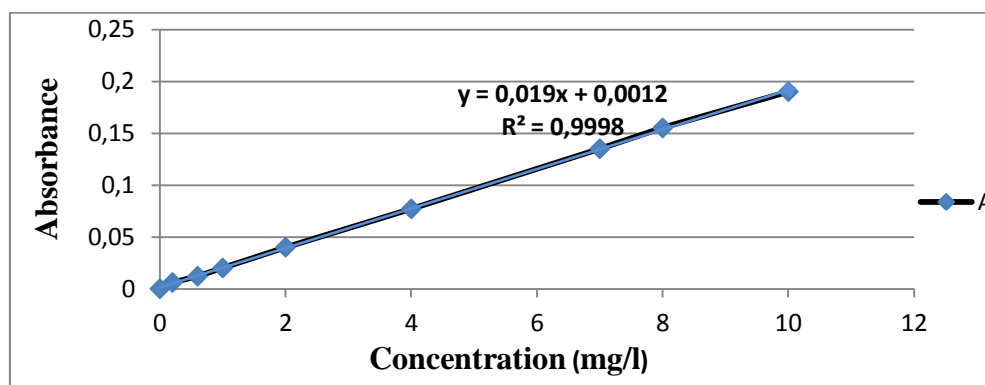


Figure III. 10: Courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol.

III.5. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption

L'effet de différents paramètres influant la capacité d'adsorption du 2-CP sur les 3 adsorbants a été étudiée. Cette étude consiste à faire varier un seul paramètre tout en gardant les autres fixes, une fois optimisé, il sera conservé pour l'étude cinétique à différentes concentrations et à des températures variables. Les paramètres considérés sont : la granulométrie, le pH, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation et le temps de contact. Les conditions opératoires communes aux différentes expériences de cette étude sont résumées dans le **tableau III.7**.

Tableau III.7: Conditions opératoires du processus d'adsorption du CP sur les trois adsorbants.

Paramètre	Granulométrie	Temps de contact	Vitesse d'agitation	pH	Température	Volume et la concentration de la solution	Quantité d'adsorbant
Valeur prise	≤ 1 mm	03 H	500tr/min	6.51 - 6.85	20 ±1 °C	V= 75 ml C = 10 ppm	0.25 g

Le rendement d'adsorption R_t du 2-CP (élimination du 2-CP) à un instant t , a été calculé en utilisant la relation suivante [52]:

$$R_t (\%) = 100 \times (A_0 - A_t)/A_0 = 100 \times (C_0 - C_t)/C_0 \quad (III.3)$$

Où :

A_0 et C_0 (mg/l) sont respectivement l'absorbance et la concentration de la solution à $t = 0$ mn.

Où : A_t et C_t (mg/l) sont respectivement l'absorbance et la concentration de la solution à l'instant t .

La quantité adsorbée Q_t (mg d'adsorbat/ g d'adsorbant) du 2-CP à un instant t a été exprimée par [52]:

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V / m$$

Où :

V (ml) : le volume de la solution du 2-CP utilisé ;

m (g) : la masse de l'adsorbant.

III.5.1. Effet de la granulométrie

Dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant, nous avons effectué des essais d'adsorption pour différentes granulométries. Les résultats illustrés sur la **figure III.11** révèlent que la plus grosse granulométrie (1 mm), donne le meilleur rendement d'adsorption 60 % après le charbon actif (CA) ayant un rendement de 78.94 % [66].

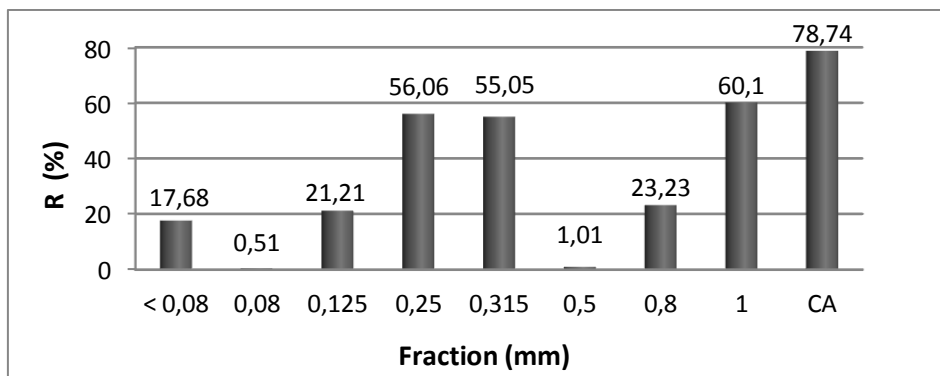


Figure III.11: Effet de la granulométrie sur l'adsorption du CP sur la caroube brute (CB)

III.5. 2.Effet du temps de contact

La **figure III.12**, représentant l'évolution du rendement d'adsorption du 2-chlorophénol en fonction du temps met en évidence deux parties : **la première partie** consiste en une adsorption rapide au bout de 5 minutes, Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprète par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. **La deuxième partie** est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption [66]. Les rendements d'adsorption observés sont de l'ordre de 50%, 48,76 %

et 94% pour le CB, le CC et le CA respectivement pour une concentration du 2-chlorophénol de 10 mg/l et un temps de contact de 360 min.

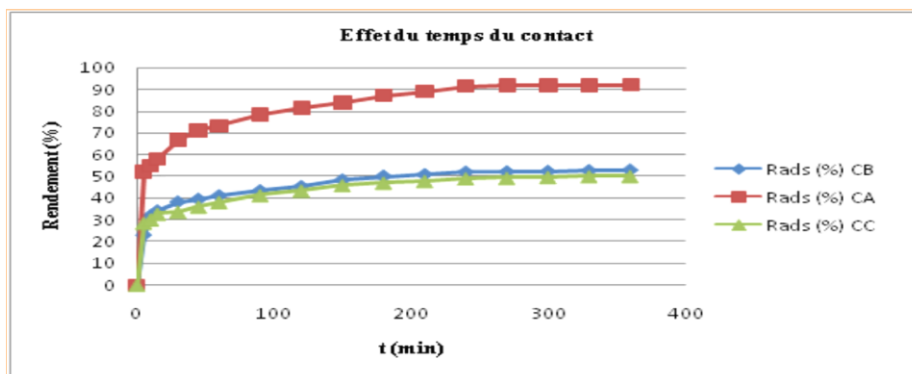


Figure III.12: Effet du temps de contact sur l'adsorption du CP.

III.5. 3.Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet important sur le phénomène d'adsorption car elle favorise le contact entre l'adsorbant et l'adsorbant. Néanmoins, il existe une limite de vitesse qui favorise l'adsorption du 2-chlorophénol par les 3 adsorbants.

La figure III.13 montre que le rendement d'adsorption passe par un maximum correspondant à une vitesse d'agitation optimale des 3 adsorbants CB, CC et CA de valeur 800; 200 et 400 tr/min respectivement, au-delà de cette valeur, elle diminue et atteint des valeurs minimales. La vitesse optimale est suffisante pour favoriser le contact entre les particules d'adsorbant et les molécules du CP. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion du polluant vers le support est assurée, contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible.

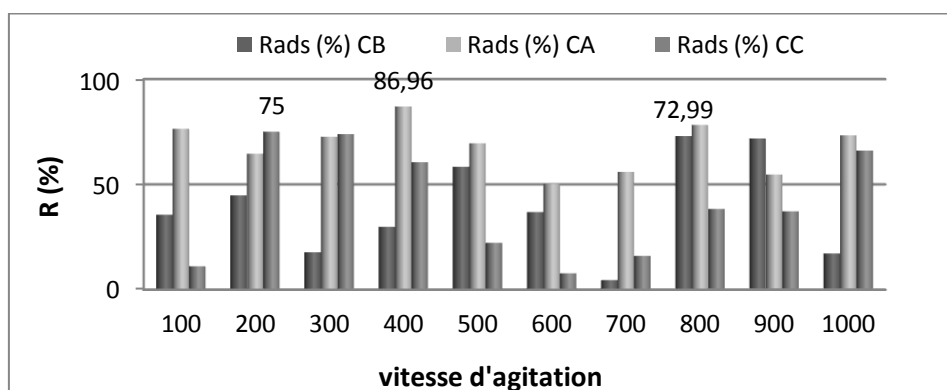


Figure III. 13: Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du CP.

III.5. 4.Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption du CP. Des expériences ont été faites dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'acide chlorhydrique et/ou de la soude. Les valeurs optimales du pH sont 3, 10 et 8 pour CB (62.01%), CC (76.93%) et CA (100%) respectivement (**Figure III.14**). A ces valeurs de pH, Les ions chlorophénolates sont chargés négativement et sont directement attirés par la surface protonée de l'adsorbant par une force électrostatique d'attraction, ce qui a entraîné une attraction plus forte formant une meilleure adsorption du 2-CP. Les molécules de chlorophénol non ionisées seraient également attirées éventuellement par l'adsorbant par des forces physiques. Les faibles rendements d'adsorption peuvent être attribués au fait que le 2-CP se dissocie en formant des anions chlorophénolates chargés négativement, tandis que les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant sont chargés négativement, ce qui va causer une force électrostatique de répulsion entre l'adsorbat et l'adsorbant.

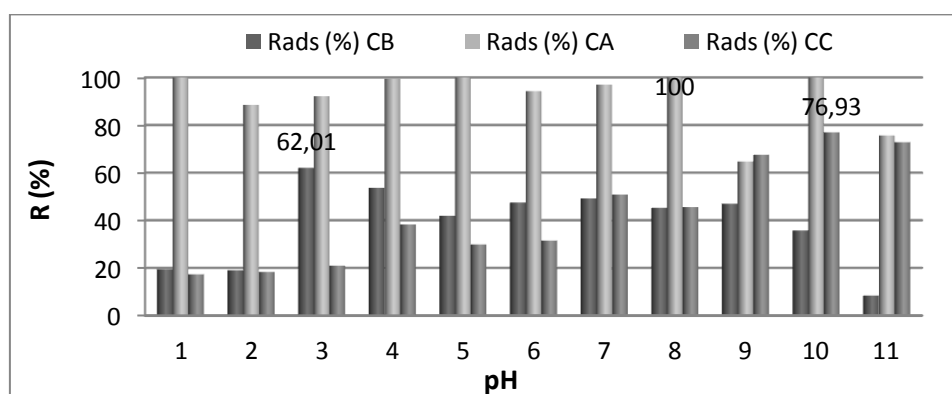


Figure III.14: Effet du pH sur l'adsorption du CP.

III.5. 5.Effet de la température

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a permis de tracer les histogrammes des 3 adsorbants (**figure III.15**) et qui montre un effet marqué de la température sur le rendement d'adsorption des différents adsorbants. Nous constatons que l'augmentation de température entre 10 à 20°C induit une augmentation du rendement et entre 20 à 30, nous remarquons une diminution pour les 3 matériaux. Au-delà de 30°C on constate une diminution pour CB, CC et une augmentation pour CA. Les meilleurs rendements pour CB (82.36%), CC (75.55%) et CA (88%) sont obtenus à 20°C [67]. Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique du 2-chlorophénol et par conséquent sa diffusion vers la surface d'adsorbant. En

revanche une augmentation de la température au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature.

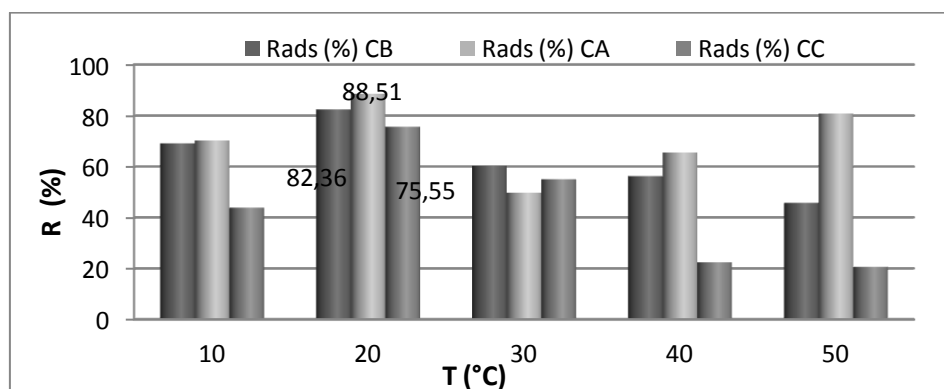


Figure III. 15: Effet de la température sur l'adsorption du CP.

III.5. 6.Effet de la masse d'adsorbant

La recherche de la masse nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué cette étude sur trois adsorbants le CB, CC et le CA.

La figure III.16, montre une augmentation du rendement d'adsorption du CP en fonction de la masse des trois adsorbants ajoutée dans le milieu réactionnel jusqu'à atteindre la valeur maximale, ensuite, il y a diminution. Pour ce polluant, la masse optimale de CB est de 0,15g et 0.25g pour le CC et CA.

L'augmentation du rendement d'adsorption du CP avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites. Cette déduction est rapportée par différents auteurs [68, 69].

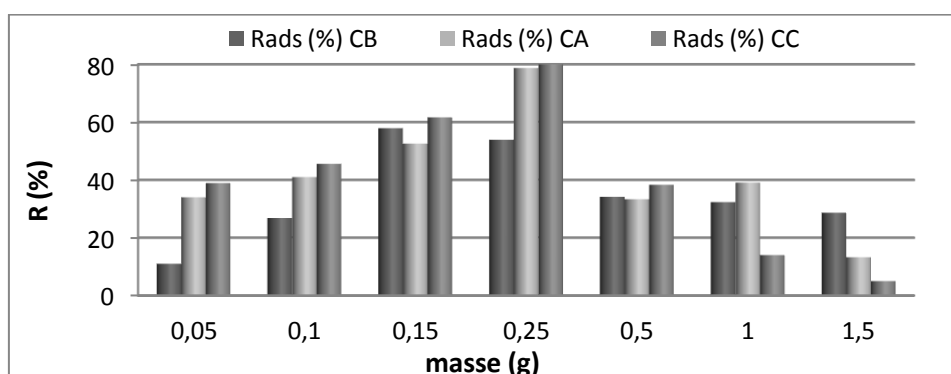


Figure III.16: Effet de la masse sur l'adsorption du CP.

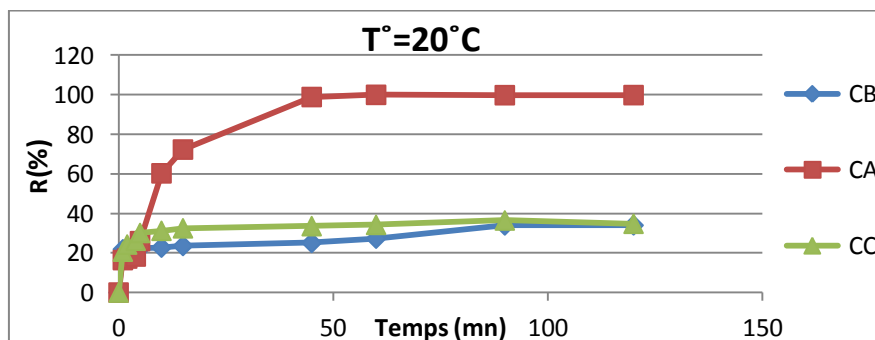
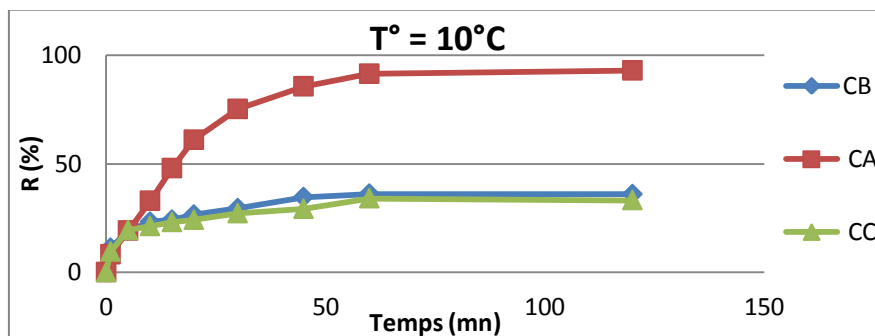
Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que pour certains cas, le pouvoir adsorbant des matériaux issus de la caroube (le charbon et le brut) *vis-à-vis* le 2-chlorophénol est similaire à celui du charbon actif.

Pour chaque adsorbant, les valeurs des paramètres qui ont donné les meilleurs rendements d'adsorption du CP, sont retenus pour faire l'étude sur la cinétique de rétention et les isothermes d'adsorption.

III.6. Etude de la cinétique de rétention

La cinétique d'adsorption de notre polluant est effectuée à des températures variables et à différentes concentrations du chlorophénol. Les résultats donnant le rendement d'adsorption en fonction du temps, sont mentionnés sur les **figures III. 17 à III.22**.



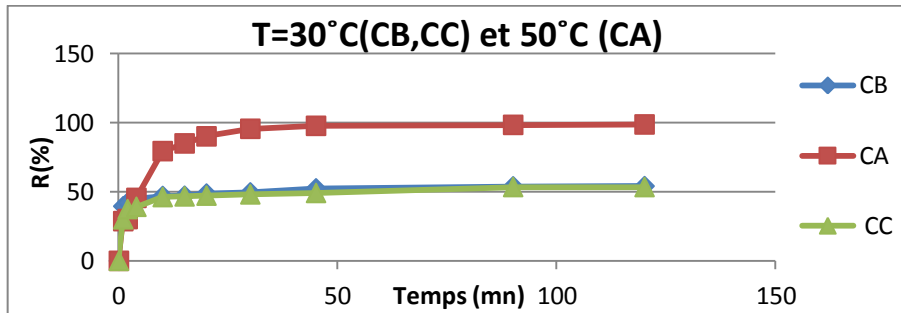


Figure III.17 : La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 5 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

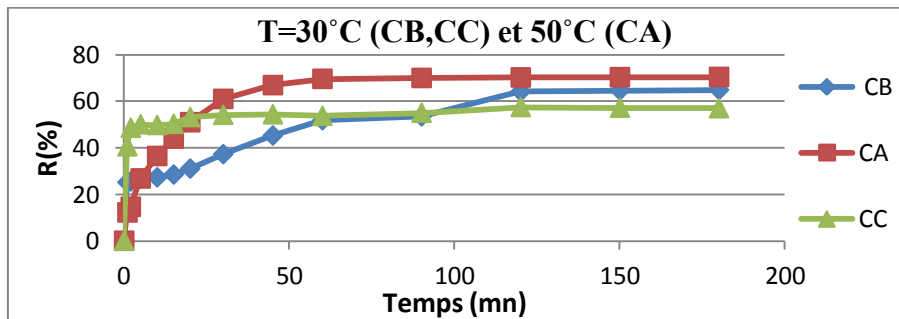
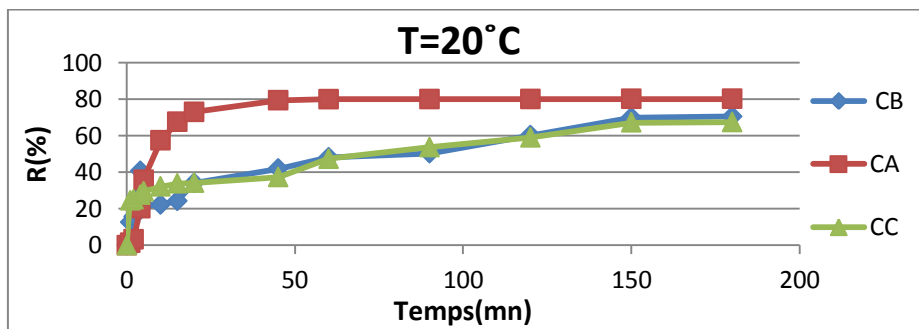
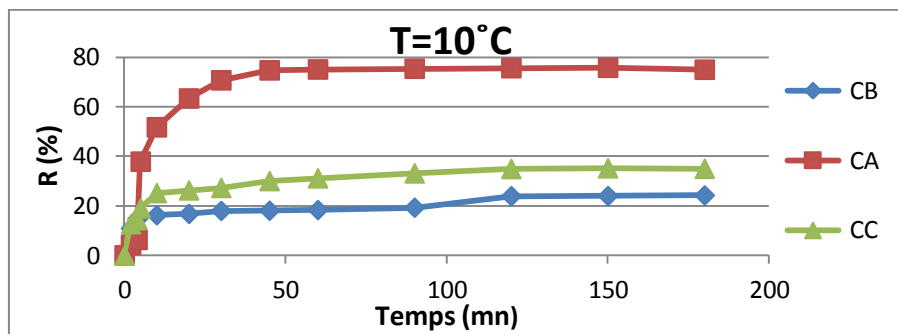


Figure III.18 : La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 10 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

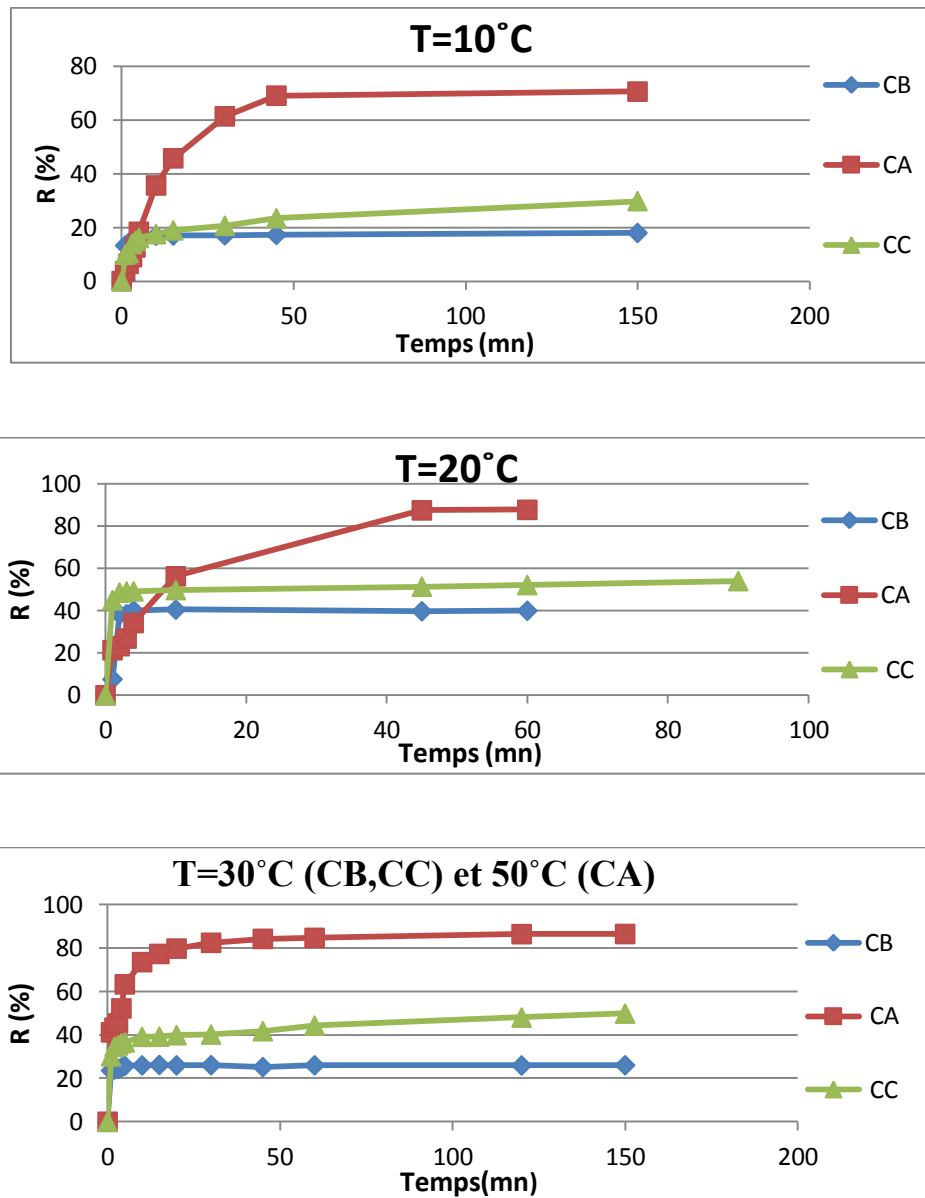


Figure III.19 : La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 20 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

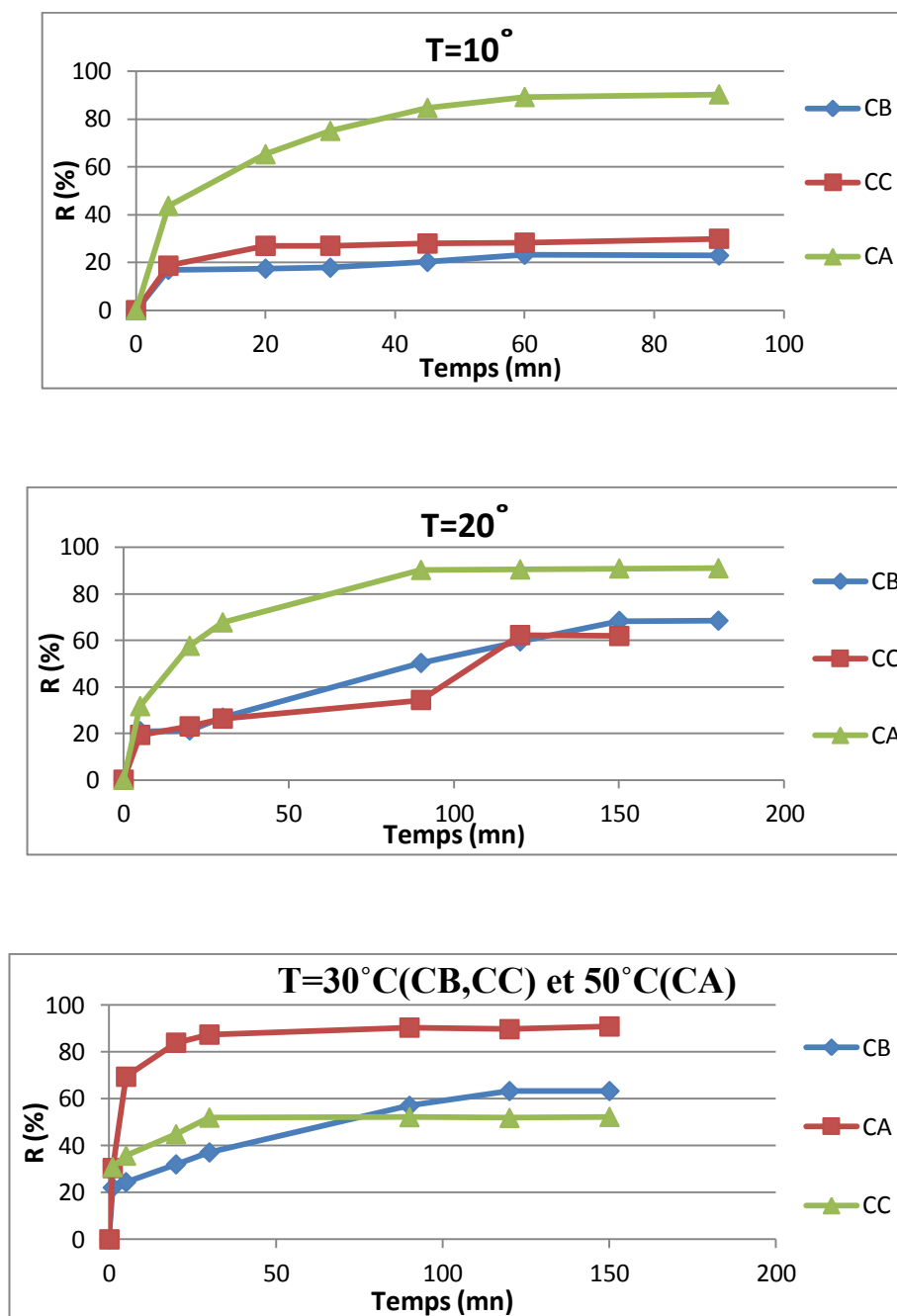


Figure III.20 : La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 40 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

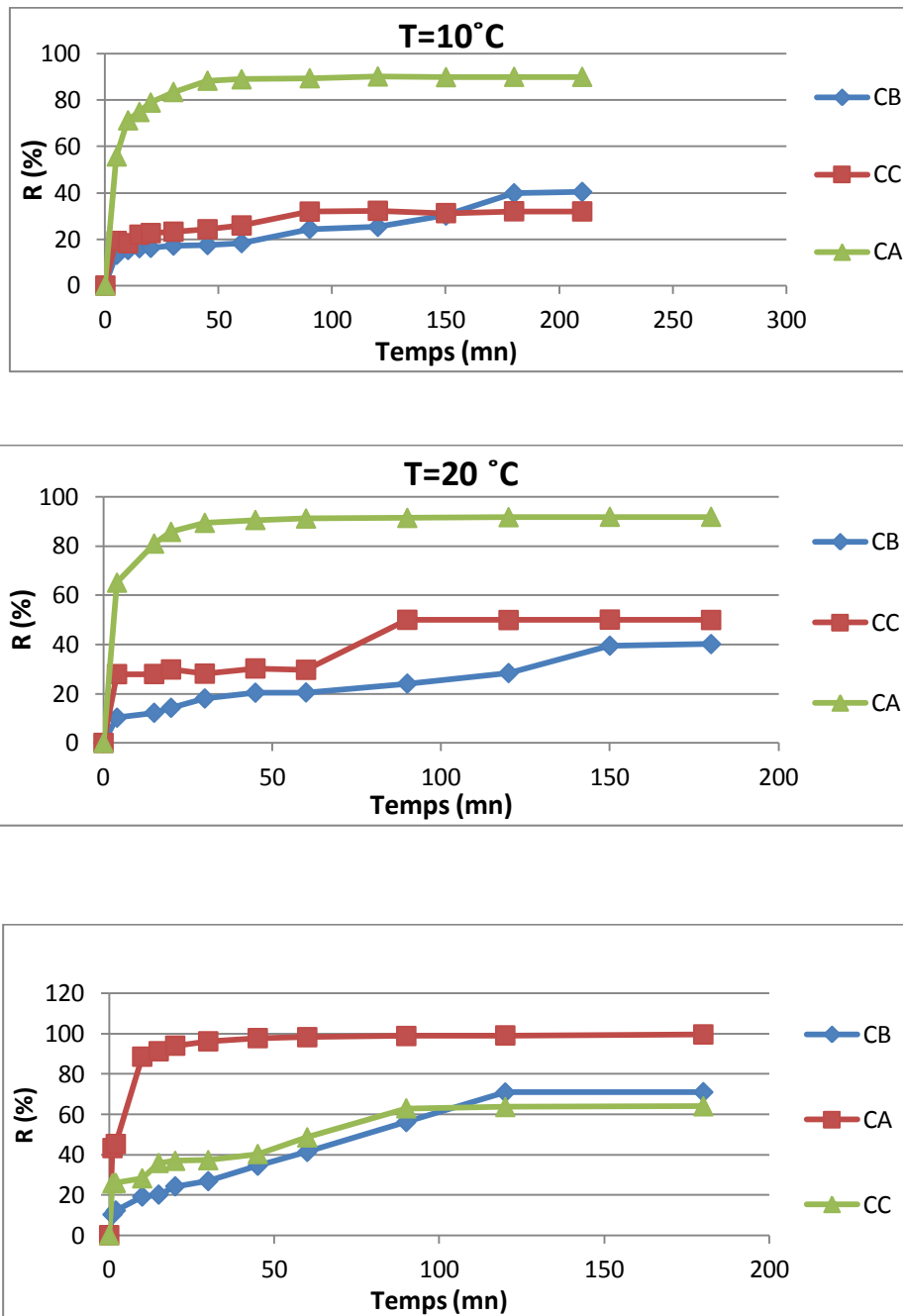


Figure III.21 : La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 60 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

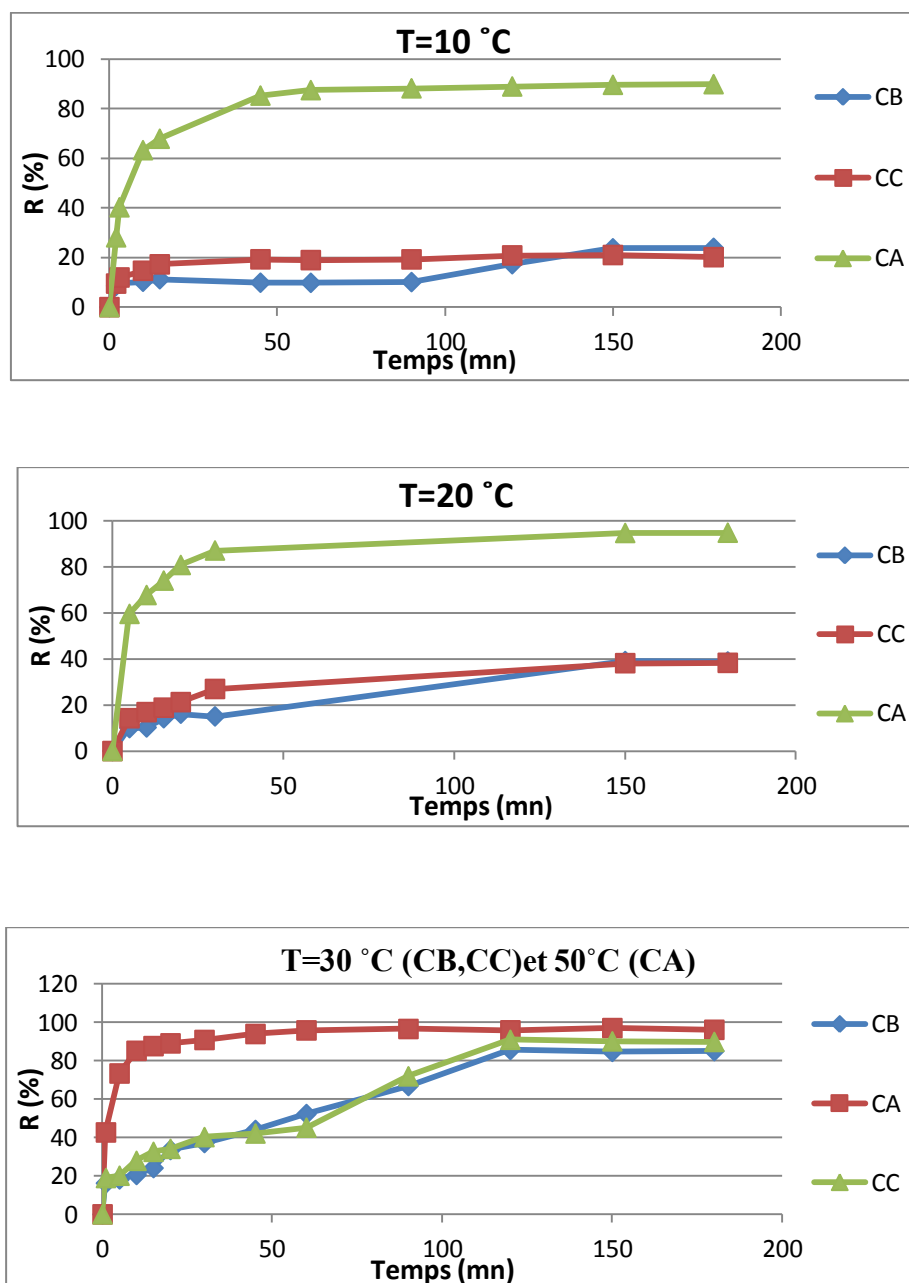


Figure III.22 : La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol en solution à 80 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

Nous remarquons que quelque soit la concentration, le rendement d'adsorption augmente avec le temps. A l'équilibre, le rendement atteint le maximum, puis devient constant. Les meilleurs rendements sont obtenus dans le cas du charbon actif. Par contre, le matériau brut issu de la caroube a donné, en général, les plus faibles rendements. En général, le charbon actif possède une cinétique rapide.

III.7. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol, à différents températures pour la caroube brute, la caroube carbonisée et le charbon actif sont données respectivement sur les figures III.23 – III.25. On trace la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g), en fonction de la concentration du 2-chlorophénol restante dans la solution à l'équilibre, C_e (mg/L).

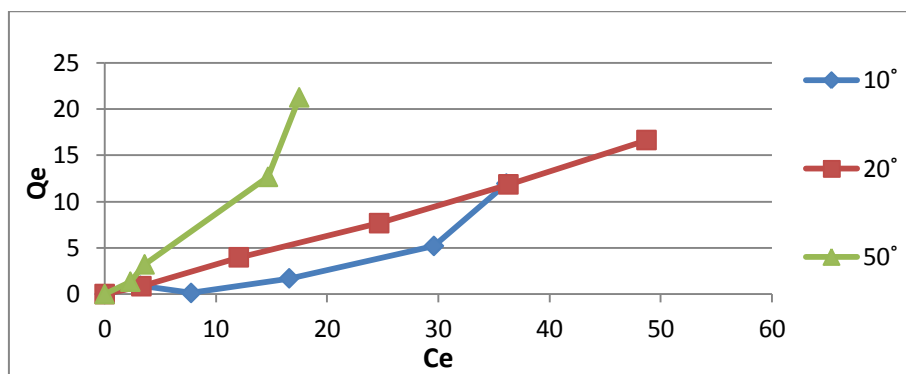


Figure III.23: Isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur la CB à 10 ,20 ,30 °C.

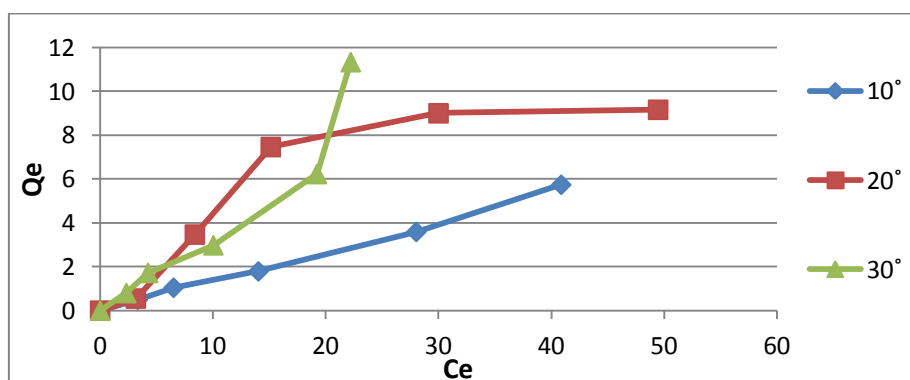


Figure III.24: Isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur la CC à 10 ,20 ,30 °C.

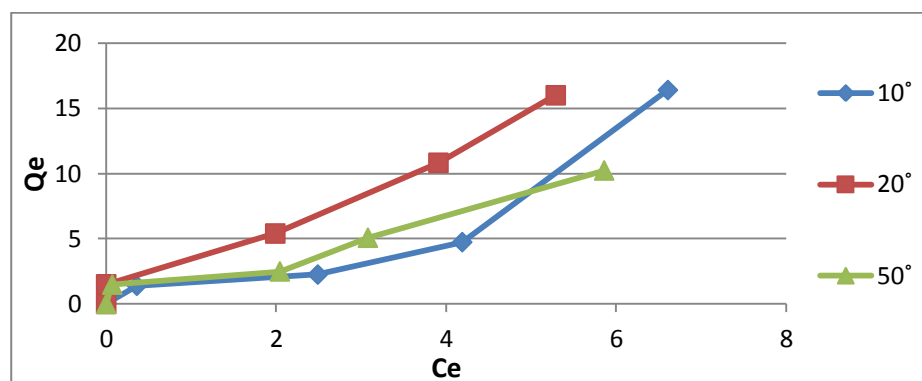


Figure III.25: Isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur le CA à 10 ,20 ,50 °C.

Les isothermes d'adsorption montrent que la quantité minimale du 2-chlorophénol est absorbée à 10°C. Ceci nous permet de dire que l'augmentation de la température favorise l'élimination du 2-chlorophénol. L'isotherme d'adsorption illustrée dans les figures ci-dessus montre que l'adsorption du CP sur les trois supports est de type S pour le CB,CA et CC (T=10,30°C) et de type L pour le CC à T=20°C .

III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol par CB, CC et CA

De nombreuses modélisations sont utilisées dans la littérature pour décrire les adsorptions du 2-chlorophénol. Notre étude se limitera seulement aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, car ils sont les plus simples et les plus répandus [70].

III.8.1. Isotherme de Langmuir

Les isothermes de Langmuir ont été obtenues en traçant les droites $Ce/Q_e=f(Ce)$ (figures III.26 – III.28). A partir des pentes et des ordonnées à l'origine, les paramètres de Langmuir : la capacité maximum d'adsorption (Q_{max}) et la constante énergétique de Langmuir (b) ont été respectivement déduites.

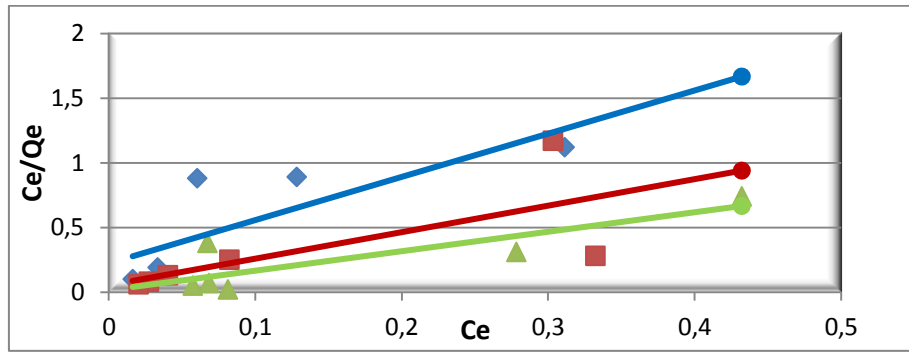


Figure III.26 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20 et 30°C.

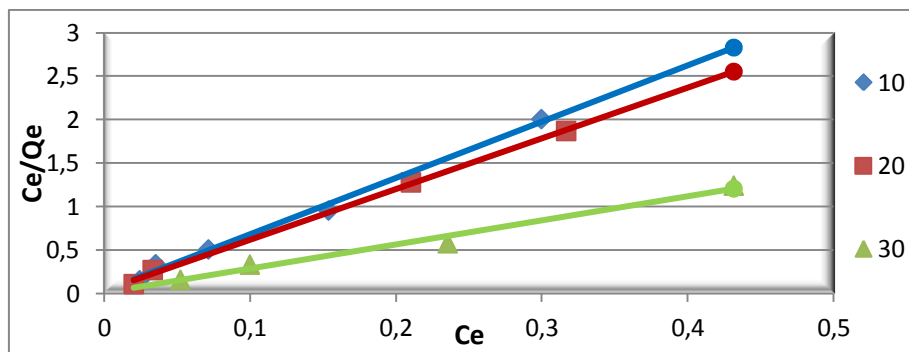


Figure III.27 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20 et 30°C.

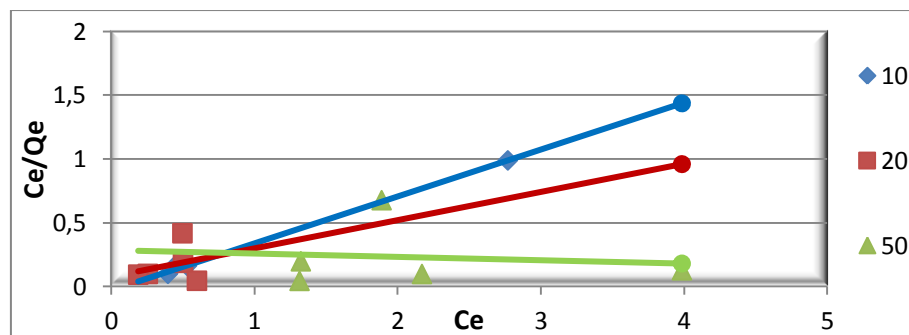


Figure III.28: Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption de 2-chlorophénol sur CA à 10, 20 et 50°C

III.8.2. Isotherme de Freundlich

Les isothermes de Freundlich ont été obtenues en traçant $\ln(Q_e) = f(\ln(C_e))$.

Les **Figures III.29, III.30 et III.31**, illustrent l'applicabilité du modèle de Freundlich pour le 2-chlorophénol sur les 3 adsorbants.

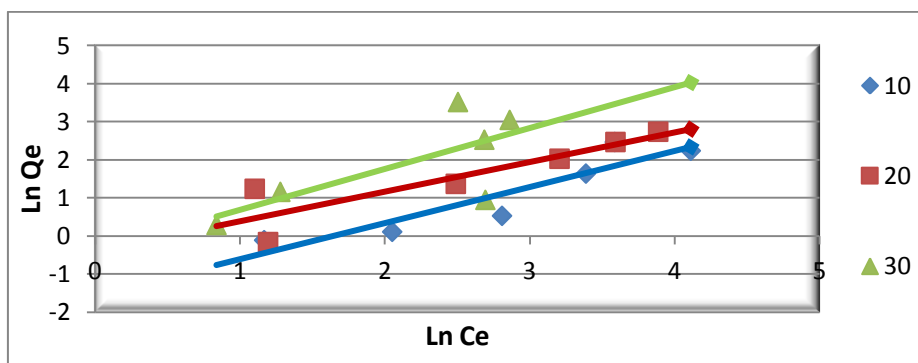


Figure III.29: Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20 et 30°C.

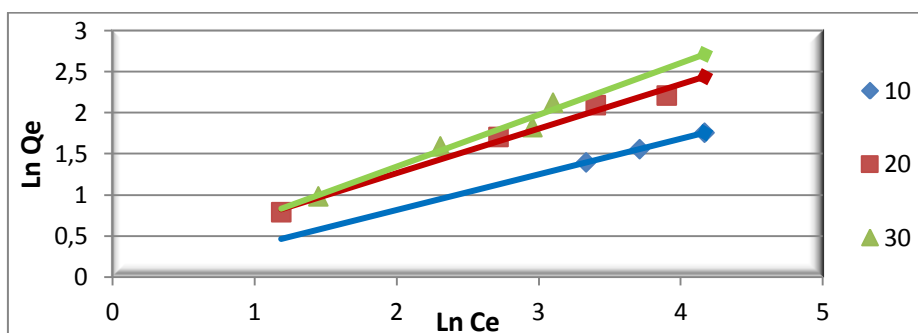


Figure III.30 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20 et 30°C.

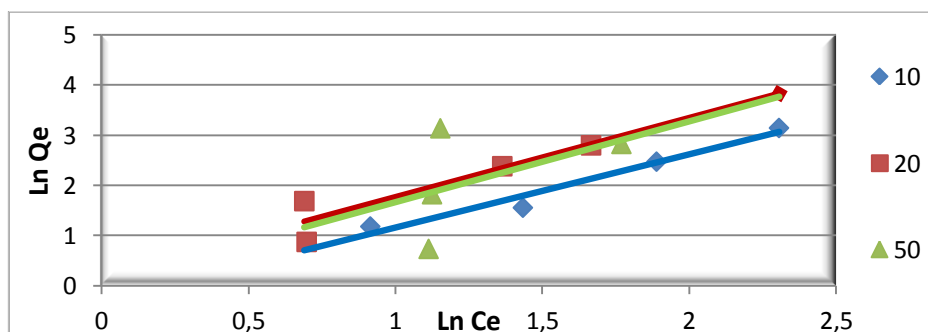


Figure III.31 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20 et 50°C

III.8.3. Isotherme de Temkin

Les isothermes de Temkin ont été obtenues en traçant l'équation linéaire $Q_e/Q_{max} = f(\ln C_e)$. Les Figures (III.32, III.33 et III.34), illustrent l'applicabilité du modèle de Temkin pour le 2-chlorophénol sur les 3 adsorbants.

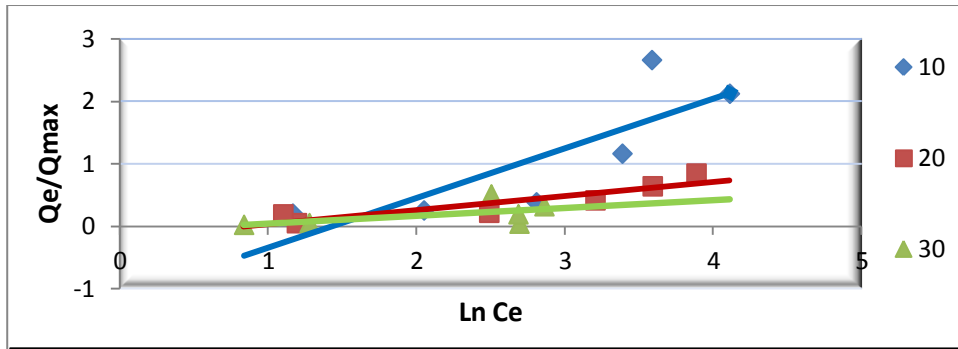


Figure III.32: Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20 et 30°C.

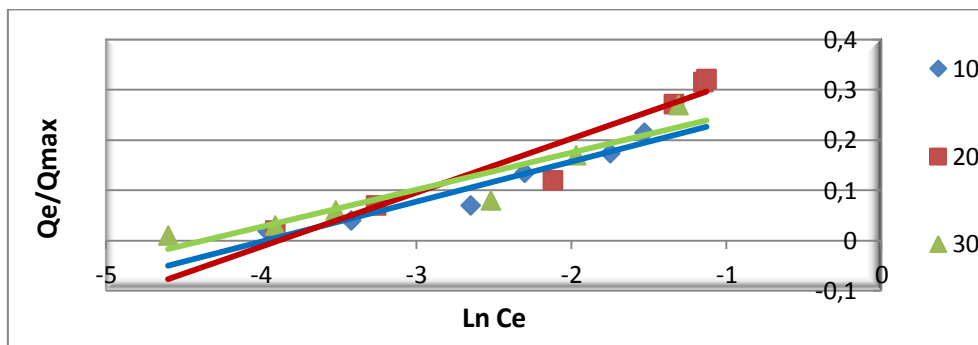


Figure III.33 : Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20 et 30°C.

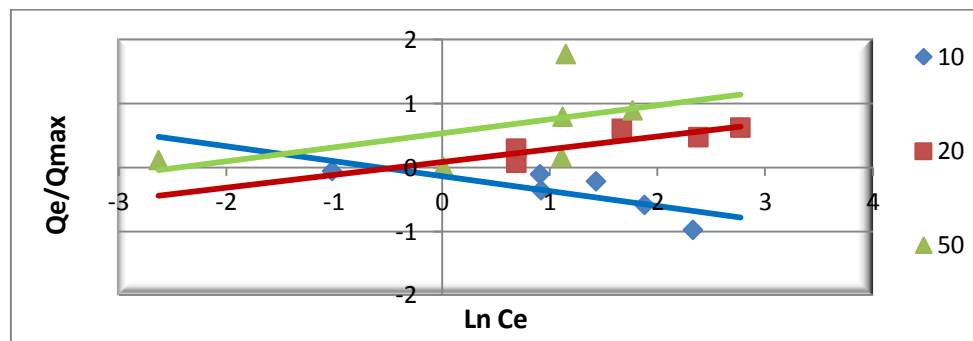


Figure III.34: Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20 et 50°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les constantes des trois modèles sont déterminées graphiquement et représentées dans le **tableau III.8**

Tableau III.8 : Valeurs des paramètres des modèles d'adsorption du 2-chlorophénol sur la (CB), (CC) et le (CA) à 10, 20 et 30 ou 50°C .

		Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
Adsorbant	T (°C)	b (l/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²	n	K _F	R ²	ΔQ (KJ/mol)	K _T	R ²
CB	10	0.223	4.48	0.644	1.055	0.211	0.851	23.40	17.09	0.676
	20	0.489	18.58	0.489	1.295	0.676	0.793	15.25	5.15	0.821
	30	0.716	66.66	0.726	1.030	0.684	0.509	13.99	1.26	0.312
CC	10	0.037	26.66	0.993	2.30	0.952	0.997	19.48	2.18	0.933
	20	0.039	28.49	0.999	1.85	1.201	0.987	12.59	1.58	0.925
	30	0.041	80	0.984	1.58	1.088	0.965	9.24	0.86	0.878
CA	10	0.031	21.41	0.999	0.68	0.743	0.966	10.09	0.26	0.610
	20	0.077	32.89	0.269	0.63	1.062	0.839	12.24	0.25	0.675
	50	0.284	34.01	0.579	0.64	1.213	0.224	12.26	0.26	0.270

Ces divers résultats montrent que le modèle de Langmuir conduit à une bonne corrélation pour l'isotherme de l'adsorption du 2-chlorophénol sur la caroube carbonisée à $T=20$ et 30°C et le charbon actif à $T=10^{\circ}\text{C}$ avec des bons coefficients de corrélation ($R^2 > 0.984$). Par contre l'adsorption du CP sur la caroube brute à $T=10$ et 20°C est compatible avec les modèles de Freundlich et Temkin avec des coefficients de corrélation $R^2=0.851$ et $R^2=0.821$ respectivement.

Pour les trois adsorbant, Q_{\max} et b augmentent quand la température croit. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que le nombre de site d'adsorption disponible s'accroît quand la température augmente ou encore si on considère que le volume des pores de certains adsorbants augmente quand la température augmente.

Les constantes de Freundlich K_F correspondent à la capacité d'adsorption maximum d'un polluant considéré par un adsorbant. Elles augmentent avec la température pour chaque adsorbant [71].

Les résultats de l'application du modèle de Temkin montrent que pour CB et CC, la chaleur d'adsorption ΔQ et le K_T diminuent avec la température. Alors que pour le CA, elles varient légèrement [72].

III.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

III.8.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est appliqué aux résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons tracé les droites $\ln(Q_e - Q_t) = f(\text{temps})$. Les paramètres du pseudo premier ordre (la constante cinétique k_1 (min^{-1}) et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g)) ont été déduits de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces courbes respectivement. Les résultats sont représentés sur les figures III.35 – III-37.

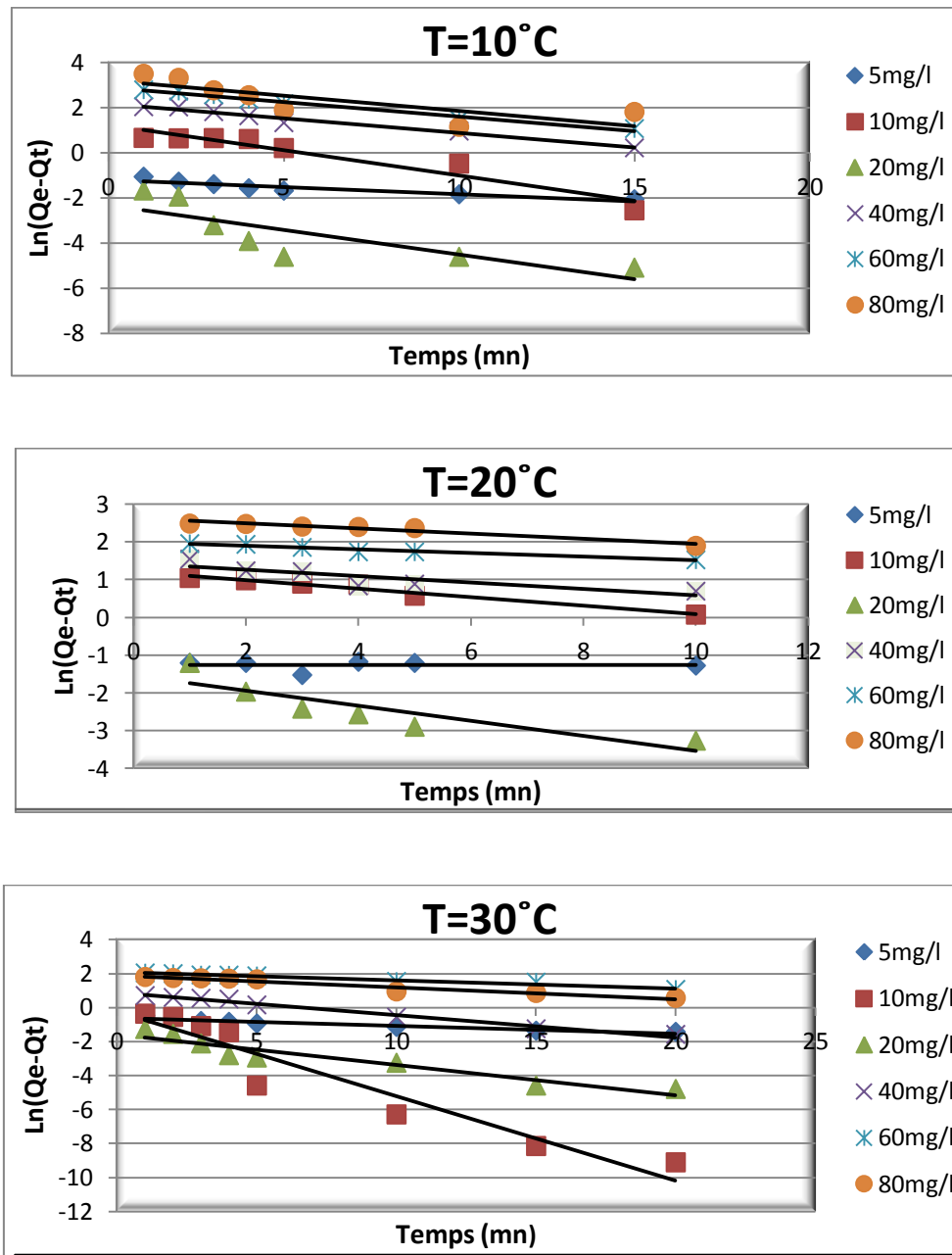


Figure III.35 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20, 30°C

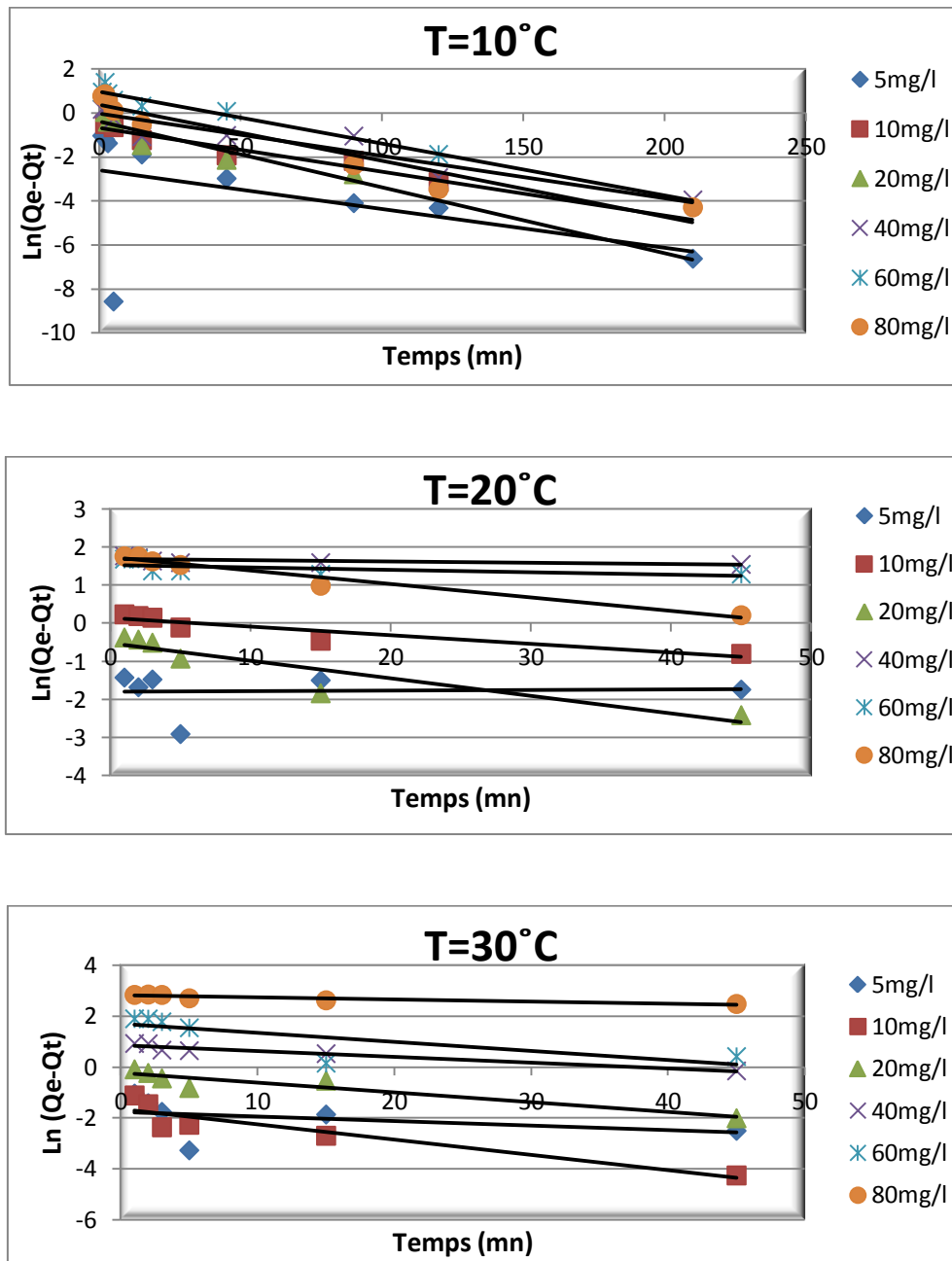


Figure III.36 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20, 30°C

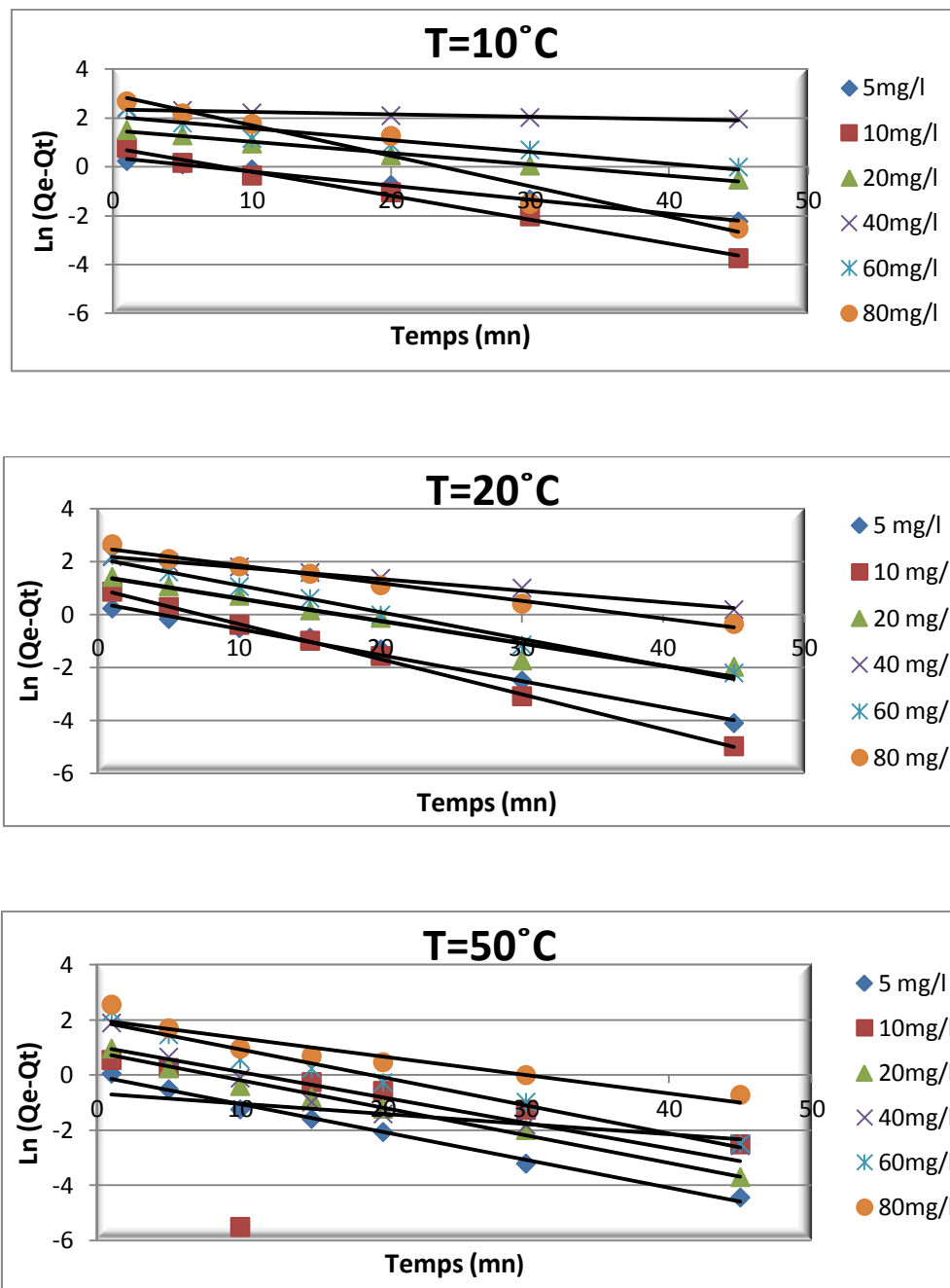


Figure III.37 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20, 50°C

- ✓ Les coefficients de corrélation du modèle pseudo premier ordre, sont donnés dans le tableau III.9

Tableau III.9 : les coefficients de la cinétique du pseudo premier ordre.

Adsorbant		Cinétique du pseudo premier ordre		
		10 °C	20 °C	30 °C(CC, CB) 50°C (CA)
		R ²		
CB	5	0.912	0.264	0.917
	10	0.914	0.970	0.869
	20	0.903	0.766	0.664
	40	0.982	0.733	0.977
	60	0.965	0.951	0.981
	80	0.235	0.262	0.627
CC	5	0.236	0.003	0.143
	10	0.854	0.836	0.857
	20	0.928	0.848	0.882
	40	0.899	0.849	0.942
	60	0.939	0.354	0.583
	80	0.932	0.965	0.852
CA	5	0.976	0.987	0.980
	10	0.987	0.991	0.856
	20	0.981	0.944	0.988
	40	0.912	0.968	0.651
	60	0.891	0.894	0.970
	80	0.945	0.946	0.894

III.8.2.Modèle du pseudo-second ordre

En se référant à l'équation linéaire du pseudo second ordre $t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + (1/q_e) \cdot t$, nous traçons les courbes t/q_t en fonction de t . Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur les figures III.38 – III.40.

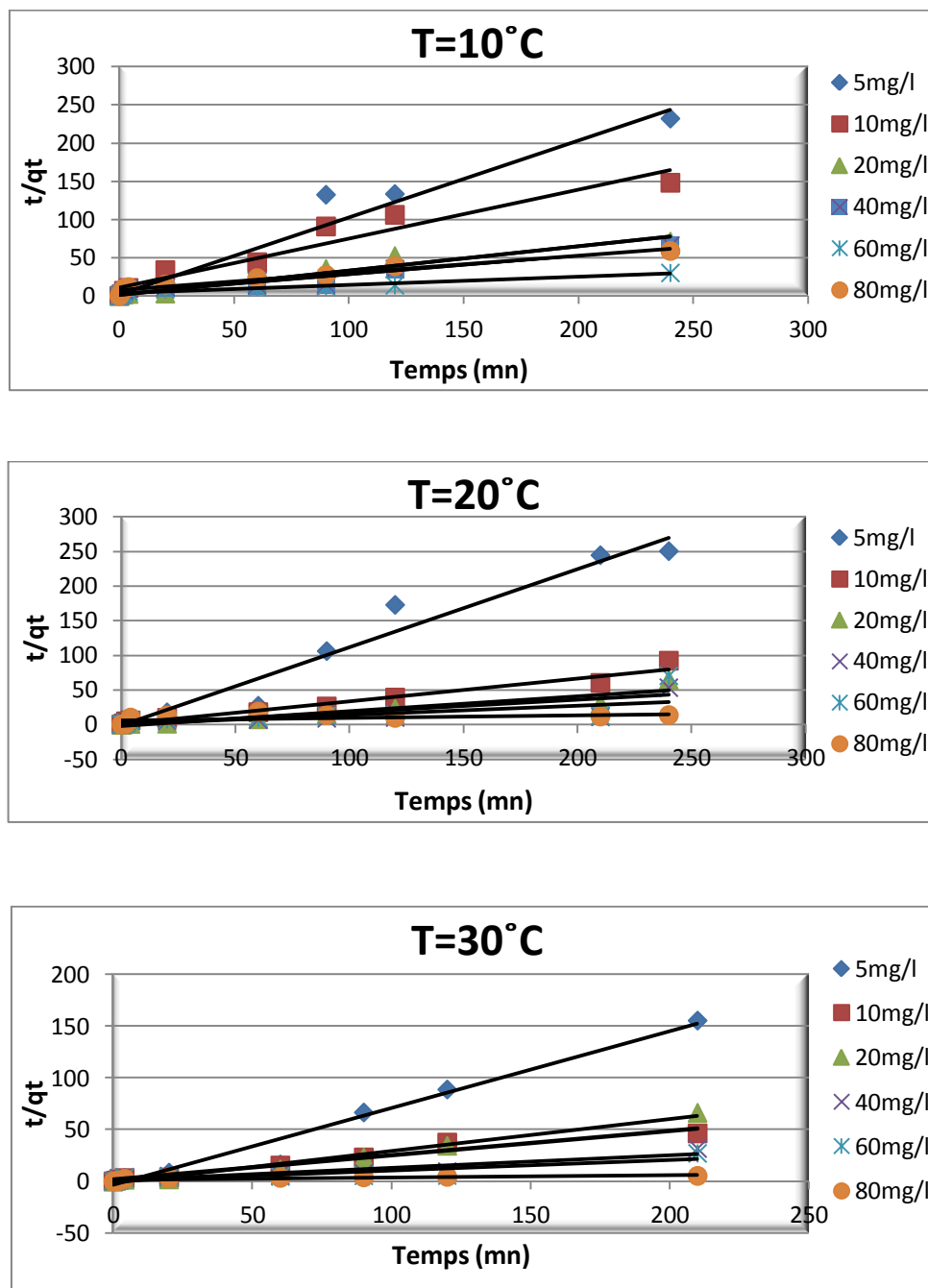


Figure III.38 : Modèle cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CB à 10, 20,30°C.

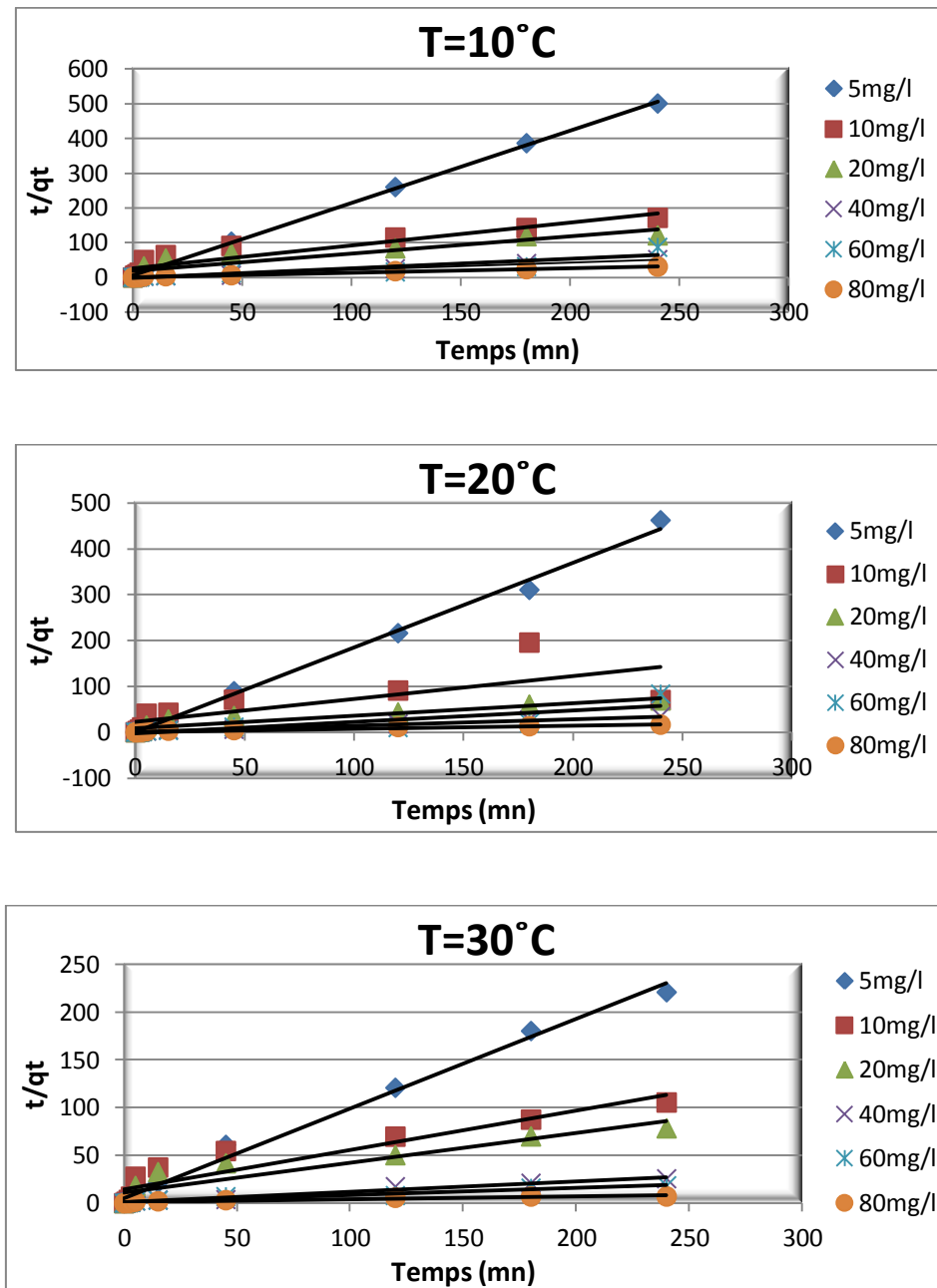


Figure III.39 : Modèle cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CC à 10, 20, 30°C.

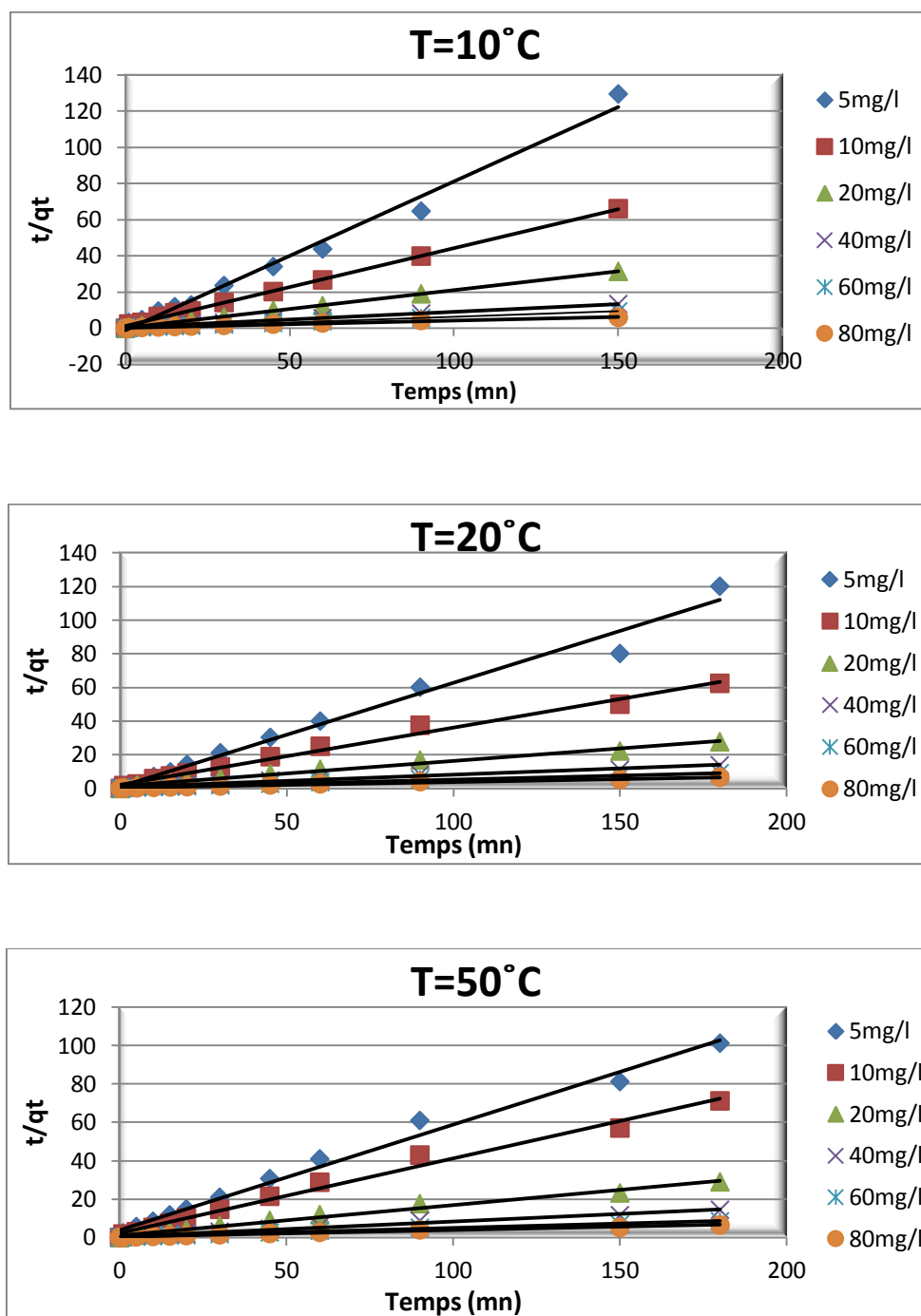


Figure III.40 : Modèle cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du 2-chlorophénol sur CA à 10, 20, 50°C.

Les paramètres du modèle pseudo second ordre, calculés graphiquement sont donnés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : paramètres de la cinétique du pseudo-premier ordre et leur coefficient de corrélation.

Adsorbant		Cinétique pseudo second Ordre											
		10°C				20°C				30° (CB et CC) ; 50°(CA)			
C ₀ mg/l	Q _{e,ex}	K ₂	R ²	Q _{e,cal}	Q _{e,ex}	K ₂	R ²	Q _{e,cal}	Q _{e,ex}	K ₂	R ²	Q _{e,cal}	
CB	5	0.89	0.26	0.948	0.98	0.85	0.05	0.962	0.89	1.34	0.05	0.970	1.35
	10	1.12	0.19	0.887	1.55	3.49	0.04	0.990	3.03	3.21	0.02	0.964	4.23
	20	2.70	0.09	0.952	3.15	3.97	0.07	0.880	4.65	2.60	0.26	0.982	3.33
	40	5.20	0.20	0.782	4.16	7.66	0.15	0.813	8.07	12.66	0.12	0.864	8.19
	60	11.9	0.15	0.993	9.37	11.85	0.11	0.606	9.56	11.25	0.21	0.794	9.95
	80	9.48	0.07	0.995	4.46	15.64	0.09	0.996	27.7	41.88	0.02	0.993	44.2
CC	5	0.49	0.20	0.999	0.48	0.55	0.09	0.996	0.54	0.80	0.03	0.993	1.06
	10	1.04	0.12	0.871	1.54	2.02	0.19	0.941	2.00	1.92	0.19	0.881	2.43
	20	1.79	0.20	0.945	2.04	3.47	0.10	0.878	3.63	2.98	0.02	0.897	3.22
	40	3.59	0.11	0.896	4.73	7.46	0.18	0.737	7.14	8.23	0.19	0.975	9.17
	60	5.74	0.20	0.992	3.57	5.02	0.28	0.967	4.03	11.33	0.22	0.958	13.5
	80	6.63	0.22	0.993	7.81	9.16	0.03	0.991	14.7	21.64	0.15	0.915	33.33
CA	5	1.39	0.16	0.998	1.21	1.5	0.17	0.997	1.61	1.48	0.04	0.999	1.85
	10	2.25	0.31	0.999	2.32	2.4	0.28	0.989	2.95	2.09	0.05	0.988	2.63
	20	4.74	0.05	0.999	4.83	5.40	0.12	0.987	6.75	5.08	0.13	0.990	6.32
	40	11.2	0.02	0.998	12.5	10.83	0.18	0.989	14.2	13.24	0.08	0.988	14.28
	60	16.4	0.12	0.999	16.6	16.01	0.25	0.997	20.8	17.69	0.05	0.989	24
	80	20.9	0.02	0.988	24.2	22.40	0.04	0.987	28.8	23.04	0.18	0.998	28.57

D'après les résultats du pseudo premier ordre, il est clair que l'équation de Lagergren du premier ordre n'est pas applicable car nous avons des faibles valeurs des coefficients de corrélation.

Par contre, d'après les résultats du pseudo second ordre, les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation sont proches de l'unité, et les valeurs des capacités d'adsorption calculées sont proches de celles expérimentales. Nous pouvons conclure que les cinétiques d'adsorption du 2-chlorophénol sont mieux décrites par le modèle du pseudo deuxième ordre que celui du premier ordre.

Ce modèle cinétique du pseudo second ordre a été utilisé avec succès par plusieurs auteurs pour décrire l'adsorption de soluté sur le charbon actif [67].

III.10. Les grandeurs thermodynamiques

L'effet thermique caractérisant la solidité de la liaison de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant est déterminé par la relation entre le coefficient de distribution du 2-chlorophénol et les paramètres thermodynamiques [66].

Le coefficient de distribution est déterminé par l'équation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ ; \quad \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d$$

$$K_d = C_0 - C_e / C_e \quad \text{et} \quad \ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$$

Avec :

- ✓ K_d : constante de distribution (constante d'équilibre) ;
- ✓ ΔH° : variation de l'enthalpie standard (**J/mol**) ;
- ✓ ΔS° : variation de l'entropie standard (**J/mol.K**) ;
- ✓ R : constante des gaz parfaits (**8,32 J/mol. K**) ;
- ✓ T : température (**K**) ;
- ✓ ΔG° : enthalpie libre standard (**J/mol.**)

- ✓ ΔH° et ΔS° sont des paramètres thermodynamiques déduits respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites $\ln K_d$ en f (1/T) tracées respectivement. Les différentes valeurs obtenues sont données dans le **Tableau III.11**.

Tableau III.11 : Les grandeurs thermodynamiques.

Adsorbant	T (°C)	ΔS° (J / mol K)	ΔH° (kJ / mol)	ΔG° (kJ /mol)
CB	10	105.92	32.04	2.21
	20			0.26
	30			-1.8
CC	10	240.6	70.64	1.9
	20			-0.43
	30			-2.36
CA	10	63.67	19.83	2.32
	20			0.15
	50			-0.51

D'après le tableau ci-dessus, la valeur positive de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du CP suit un processus endothermique. Pour CB et CA, les valeurs de ΔH° sont inférieures à 40 KJ / mol, donc il s'agit d'une physisorption. Par contre pour le CC, nous avons une chimisorption ($\Delta H^\circ > 40$ KJ/mol.). Nous avons $\Delta S^\circ > 0$ indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre $\Delta G^\circ < 0$, montre que le processus d'adsorption est spontané. La diminution de ΔG° , indique que le processus d'adsorption du CP est favorisé par le chauffage [73].

Conclusion générale

Conclusion générale

Les chlorophénols sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme agents de préservation pour le bois, les fibres végétales et le cuir. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué alors souvent une technique de choix complémentaire à la filière de base.

Par le traitement d'adsorption, les molécules organiques sont éliminées d'une eau sans être modifiées. Le charbon actif largement utilisé en traitement des eaux polluées, mais compte tenu des inconvénients rencontrés lors de la mise en œuvre ainsi que son coût élevé, il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention des chlorophénols par adsorption sur la caroube de la région de Tlemcen.

L'objectif de cette étude est de tester les propriétés spécifiques d'adsorption de différents adsorbants (charbon actif, caroube brute, caroube carbonisée) *vis-à-vis* du 2-chlorophénol.

Par ailleurs, les essais d'adsorption du 2-chlorophénol, ont mis en évidence l'influence de certains facteurs tels que le pH, le temps de contact, la masse du solide et la température.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les efficacités du traitement d'adsorption du 2-chlorophénol, sont variables selon les matériaux adsorbants testés.
- ✓ Le charbon actif s'est avéré un meilleur adsorbant, présentant un rendement d'adsorption de l'ordre de 94%. Ceci peut être attribuable notamment à sa grande surface spécifique et à sa porosité appréciable.
- ✓ Pour certains cas, le pouvoir adsorbant des matériaux issus de la caroube (le charbon et le brut) *vis-à-vis* le 2-chlorophénol est similaire à celui du charbon actif.
- ✓ Le suivi des réactions avec le temps, a montré des cinétiques assez rapides la première heure, ensuite un ralentissement des réactions jusqu'à 180 min. Ce dernier aspect est caractéristique du phénomène de diffusion à travers la porosité du matériau.
- ✓ L'adsorption du 2-chlorophénol sur les trois supports est de type S.
- ✓ Les isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol sur le charbon actif et la caroube sont décrites de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et Freundlich.
- ✓ Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre appliqués, montrent que le modèle pseudo seconde ordre est le mieux adapté.

Conclusion générale

- ✓ L'étude thermodynamique montre que dans certain cas, l'adsorption du 2-chlorophénol se fait de manière spontanée. Le processus est endothermique pour les trois supports. Pour la caroube brute et le charbon actif, il s'agit d'une adsorption physique. Par contre, pour la caroube carbonisée, il s'agit d'une chimisorption.
- ✓ La caroube est un biomatériau possédant un pouvoir adsorbant intéressant, elle peut être utilisée comme adsorbant.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **M. GIRIN, E.MAMACA, (2010).** Pollutions chimiques accidentelles du transport maritime, Editions Quae, p : 22.
- [2] **WW.ECKENFELDER, (1982).** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Ed. Lavoisier, Paris, Edition, p : 84.
- [3] **S. HEINRICH et M. HERGT, (1990).** Atlas de l'Ecologie, Edition La poche, p : 286.
- [4] **C. SIBIEUDE, T.SIBIEUDE, Préface : J-M. ALBERTINI, (1993).** Les Rouages Economiques de l'Environnement, les Editions de l'Atelier, Paris, p : 42
- [5] **A.VAILA, (1998).** Eléments de toxicologie. Ed. Médicales Internationales. Lavoisier-Paris, p : 521.
- [6] **J-C AMIARD, (2011).** Les risques chimiques environnementaux (Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes), Editions TEC & DOC. Lavoisier-Paris, p : 55.
- [7] **C.F-MERLE, (2003).** Etude de matériaux a base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert, université Lyon (France).
- [8] **C. M. SANTANA, M.E. T. PADRON, Z. S. FERRERA, J.J. S, (2007).** Rodriguez, Development of a solid phase microextraction method with micellar desorption for the determination of chlorophenols in water samples Comparison with conventional solid-phase microextraction method, J. Chromatography A, p : 13-20.
- [9] **X. XIN-HUA, H. PING, J. JIAN, H, ZHI-WEI, (2005).** Fe salts as catalyst for the wet oxidation of ochlorophenol, Xu et al. / J Zhejiang Univ SCI, 6B(6), p:569-573.
- [10] **M .CZAPLICKA, (2004).** Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment, Science of the Total Environment, 322 (1), p: 21-39.
- [11] **S. N SINGH.** Microbe- Induced Degradation of Pesticides, Edition Springer, p : 27.
- [12] **M. CZAPLICKA, (2004).** Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, Review, Science of the Total Environment 322, p : 21-39.

Référence bibliographique

- [13] **A. RIBEIRO, M.H. NEVES, M.F. ALMEIDA, A. ALVES and L. SANTOS, (2002).** Direct determination of chlorophenols in landfill leachates by solid-phase micro-extraction–gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 975, P: 267-274.
- [14] **A. GHOLIZADEH, M. KERMANI, M. GHOLAMI and M. FARZADKIA, (2012).** Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal Using Granulated Activated Carbon and Rice Husk Ash. *Tooloe Behdasht* ; 11 (3), p: 66-79.
- [15] **C. LAFLEUR, J. FORTIER, L. KHAROUNE et M. KHAROUNE, (2008).** Evaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles, Rapport commandité par la Sodim (Société de développement de l'industrie maricole inc).
- [16] **I.K. BOUAZIZ, (2014).** Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier.
- [17] **C. M. CREANGĂ, (2007).** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, École Doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés, Toulouse, p : 8.
- [18] **O. JR KARNITZ, L. VINICIUS ALVES GURGEL, J. C PERIN DE MELO, V. R BOTARO , T. M SACRAMENTO MELO, R. P. DE FREITAS GILB and L. F. GIL, (2007).** Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresource Technology*, 98, p: 1291-1297.
- [19] **S. MONCADA, R.M. PALMER and E.A. HIGGS, (1991).** Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. *Pharmacol. Rev.*, 43, p : 109–142.
- [20] **C.E. CHITOUR, (2004).** Physicochimie des surfaces, Office des Publications Universitaires, p : 87-100.
- [21] **W.J. WEBER and B.M. VANVLIT,** Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Edition I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.
- [22] **S. CAILLÈRE, S.HENIN et M. RAUTUREAU, (1982).** Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I. Edition Masson.
- [23] **S. CAILLÈRE, HENIN S and M .RAUTUREAU , (1982).** Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I. Edition Masson.
- [24] **J.P. WAUQUIER, (1998).** Publications de l'institut français du pétrole : « Le Raffinage du Pétrole ». Edition Technip, Paris.

- [25] **M. NDONG, C. MAR-DIOP, F. SAMB, EL HADJI NGOM et O. SOCK, (2009).** L'adsorption du fluor par les os calcinés : Étude de la régénération en batch par l'hydroxyde de sodium après saturation, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* p: 1 – 7.
- [26] **M.I. TEMKIN and V. PYZHEV, (1940).** Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim.*, 12, p: 327–356.
- [27] **I. LANGMUIR, (1916).** The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids', *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), p: 2221 – 2295.
- [28] **B. JAYALAKSHMI, T. RAMACHANDRAMOORTHY, A. PAULRAJ, G.VEERAPANDIAN1, S. MUSTHAFA KANI1 and G.G. NAGANATHAN1, (2014).** A green technique for water softening, *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3.
- [29] **B. ADANE, K. SIRAJ and N. MEKA, (2015).** Kinetic, equilibrium and thermodynamic study of 2-chlorophenol adsorption onto *Ricinus communis* pericarp activated carbon from aqueous solutions, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8, p : 3–4, 1–12.
- [30] **S.J. ALLEN, G. MCKAY and K.Y.H.J. KHANDER, (1989).** *Chemical Technology and Biotechnol.* 45, p: 291.
- [31] **M.S. CHIOU and L. HY, (2002).** Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *J. Hazard Mater*, 93, p: 233.
- [32] **T. CHOUCANE, S. CHOUCANE et A. BOUKARI, (2013).** Elimination du manganèse en solution par le kaolin, *Etude cinétique et thermodynamique. Revue des Energies Renouvelables*, 16 (2).
- [33] **M.Y. TENG and S.H. LIN, (2006).** Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds, *Desalination*, 194, p: 156–165.
- [34] **C.C. MANOLE, (2007).** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), *Thèse de Doctorat, Polytechnique de Toulouse*, p : 8-9.
- [35] **N. J. KROU, (2010).** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*, p : 26.

Référence bibliographique

- [36] **A. COLIN-CRUZ, C. BARRERA-DIAZ, M.C.M. JIMENEZ MALEON and C. FALL, (2003).** Activated Carbon from Sewage Sulldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4, Granada (Spain), p: 21-25.
- [37] **L.M. SUN et F. MEUNIER, (2007).** Adsorption : aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, J 2 730.
- [38] **J. PERRONE, (1999).** Etude des propriétés de rétention des carbonates fluoroapatites vis –à vis de Ni (II), Th (IV) Thèse de Doctorat, Orsay, Paris.
- [39] **P.QUEZEL et S. SANTA, (1963).** Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales (tome1), Edition du centre national de la recherche scientifique, p: 557.
- [40] **P. I. ORPHANOS and J. PAPACONSTANTINO, (1969).** The carob varieties of Cyprus, Ministry of Agriculture and Natural Resource, Nicosia.
- [41] **R.AVALLONE, M.PLESSI, M. BARALDI and A.MONZANI, (1997).** Determination of Chemical Composition of Carob (*Ceratonia siliqua*), Protein, Fat, Carbohydrates, and Tannins, Journal of Food Composition and Analysis, 10, p: 166–172.
- [42] **B .BENGOECHEA, A. ROME RO, A. VILLANUEVA, G. MORENO, M. ALAIZ, F. MILLÁN, A. GUERRERO and M.C. PUPPO, (2008).** Composition and structure of carob (*Ceratonia siliqua* L.) germ protein, Food Chemistry, 107 (2), p: 675-683.
- [43] **N. BOUZOUTA, A. KHALDI, S. ZGOULLI, L. CHEBIL, R. CHEKKI, M.M. CHAABOUNI and P.THONART, (2007).** The analysis of crude and purified locust bean gum: A comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia, Food Chemistry, 101, (4), p: 1508-1515.
- [44] **P. BOUDY, (1950).** Economie forestière Nord-Africain (tome II) : Monographie et traitement des essences forestières. Edition Larose, Paris, p : 443-445.
- [45] **M. AIT CHITT, M. BELMIR et A. LAZRAK, (2007).** Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier, Transfert de Technologie en Agriculture, N°153, Rabat, p : 1-4.
- [46] **A. LOUCA and A. PAPAS, (1973).** The effect of different proportions of carob pod meal in the diet on the performance of calves and goats, Anim. Prod., 17, p: 139-146.
- [47] **M.SAHLE , J. COLEON and C. HAAS, (1992).** Carob pod (*Ceratonia siliqua*) meal in geese diets, Brit. Poultry Sci., 33, p: 531-541.

- [48] **S. SÁNCHEZ, L.J.LOZANO, C. GODINEZ, D.JUAN, A.PÉREZ and F.J. HERNÁNDEZ, (2010).** Carob pod as a feedstock for the production of bio - ethanol in Mediterranean areas, *Applied Energy*, 11, p: 3417-3424.
- [49] **D.P.MAKRIS and P. KEFALAS, (2004).** Carob Pod as a source of polyphenolic Antioxidants, *Food Technol. Biotechnol.*, 42 (2), p: 105–108.
- [50] **D.K. JONES, (1953).** Carob culture in Cyprus, Rome.
- [51] **Z.GHRABI, (1995).** A Guide to Médicinal Plants in North Africa.
- [52] **A. M. FARHAN1, N. M. SALEM, A. L. AHMAD and A. M. AWWAD, (2012).** Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Heavy Metals by *Ceratonia Siliqua* Bark, *American Journal of Chemistry*, 2(6), p : 335-342.
- [53] **F. GÜZEL, H. SAYĞILI, G. A. SAYĞILI and F. KOYUNCU, (2015).** New low cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling, *Journal of Molecular Liquids*, 206, p: 244 – 255.
- [54] **M. ABBAS, (2015).** Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes, p : 76.
- [55] **M. A. SLASLI , (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel
- [56] **J. BOUAYED, (2007).** Etude de la corrélation anxiété / statut oxydatif des granulocytes chez la souris et évaluation des effets antioxydants / neuroactifs des polyphénols extraits de *Prunus domestica* L.*Prunus domestica* L. Thèse de Doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz, p 10 14- 69- 72- 74.
- [57] **H. BENABDALLAH, (2016).** Techniques d'extraction, de purification et de conservation .Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas de Sétif, p: 20.
- [58] **G.SOLOMONS et C.FRYHLE, (2006).** Chimie organique, Dépôt légal-Bibliothèque National du Québec
- [59] **N. BABAKHOYA, (2010).** Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, p: 52.
- [60] **O.E.IGBINOSA, E.E. ODJADJARE, V. N. CHIGOR, L. H. IGBINOSA, A. O.EMOGHENE, F.O. EKHAISE, N. O. IGIEHON and O. G. IDEMUDIA, (2013).**Toxicological Profile of Chlorophénols and Their Derivatives in the Environment : The Public Health Perspective, *The Scientific World Journal*, p : 1-11.

Référence bibliographique

- [61] **N. SEDIRA, (2013).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, p : 87.
- [62]. **L. AMIROUCHE, (2011).** Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des poly phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p : 61
- [63]. **E. F. IBANEZ, (2002).** Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat, Université de Neuchatel, p : 49.
- [64]. **T. DJIDEL, (2011).** Etude de la preparation d'un charbon actif a partir des grain d'olives et application sur rejets industriels, Mémoire de Magister. Université Med-Boudiaf d'Oran, p: 54
- [65]. **A.S. OZCAM, A.OZCAM (2003),** Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid activated bentonite, *j Colloid Interf. Sci.* p: 39-46
- [66]. **Y.N. MEZENNER, Z.BENSAADI, H.LAGHA, A.BENSMAILI, (2012).** Etude de l'adsorption d'une mixture de composes biorécalcitrants en milieu aqueux, *Larhyss Journal*, p : 7-16
- [67]. **M. A.DABHAD , M.B.SAIDUTTA, D. V. R .MURTHY, (2009).** Adsorption of phenol on granular activated carbon from nutrient medium. Equilibrium and kinetic study. *Int. J. Environ. Res.*, 3(4), 557-568.
- [68]. **MANE VS., MALL ID., SHRIVASTAVA VC. (2007).** Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments*, 73, p:269.
- [69]. **D.HUI, JIANJIANG LU., GUOXUE LI., GENLIN ZHANG., XUGEN WANG., (2011).** Adsorption of methylene blue on adsorb materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, p : 326– 334.
- [70]. **S. BOUZID, (2015).** Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums. Thèse de Doctorat, Université d'oran Mohamed Boudiaf, p : 106.
- [71]. **M.BOUDERGA , (2015).** Adsorption du vert malachite par des composites « ALGINATE/BENTONITE ».Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen. p : 51.
- [72] **H.BOULKRAH , (2008).** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955- Skikda. p : 119.

Référence bibliographique

- [73]. **A.CHOUMANE, W MAHSAR , (2014)**. Etude de l'élimination de la Rhodamine B par adsorption sur la bentonite brute et traitée, Mémoire de Master, Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA.

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة امتزاز ثاني كلورو-فينول على مختلف الممتزات (مسحوق الكربون المنشط ، الخروب الخام والخروب المتفحم) (وظهرت اختبارات الامتزاز ان التوازن ينشأ بعد ١٢٠ دقيقة و قد تم تحليل مختلف المعلمات التجريبية : كتلة، مكثف، درجة الحرارة و درجة الحموضة... الخ و قد اظهرت النتائج التجريبية ان امتزاز ثاني كلورو-فينول هو افضل مع مسحوق كربون المنشط. و قد تم تحديد سعة الامتزاز

الكلمات المفتاحية : ثاني كلورو-فينول, الكربون, المتفحم, الخروب, الامتصاص, الحركية, النضامية

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du 2-chlorophénol sur différents adsorbants (charbon actif, caroube carbonisée et caroube brute). Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit aux alentours de 120 minutes. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : masse d'adsorbant, pH et la température ...etc.). Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du 2-chlorophénol est meilleure sur le charbon actif. La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol a été étudiée.

Mots clés: 2-chlorophénol, charbon actif, caroubier, adsorption, isothermes, cinétique.

Abstract

This work concerns the study of the adsorption of 2-chlorophénol on various adsorbents (activated carbon, carbonized carob and raw carob). The adsorption tests showed that equilibrium was established around 120 minutes. Different experimental parameters were analyzed: mass of adsorbent, pH and temperature.... etc.). The experimental results showed that adsorption of 2-chlorophenol is better for activated carbon. The adsorption capacity was determined using the Langmuir and Freundlich isotherms. The kinetics of adsorption of 2-chlorophenol was studied.

Key words: 2-chlorophénol, activated carbon, carob, adsorption, isotherms, kinetic.