



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par :

M^{elle} Taam Sarah

Sur le thème

**Etude expérimentale de l'élimination du cobalt par adsorption sur un
matériau issu des fruits de *Ceratonia siliqua* L. (Les caroubes)**

Soutenu publiquement le 08 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme MERGHACHE Salima	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
Mr FERRAH Nacer	Maitre de conférences	Centre Universitaire de Naama	Examineur

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes chers parents qui surveillent mon confort et cherchent mon succès.

" Qu'Allah les protège de tout mal "

- Mon frère « Mohammed » et ma sœur « Zoubida » qui sont toujours encouragés et qui étaient toujours présents pour moi.
- Mon grand père que Allah ait son âme en sa sainte miséricorde.
- Ma grande mère puisse Allah la garder.
- Ma copine « Ikrem » en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.
- Tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé, dans le cadre de la préparation de Master en Chimie de l'Environnement, au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "*LCIE*" de l'Université Abou Bakr BELKAID.

Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur au sein de l'Université de Tlemcen, Madame *MERGHACHE Salima*, pour l'excellent encadrement délivré au cours de mon projet de fin d'étude, pour sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité et surtout pour la bonne humeur qu'elle communique avec le monde.

Je suis consciente de l'honneur que m'a fait Madame *MOKHTARI Malika*, en étant présidente du jury et Monsieur *FERRAH Nacer*, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin, par un geste, une parole ou un conseil. Sans oublier tous mes enseignants qui m'ont assurés des études de haut niveau et qui me permis d'acquérir des connaissances.

LISTE DES SYMBOLES

Co : Le cobalt

Q_t : La quantité de soluté adsorbée au temps t (mg/g).

Q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q₀ : La quantité initiale de soluté (mg/g).

k₁ : Une constante cinétique (min⁻¹).

C_e : Concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F et **n** : Constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant.

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

Q_m : Capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K₀ : Constante d'équilibre de Temkin.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

pH : Potentielle d'hydrogène.

t : Le temps (min).

min : Minute.

pKa : Détermine la force d'un acide.

ΔG° : La variation d'enthalpie libre

ΔH° : La variation d'enthalpie

ΔS° : La variation d'entropie

K_e : La constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption. $K_e = C_{ae}/C_e$

C_{ae} : La masse en mg de l'adsorbat adsorbée par litre de solution à l'équilibre

« $C_{ae} = C^0 - C_e$ »

R : La constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K).

T : Température

g : Gramme.

mL : Millilitre.

°C : Degré celsius.

L : Litre.

mg : Milligramme.

m : Mètre.

cm³ : Centimètre cube.

mm : Millimètre.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

P₀ : La masse totale du matériau (Kg).

P : la masse du matériau après tamisage (Kg).

Q(%) : Le pourcentage en masse de tamisât.

HCl : Acide chlorhydrique.

M : 1 mole de soluté par litre de solution.

ρ : La masse volumique (g/mL).

V : Volume de la solution en L.

tr : Tour de barreau magnétique dans l'agitateur.

C : La concentration de la solution (mg/L).

m : La masse sèche d'adsorbant (g).

R(%) : Le rendement d'élimination du polluant.

Kg : Kilogramme.

ZnCl₂ : Chlorure de zinc

LISTE DES FIGURES

<u>Figure I.1</u> :Phénomène d'adsorption.....	10
<u>Figure I.2</u> : Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	13
<u>Figure I.3</u> : La photo de caroubier	17
<u>Figure I.4</u> : Les photos des fruits de <i>Ceratonia siliqua</i> L. « les caroubes ».....	18
<u>Figure II.1</u> : Les caroubes brutes avant (A) et après (B) le broyage.....	20
<u>Figure II.2</u> : Les fractions de la poudre des caroubes utilisées.....	21
<u>Figure II.3</u> :Les différentes étapes de préparation d'adsorbant.....	23
<u>Figure II.4</u> :La spectrométrie d'absorption atomique : dosage du cobalt.....	25
<u>Figure III.1</u> : Evolution du rendement d'élimination du cobalt en fonction du temps de contact...	32
<u>Figure III.2</u> : Graphe de la cinétique d'adsorption du cobalt sur le charbon issu des caroubes par le modèle pseudo premier ordre.....	33
<u>Figure III.3</u> : Graphe de la cinétique d'adsorption du cobalt sur le charbon issu des caroubes par le modèle pseudo second ordre.....	33

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau I.1</u> : Les propriétés physico-chimiques du Co.....	07
<u>Tableau I.2</u> : Composition chimique de la caroube.....	18
<u>Tableau II.1</u> : Quelques caractéristiques de $ZnCl_2$	22
<u>Tableau III.1</u> :Le pourcentage en masse de caroube brute en fonction de la taille des grains.....	28
<u>Tableau III.2</u> : Les rendements des carbonisations.....	29
<u>Tableau III.3</u> : La masse volumique du charbon actif préparé à base des fruits du <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	31
<u>Tableau III.4</u> : les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.....	33

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	01
Chapitre I : Mise au point bibliographique	
I. Généralités sur la pollution	03
I-1.L'environnement.....	03
I-2. Définition de la pollution	03
I-3. Les différents types de pollution	03
I-3-1.Pollution de l'air « Atmosphérique ».....	03
I-3-2.Pollution de sol	04
I-3-3.Pollution de l'eau.....	04
I-3-3-1. Définition.....	04
I-3-3-2.Origine	04
I-3-3-3. Types de pollution	05
II. Métaux lourds.....	05
II-1.Généralités.....	05
II-2.Cobalt.....	06
II-2-1.Histoire.....	06
II-2-2.Identification.....	06
II-2-3.Propriétés physico-chimiques.....	07
II-2-4.Sources.....	07
II-2-5.Utilisation.....	07
II-2-6. Composés a base de cobalt.....	07
II-2-7.Toxicité	08
III. Phénomène d'adsorption.....	08
III-1.Introduction.....	08
III-1-1. Traitements physiques.....	08

III-1-2. Traitements biologiques.....	09
III-1-3. Traitement chimique.....	09
III-1-4. Traitements phisico-chimiques.....	09
III-2. Adsorption.....	09
III-3. Types d'adsorption.....	09
III-4. Mécanisme d'adsorption.....	10
III-5. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	10
III-6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	11
III-6-1. Modèle pseudo premier ordre	11
III-6-2. Modèle pseudo second ordre	21
III-7. Isothermes d'adsorption.....	12
III-7-1. Classification.....	12
III-7-2. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	13
III-7-2-1. Modèle de Freundlich	13
III-7-2-2. Modèle de Langmuir.....	14
III-7-2-3. Isotherme de Temkin	14
III-7-2-4. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	15
III-8. Etude thermodynamique.....	15
IV. Adsorbant.....	16
IV-1. Généralités.....	16
IV-2. Caroubier	16
IV-2-1. Description.....	16
IV-2-2. Utilisations	17
IV-3. Les caroubes	17
IV-3-1. Description.....	17
IV-3-2. Utilisations.....	18

IV-4. Travaux d'adsorption réalisés sur <i>Ceratonia siliqua</i>	19
--	----

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Introduction.....	20
II. Matériau brut.....	20
III. Préparation de l'adsorbant.....	21
III-1. La carbonisation (La pyrolyse).....	21
III-2. L'activation chimique.....	21
a) L'agent activant utilisé : Chlorure de zinc.....	22
b) Les propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc.....	22
c) Mode d'imprégnation.....	23
d) Carbonisation.....	23
e) Rendement de la carbonisation.....	24
f) Détermination du pH de l'adsorbant.....	24
g) Détermination de la masse volumique apparente.....	24
IV. Méthodologie d'analyse du polluant étudié.....	24
V. Description des essais d'adsorption.....	26

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Caractérisation du matériau utilisé.....	28
I-1. Résultat du tamisage effectué sur la poudre des caroubes.....	28
I-2. Les rendements des carbonisations.....	28
I-3. Détermination du pH	30
I-4. Détermination de la masse volumique apparente	31
II. Résultats d'essais d'adsorption.....	31
II-1. Effet du temps de contact.....	31
II-2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	32
a) Modèle du pseudo premier ordre.....	32

b) Modèle du pseudo second ordre.....	33
II-3. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	34
Conclusion générale.....	35

Introduction Générale



Introduction générale

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement.

Ces dernières années, les métaux lourds dans l'écosystème présentent des problèmes environnementaux majeurs à cause de sa nature accumulative dans les eaux. L'eau constitue un élément fondamental de la pollution par les métaux car elle favorise de nombreuses réactions chimiques en plus elle les transporte, et les insère dans les chaînes alimentaires.

Le cobalt est parmi les métaux toxiques, il est nécessaire de développer des méthodes pour détecter sa présence dans des milieux contaminés à des quantités inoffensives ou d'éliminer avant qu'il s'infilte dans l'environnement.

De nombreuses méthodes chimiques et physiques ont été mises en œuvre pour l'élimination du cobalt des eaux usées mais l'adsorption sur le charbon reste le choix populaire pour l'élimination des métaux lourds de ces eaux, en raison de sa grande surface spécifique, faible densité, stabilité chimique, mais son coût pose un problème économique. Pour cela, des biomatériaux divers issus des différents types de biomasse, ont été examinés pour leurs propriétés d'adsorption des métaux.

Des recherches considérables ont été réalisées pour trouver des nouveaux bioadsorbants capables d'éliminer les métaux lourds tels qu'un matériau issu des caroubes.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de l'élimination du cobalt par adsorption sur un matériau préparé des fruits de *Ceratonia siliqua* L. (*les caroubes*).

Après une introduction générale, le mémoire est organisé de la manière suivante :

- ❖ **Le premier chapitre** : une étude bibliographique dans laquelle nous passons en revue trois parties :
- ✓ La première partie qui englobe des généralités sur la pollution et la pollution d'eau en particulier.
- ✓ La deuxième partie présente des généralités sur les métaux lourds et une présentation générale sur le cobalt.

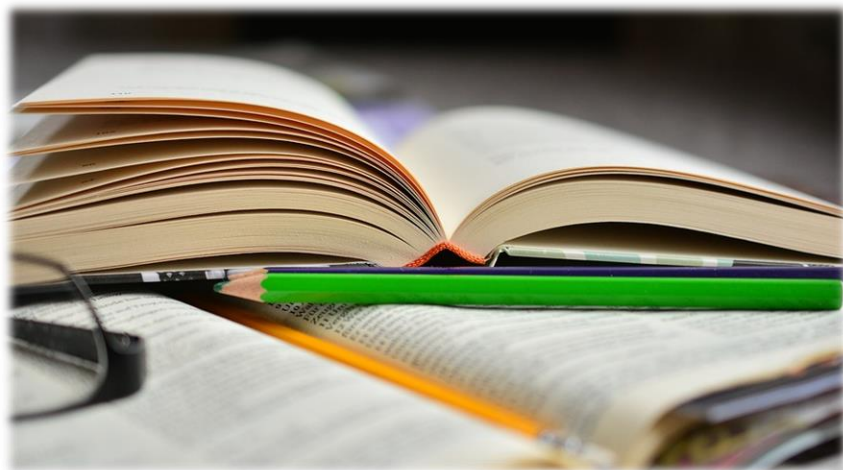
Introduction générale

- ✓ La troisième partie de ce chapitre présente d'abord les différents traitements d'eaux polluées, ensuite l'identification de phénomène d'adsorption ainsi que la modélisation de la cinétique d'adsorption, les isothermes d'adsorption et l'étude thermodynamique d'adsorption.
- ✓ La quatrième partie est un aperçu général sur les adsorbants et l'identification de la biomasse utilisée et nous terminons par quelques travaux d'adsorption réalisés sur *Ceratonia siliqua* L.
- ❖ **Le deuxième chapitre** décrit la méthode de préparation d'adsorbant issu des caroubes et présente aussi les méthodes d'analyse des échantillons, les différentes étapes d'études d'adsorption, et les divers matériels utilisés.
- ❖ **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Mise au point bibliographique



I. Généralités sur la pollution

I-1.L'environnement

Le terme « environnement » vient du terme « virer » (tourner) qui trouve son origine dans le grec « gyros » (cercle, tour) puis dans sa transformation latine « gyrare » et « in gyrum», dans le latin «virare» (tournoyer),dans le gaulois «viria» (anneau, bracelet) . Les trois origines se sont mélangées avec le temps. D'après plusieurs assemblages de mots : « viron » (tour,ronde),« environ » (entour, autour), «environner»s'est formé le nom environnement [1]. L'environnement se rapporte à ce qui vit, c'est-à-dire aux hommes, aux animaux, aux plantes et aux microorganismes. Ces espèces vivantes dépendent les unes des autres et de leur milieu, qui se compose d'innombrables « éléments » influents, qu'on appelle les facteurs écologiques. L'environnement est donc l'ensemble de toutes les influences directes et indirectes exercées sur l'être vivant et de ses relations avec le reste du monde [2].

I-2. Définition de la pollution

Le terme « pollution » dérivé du latin, polluer signifie étymologiquement salir, dégrader, souiller, infecter [3]. La pollution d'un milieu est une dégradation physique, chimique ou biologique [4] par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. D'après la Directive Européenne (2000/60/CE du 23 octobre 2000), la pollution c'est l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier .

I-3. Les différents types de pollution

I-3-1.Pollution de l'air « Atmosphérique »

La pollution atmosphérique peut être définie par la présence de polluants (gazeux ou particules) dans l'atmosphère, pouvant provoquer des effets nocifs sur l'environnement et la santé [5]. Dans le passé, les pollutions de l'air étaient en général dues à des problèmes de

fumées, qui concernaient avant tout le dioxyde de soufre et les poussières. Déjà les romains se plaignaient de la saleté de l'air de leur ville. Les problèmes devinrent de plus en plus importants quand on commença à rechercher du charbon à partir du XIII^e siècle [1].

I-3-2.Pollution de sol

Un site pollué est un site qui, du fait d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltration de substances polluantes, présente une pollution susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou l'environnement [6].

I-3-3.Pollution de l'eau

I-3-3-1. Définition

L'eau est une ressource précieuse face à une demande croissante large et est exposé à de nombreuses sources de pollution [7]. La pollution de l'eau peut être définie comme une altération de ses qualités naturelles qui rend sa consommation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. L'eau contaminée est devenue une réelle problématique mondiale et menace à la fois la qualité de vie et la santé publique [8].

I-3-3-2.Origine

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole [9] :

- **L'origine naturelle** : implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.
- **L'origine domestique** : concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, ...etc.), les eaux vannes (WC...etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces,...etc.
- **L'origine agricole et industrielle** : elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...

I-3-3-3. Types de pollution

- **Pollution physique** : peut être représentée par une pollution radioactive ou thermique provenant des rejets des radio-isotopes ayant servi au refroidissement des centrales électriques et nucléaires. Ces conséquences sont représentées par l'élévation de la température du milieu aquatique ce qui se traduit par la modification du taux d'oxygène, l'augmentation de l'activité cellulaire et respiratoire de la biocénose ainsi que la prolifération d'espèces thermophile [4].
- **Pollution microbiologique** : est représentée par la présence des microorganismes pathogènes comme les bactéries, les virus et les champignons [10].
- **Pollution chimique** : elle est due à des substances indésirables ou dangereuses d'origines diverses tels que les déchets domestiques et industriels chargés de divers matières : les pesticides, les détergents, les métaux lourds,...[10].

II. Métaux lourds

II-1.Généralités

On appelle en général, métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes [11], caractérisés par une densité relativement élevée par rapport à l'eau [12]. L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique. La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds [13]. Dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3 , de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme [14]. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en très faibles quantités [15]. Il a été rapporté que des métaux tels que le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le fer (Fe), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le sélénium (Se) et le zinc (Zn) sont des nutriments essentiels qui sont nécessaires pour divers fonctions biochimiques et physiologiques [16]. Ils sont également considérés comme des oligo-éléments en raison de leur présence à des concentrations des traces dans diverses matrices [17]. Les métaux lourds essentiels exercent des fonctions biochimiques et physiologiques dans les plantes et les animaux. Ce sont des constituants importants de plusieurs enzymes clés et jouent un rôle important dans diverses réactions d'oxydoréduction [16].

Autres métaux tels que l'aluminium (Al), l'antimoine (Sb), l'arsenic (As), le baryum (Ba), le béryllium (Be), le bismuth (Bi), le cadmium (Cd), le gallium (Ga), le germanium

(Ge), l'or (Au), l'indium (In), le plomb (Pb), le lithium (Li), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le platine (Pt), l'argent (Ag), le strontium (Sr), le tellure (Te), le thallium (Tl), l'étain (Sn), le titane (Ti), le vanadium (V) et l'uranium (U) n'ont aucune fonction biologique établie et sont considérés comme des métaux non essentiels [18].

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques [19] tels que l'érosion du sol, l'altération naturelle de la croûte terrestre, l'exploitation minière, les effluents industriels, le ruissellement urbain, le déversement d'eaux usées [20]. Les métaux lourds ont une certaine toxicité pour l'écosystème aquatique et les humains [21]. Des métaux tels que le cobalt (II), le cadmium (II), le chrome (VI), le plomb (II), le nickel (II) et le mercure (II) sont considérés comme des polluants prioritaires en raison de leur toxicité à des concentrations élevées [22].

II-2.Cobalt

II-2-1.Histoire

Dés l'antiquité le cobalt est inclus dans des verres et céramiques qu'il colore en bleu et dont on retrouve la trace en Egypte, en Perse, à Pompéi, en Chine sous la dynastie Ming. Cependant il n'est identifié comme un élément à part entière qu'à partir de 1735 lorsque le chimiste suédois Georg Brandt présente les résultats de son analyse d'un minerai de cobalt et affirme avoir découvert un nouveau métal [23].

II-2-2.Identification

Le cobalt (numéro atomique 27) est un élément naturel et est le 24^{ème} plus lourd métal dans le manteau terrestre [24]. C'est un métal de transition voisin du fer et du nickel [23]. Il possède un isotope stable (⁵⁹Co) et 26 isotopes radioactifs connus [25].

Le cobalt existe dans trois états d'oxydation (0, +2 et +3), l'état d'oxydation le plus répandu est de +2 dans les conditions environnementales [24].

La nature essentielle du cobalt est due au rôle qu'il joue dans la formation de la vitamine B₁₂cyano-cobalamine, qui est à son tour essentielle pour la formation d'hémoglobine [26].

Le cobalt est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides. C'est un métal blanc argenté avec de reflet gris, très dur et inodore, avec des propriétés magnétique [27].

Il résiste à la corrosion par les alcalis, l'eau et l'air, et par conséquent, il a été utilisé pour diverses fins [28].

II-2-3. Propriétés physico-chimiques

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques du Co.

Elément	Cobalt	Point de fusion	1495°C
Symbole	Co	Point d'ébullition	2870°C
Numéro atomique	27	Densité	8.9g/cm ³
Masse atomique	58.9332 g/mol	Oxyde	CoO

II-2-4. Sources

Le Co (II) est un polluant toxique, cancérigène et mutagène, libéré de sources naturelles et artificielles [24].

- **Naturelle** : Le cobalt, un élément naturel présent dans certains minerais de la croûte terrestre [29]. La terre, les poussières, l'eau de mer, les éruptions volcaniques et les feux de forêt sont aussi des sources naturelles de cobalt [30].
- **Anthropique** : Le cobalt apparaît fréquemment sous forme d'ion métallique dans les eaux usées des activités industrielles, y compris la métallurgie, les mines, les peintures [31].

II-2-5. Utilisation

Le cobalt et ses sels sont utilisés en médecine nucléaire, dans les émaux et semi-conducteurs, meules, peinture sur verre et porcelaine, hygromètres et galvanoplastie ; comme séchoir pour laques, vernis et peintures, et comme catalyseur de réactions chimiques organiques [32].

II-2-6. Composés à base de cobalt

Plusieurs composés contiennent du cobalt à savoir [33, 34] :

- **Sulfate de cobalt** « CoSO_4 » : Cristaux roses à bleu pâle, sans odeur, Solubles dans l'eau (38,3 g/100 mL à 25 °C).
- **Sulfate de cobalt heptahydraté** « $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ » : Cristaux rouges, solubles dans l'eau, légèrement solubles dans le méthanol et l'éthanol.

- **Sulfure de cobalt « CoS »** : Cristaux bleu-argentés à gris, insolubles dans l'eau, peu solubles dans les acides forts.
- **Dichlorure de cobalt « CoCl₂ »** : Soluble dans l'eau (52,9 g/100 mL à 20°C), l'éthanol, le méthanol, l'acétone, bleu pâle, d'odeur légèrement piquante, hygroscopiques.
- **Dichlorure de cobalt hexahydraté « CoCl₂ .6H₂O »** : Cristaux roses à grenat, solubles dans l'eau (76,7g/100 mL à 0°C), l'éthanol et l'acétone.
- **Difluorure de cobalt « CoF₂ »**: Cristaux roses, peu solubles dans l'eau (1,4 g/100 mL), insolubles dans les solvants organiques usuels.
- **Carbonate de cobalt « CoCO₃ »** : Cristaux roses clair, pratiquement insolubles dans l'eau, l'éthanol, soluble dans les acides minéraux.
- **Dinitrate de cobalt Co(NO₃)₂** : Cristaux roses pale, Solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'acide nitrique.
- **Dinitrate de cobalt hexahydraté « Co(NO₃)₂.6H₂O »** : Cristaux roses, très solubles dans l'eau (> 669,6 g/L à 20 °C), solubles dans l'éthanol et l'acétone.

II-2-7.Toxicité

Une exposition à une concentration élevée du Co (II) peut nuire à la santé humaine et provoquer des vomissements, asthme, pneumonie, nausée, troubles de la vision, problèmes cardiaques, lésions thyroïdiennes [34]. De plus, les isotopes radioactifs du Co (II) provoquent la perte de cheveux, des saignements, la stérilité, la diarrhée, le coma et même la mort [35].

Le cobalt et les composés solubles du cobalt peuvent avoir des effets nocifs pour les organismes aquatiques et terrestres à des concentrations relativement faibles [36].

Un niveau significatif de Co (II) dans le sol peut également être toxique pour le règne végétal [37]. Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), la concentration maximale autorisée de cobalt (II) dans l'eau potable est de 0,05 mg / L [38].

III.Phénomène d'adsorption

III-1.Introduction

Plusieurs méthodes ont été développées dans la littérature pour l'élimination des métaux lourds d'une solution aqueuse dans le contexte est la protection de l'environnement.

III-1-1. Traitements physiques

Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, et l'adsorption.

III-1-2. Traitements biologiques

Le traitement biologique fait appel à une grande variété des micro-organismes qui convertissent la matière organique biodégradable contenue dans l'eau résiduaire en produits simples, tels que gaz carbonique et en biomasse additionnelle.

III-1-3. Traitements chimiques

Dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux [39].

III-1-4. Traitement physico-chimique

Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique. Tels que les méthodes d'oxydations chimiques, les procédés électrochimiques, ou les procédés photochimiques.

III-2. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés. L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un solide, d'un gaz ou d'un liquide par attraction sur un solide poreux, c'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques [39]. On appelle adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [40].

III-3. Types d'adsorption

Selon la nature de la liaison adsorbat- adsorbant, on distingue deux types d'adsorption ;

- **Adsorption physique ou Physisorption** : L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées [41]. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals [40].
- **Adsorption chimique ou Chimisorption** : met en jeu un échange d'électrons entre l'adsorbat et les couches atomiques superficielles de l'adsorbant. Elle suppose la formation

d'un composé chimique à la surface du solide, comme dans le cas d'une réaction chimique [42].

III-4. Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat, vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant (figure I.1) se fait en plusieurs étapes, tels que [8].

Étape 01 : Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

Étape 02 : Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Étape 03 : Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

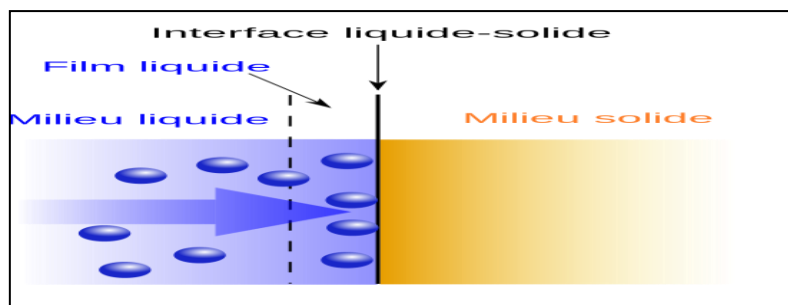


Figure I.1 : Phénomène d'adsorption.

III-5. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, nous citons [43] :

- La polarité et la polarisabilité, la taille, la nature ; le pka et la solubilité des molécules adsorbées ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...) ;
- Le pH du milieu.

III-6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption, c'est –à- dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps a pour but l'indentification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption [44]. De nombreux modèles cinétiques différents ont été proposés pour le processus d'adsorption.

III-6-1. Modèle pseudo premier ordre : Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo premier ordre a été proposé par Lagergren en 1898. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation (I.1) [45] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{I.1})$$

Après intégration, on obtient l'équation (I.2).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e - Q_0) - k_1.t \quad (\text{I.2})$$

Q_t : est la quantité de soluté adsorbée au temps t (**mg/g**).

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (**mg/g**).

Q_0 : est la quantité initiale de soluté (**mg/g**).

k_1 : une constante cinétique (**min⁻¹**).

$(-k_1)$ et $\ln(Q_e)$ ($Q_0 = 0$) sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps t .

III-6-2. Modèle pseudo second ordre : La vitesse d'adsorption de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre, le modèle du second ordre suit l'équation (I.3) [46]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

Après intégration, on obtient l'équation (I.4).

$$t/Q_t = 1/(k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{I.4})$$

Où k_2 est la constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre (g/ mol.min) et t est le temps (min). Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment 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 $1/(k_2 \cdot Q_e^2)$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

III-7. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat [47]. Il exprime la relation spécifique entre la concentration de l'adsorbat et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant à température constante [48].

III-7-1. Classification

Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et al. en quatre principales classes (figure I.2) [49] :

- **Les isothermes de type S (dit sigmoïde)**: Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- **Les isothermes de type L (dite Langmuir)**: sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

- **Les isothermes de type H (haute affinité) :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Les isothermes de type C :** sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant

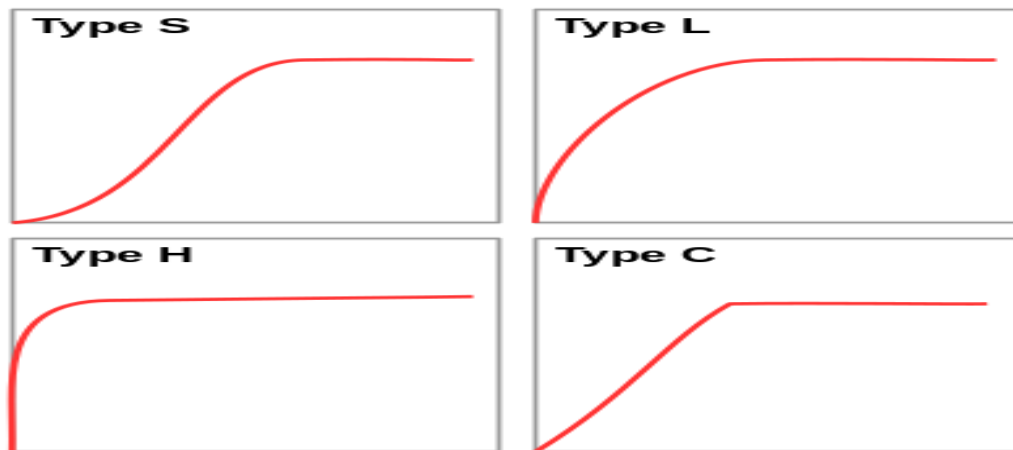


Figure I.2 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al.

III-7-2.Modèles d'isothermes d'adsorption

III-7-2-1.Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable [50]. Cette équation prend la forme suivante [51] :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.5)$$

Q_e : quantité d'adsorbant adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration d'adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F et n : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement. Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption des solutés, n a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

En portant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

III-7-2-2. Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (Langmuir, 1918). Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K_L définie ci-dessous [52]:

$$Q_e/Q_m = (K_L \cdot C_e)/(1+K_L \cdot C_e) \quad (\text{I.7})$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir. Des développements de l'équation conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature ; deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$1/Q_e = (1/Q_m) + (1/K_L \cdot C_e \cdot Q_m) \quad (\text{I.8})$$

$$C_e/Q_e = (1/K_L \cdot Q_m) \cdot (C_e/Q_m) \quad (\text{I.9})$$

III-7-2-3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé [53]. Le modèle de Temkin est un modèle semi-empirique qui est beaucoup plus utilisé dans le cas de l'adsorption chimique [54].

$$\theta = Q_e/Q_m = (RT) / (\Delta Q) \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (\text{I.10})$$

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_0 : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e/Q_m = [RT/ \Delta Q]. \text{Ln } C_e + [RT/ \Delta Q] \text{Ln } K_0 \quad (\text{I.11})$$

En traçant $Q_e/Q_m = f(\text{Ln}C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_0 .

III-7-2-4. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

Brunauer, Emmet et Teller ont développé, en 1938, un modèle permettant de décrire l'adsorption multicouche. L'équation BET est une généralisation du modèle de Langmuir et permet une description quantitative des isothermes d'adsorption de type II. Ce modèle admet donc la formation de multicouches d'adsorbat [55].

III-8. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°), le changement d'enthalpie (ΔH°) et le changement d'entropie (ΔS°) ont également été étudiés afin de mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Le changement d'énergie libre de Gibb (ΔG°) est lié à la constante d'équilibre thermodynamique par l'équation suivante [56]:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \text{Ln} K_e \quad (\text{I.12})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Ln} K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.14})$$

Où: ΔG° : la variation d'énergie libre ; ΔH° : la variation d'enthalpie ; ΔS° : la variation d'entropie.

R : la constante des gaz parfaits ($R= 8.314 \text{ J/ mol K}$).

K_e : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption $K_e = C_{ae}/C_e$

C_{ae} : la masse en mg de l'adsorbant adsorbée par litre de solution à l'équilibre, $C_{ae} = C^0 - C_e$

C_e : la concentration de la solution de l'adsorbant à l'équilibre.

Si nous portons graphiquement $\ln K_e$ en fonction de $1/T$, nous aurons une droite de pente $-\Delta H^\circ /R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$.

IV. Adsorbant

IV-1.Généralités

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères tels que : les propriétés mécaniques et thermiques, la résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance et conductivité thermique... et enfin le prix de l'adsorbant. Il est employé après un traitement d'activation pour but d'augmenter sa porosité [57]. Depuis sa première introduction pour l'élimination des métaux lourds, le charbon actif a sans aucun doute été l'adsorbant le plus populaire et le plus utilisé dans les applications de traitement des eaux usées à travers le monde [58]. Bien que le substrat de charbon actif soit l'adsorbant dominant courant, son coût élevé et les difficultés de régénération ont encouragé la recherche d'autres adsorbants à faible coût. Récemment, les adsorbants à base agricole ont reçu plus d'attention en raison de leur disponibilité, propriétés physico-chimiques, capacité de sorption élevée et moindre coût [24].

IV-2.Caroubier

IV-2-1.Description

Terminologie commune Scientifiquement, le caroubier est appelé *Ceratonia siliqua*. Ce nom dérive du grec keras et du latin siliqua. Par ailleurs, le nom dialectal kharouv, originaire de l'hébreu, a donné lieu à plusieurs dérivés tels que Kharroub en arabe, algarrobo en espagnol, carroubo en italien, caroubier en français, etc.... [59].

Le caroubier (figure I.3) est un arbre ou arbuste, qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3m. Il a une écorce lisse et grise lorsque la plante est jeune et brune, rugueuse à l'âge adulte, son bois de couleur rougeâtre est très dur, il peut vivre jusqu'à 200 ans [60].



Figure I.3 :La photo du caroubier

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) est depuis longtemps considéré comme un arbre méditerranéen spontané ou cultivé. C'est un arbre biophile et thermophile appartenant au semi-aride et à l'aride stade bioclimatique et peut facilement s'adapter à différents types de sols [61]. Il contient une grande majorité des composants actifs, ce qui révèle actuellement les plus utilisables parmi les arbres fruitiers et forestiers [62].

IV-2-2.Utilisations

- Joue un rôle important dans la protection des sols contre la dégradation et l'érosion et contre la désertification grâce à ses racines profondes et ses feuilles persistantes [63].
- Il s'agit d'une espèce d'arbre fruitier polyvalente et industrielle qui a une grande capacité de résistance aux sécheresses [64].
- l'utilisation de ses sucres pour la production de gommés en épaississants, stabilisants, émulsifiants ou gélifiants. Selon leurs applications et les méthodes d'extraction, certains des sous-produits générés peuvent avoir une application dans la construction [65].

IV-3.Les caroubes

IV-3-1.Description

Le fruit appelé caroube ou carouge, est une gousse indéhiscente à bords irréguliers, de forme allongée, rectiligne ou courbée, de 10 à 20 cm de longueur, 1,5 à 3 cm de largeur et de 1 à 2,5 mm d'épaisseur. Sa couleur est d'abord verte, puis elle devient brune foncée à maturité (figure I.4) [66].



Figure I.4 : Les photos des fruits de *Ceratonia siliqua* L. « les caroubes ».

La composition chimique des caroubes est représentée dans le tableau I.2.

Tableau I.2: composition chimique de la caroube [67].

La pulpe 90%	La graine 10%
Glucides 48 à 72 %	L'enveloppe tégumentaire (cuticule) 30-33%
Protéines 1-2%	
Matières grasses 0.5-0.7%	
Cellulose et hémicellulose 18 %	L'endosperme (albumen) 42-46 %
Minéraux (Ca, Mg, K, P)	L'embryon (germe) 23-25%
Pectines et fibres 4.2 à 9.6%	
Cendres 1.5-2.4%	
Polyphénols 16 – 20 %	

IV-3-2.Utilisations

- La caroube est cultivée depuis des milliers d'années comme culture fourragère ou aliment pour la consommation humaine [68].
- Cette espèce est de plus en plus demandée par les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et diététiques grâce à son contenu en composés phénoliques qui lui confèrent différents rôles : antioxydant, facilité de la digestion, baisse du taux de cholestérol [69].

- Ce composant utilisé dans une grande variété de produits de confiserie et boissons ainsi qu'un édulcorant général. Il est également utilisé pour faire la farine, la mélasse, l'alcool et les substituts du café [70].

IV-4. Travaux d'adsorption réalisés sur *Ceratonia siliqua*

- Les coquilles des caroubes brutes ou traitées chimiquement ont été utilisées comme biosorbants naturels pour l'élimination des ions Cd (II) et Co (II) en solutions aqueuses [70].

- La poudre des caroubes a été utilisée comme adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène en solutions aqueuses [71].

- Les déchets de l'industrie de transformation de la caroube ont été utilisés comme une ressource pour produire un nouveau nanomatériau poreux pour l'élimination d'un colorant textile anionique : le réactive Black 5 [72].

- L'écorce des fruits de *C. siliqua* a été utilisé pour l'élimination des ions Ni(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II) en solutions aqueuses [73].

Chapitre II

Matériel et méthodes



I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les techniques d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux et le matériel nécessaire utilisé pour la réalisation de notre travail qui consiste à l'élimination du cobalt en solution aqueuse par adsorption sur un biomatériau issu des caroubes. Ce dernier est obtenu en activant chimiquement et thermiquement la poudre des caroubes. Pour cela plusieurs essais d'adsorption de ce polluant seront réalisés en prenant en compte l'influence de temps de contact sur le rendement d'élimination du cobalt. Une modélisation cinétique a été aussi faite.

II. Matériau brut

Nous avons utilisé les fruits de *Ceratonia siliqua* L. (les caroubes) (figure I-4). Les caroubes spontanées ou cultivées, localisées dans différentes régions du Nord de l'Algérie, à savoir Tlemcen, Ain-Temouchent, Sidi Bel-Abbes, Mostaganem, Relizane, Chlef, Blida, Tipaza, Boumerdes et Bejaia [74], qui sont réparties sur différents stades bioclimatiques sub-humides et semi-arides.

Le matériau brut est préparé à partir des caroubes qui ont été lavées abondamment à l'eau de robinet puis séchées à l'air libre puis à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Elles sont ensuite broyées sur deux appareils différents LAFERTET et RESTSCH et tamisées dans un appareil CONTROLAB pour ne retenir que les fractions comprises entre 1 et < 0.08 mm. Les caroubes après leur tamisage, deviennent une poudre marron avec une odeur (figure II.1).

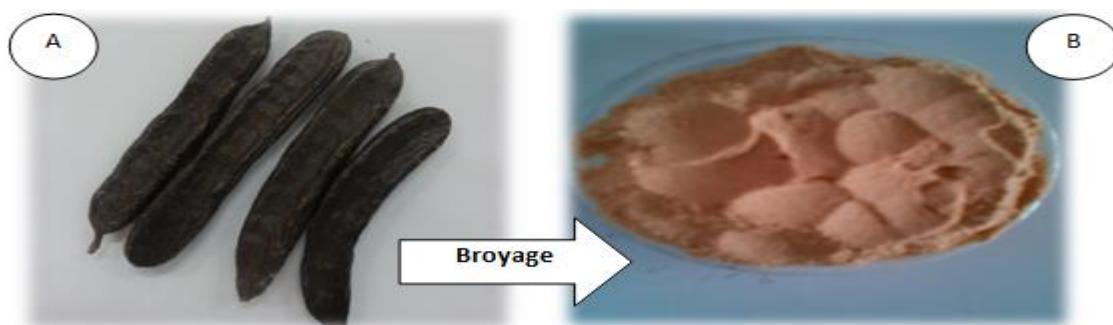


Figure II.1: les caroubes brutes avant (A) et après (B) le broyage.

L'analyse granulométrique a été réalisée en effectuant des études sur la répartition granulométrique des caroubes (3.6 Kg), les fractions retenues sur les tamis en fin d'opération de tamisage, ont été converties en pourcentage(Q) calculé selon la formule :

$$Q (\%) = (P / P_0) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où : P_0 : la masse totale du matériau (Kg).

P : la masse du matériau après tamisage (Kg).

Pour la suite de notre travail, nous avons retenu les fractions 0.5mm, 0.315mm, 0.250 mm et 0.08mm (figure II.2).



Figure II.2 : les fractions de la poudre des caroubes utilisées

III. Préparation de l'adsorbant

III-1. La carbonisation (La pyrolyse)

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé. Après les phases de prétraitement c'est-à-dire le lavage, le séchage, le broyage et le tamisage, le produit (le mélange des 4 fractions obtenues : 50 g) subit une carbonisation dans un four à Muffle Furnuace (GALLENKAMP) à une température de 400 °C pendant 30 min. Cette opération a pour but l'élimination de composés organiques dans la structure du charbon.

III-2. L'activation chimique

L'activation chimique est un procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent activant. Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. L'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation après imprégnation du précurseur par un agent activant. Ces agents activant sont en général des acides de Lewis (des sels : chlorures de zinc, aluminium, fer, ...),

d'acides (acides sulfurique, phosphorique, borique,...) ou des carbonates des métaux alcalins (hydroxyde de potassium,...). Ces agents sont ajoutés en grandes quantités, puis éliminés par lavage. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [75].

a) L'agent activant utilisé : Chlorure de zinc

Le chlorure de zinc est un sel de formule chimique $ZnCl_2$. C'est un solide blanc ou incolore. Les solutions aqueuses concentrées de chlorure de zinc ont la propriété de dissoudre l'amidon, la soie et la cellulose. Elles ne peuvent donc pas être filtrées à travers du papier de filtration standard [76].

b) Les propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc

Le chlorure de zinc est un cristal ionique, qui possède tout de même un caractère covalent qui est mis en évidence par sa température de fusion relativement basse ($275^{\circ}C$), et sa solubilité élevée dans des solvants comme l'éther. Il se comporte comme un acide de Lewis modéré, et les solutions de chlorure de zinc ont un pH voisin de quatre. Lorsqu'il est chauffé sous une forme hydratée, il s'hydrolyse pour former de l'oxychlorure de zinc. Quelques caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques de $ZnCl_2$ [77].

<i>Général</i>	
Nom	Chlorure de zinc
Formule chimique	$ZnCl_2$
Apparence	Solide blanc
Structure cristalline	Hexagonal (anhydre)
<i>Propriétés physiques</i>	
Masse molaire	136,29 g/mol (anhydre)
Température de fusion	548 K ($275^{\circ}C$)
Température d'ébullition	1029 k ($756^{\circ}C$)
Densité	$2,91 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Solubilité dans l'eau	432g dans 100 ml d'eau ($25^{\circ}C$)
Solubilité dans l'éthanol	100g dans 100 ml d'éthanol ($12,5^{\circ}C$)

c) Mode d'imprégnation

Dans notre travail, nous avons choisi la technique dite « contact mécanique » ou « voie sèche » car elle présente un intérêt économique et pratique. L'adjuvant $ZnCl_2$ est ajouté à la poudre de caroube carbonisée avec un rapport en masse de 1: 1. Après homogénéisation du mélange, nous procéderons à une deuxième carbonisation après une imprégnation qui a duré toute une nuit [72, 78].

d) Carbonisation

La carbonisation des échantillons imprégnés est réalisée dans un four à Muffle Furnace (GALLENKAMP) à une température de 700 °C pendant 30 min.

Le charbon obtenu a été broyé manuellement avec un mortier et tamisé avec un tamis de 0.2 mm pour obtenir une granulométrie particulière. Le carbonisât obtenu est ensuite lavé avec 50 mL d'une solution de HCl 1M sous une faible agitation pendant 30 min, puis relavé à l'eau distillée chaude plusieurs fois pour l'élimination des chlorures et d'acidité, jusqu'à ce que le pH soit égale à celui de l'eau distillée. Enfin, le charbon est filtré et séché à l'étuve. Les différentes étapes de préparation sont représentées sur la figure II.3

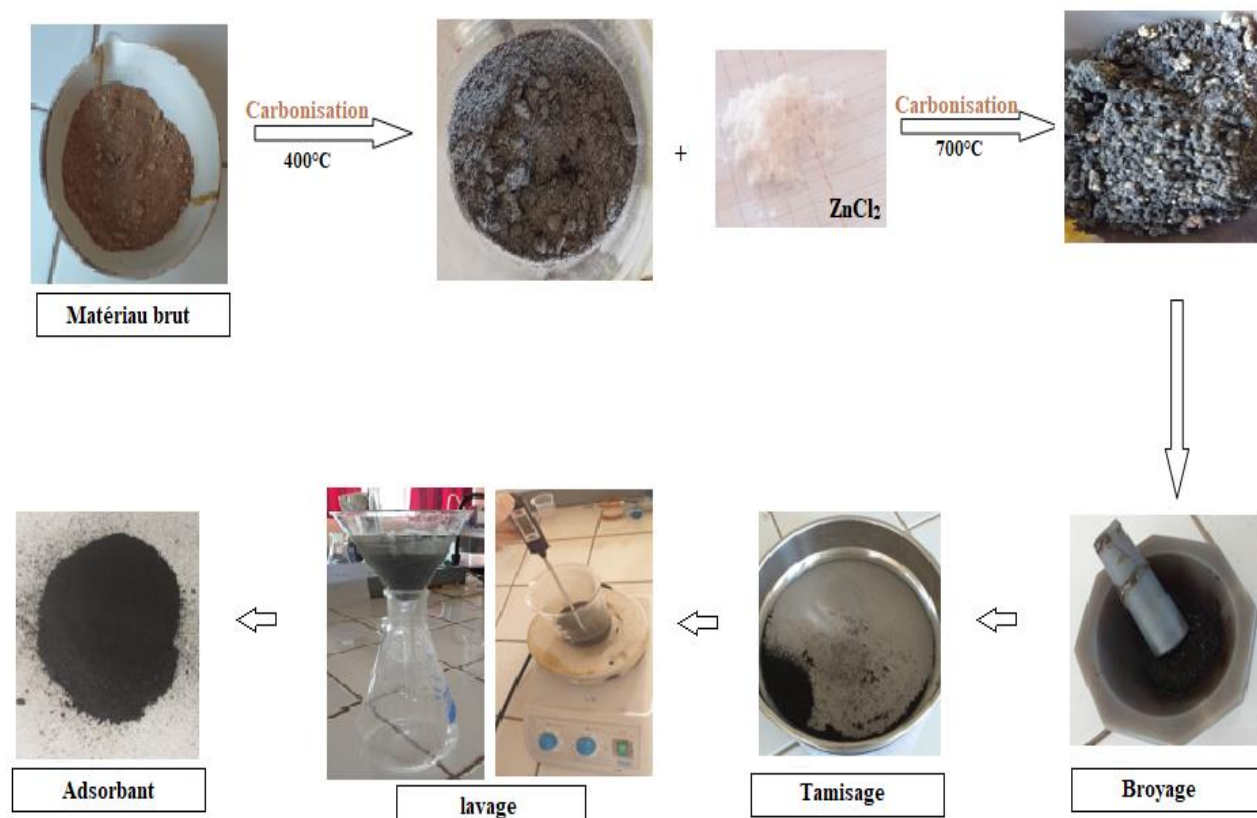


Figure II-3 : Les différentes étapes de préparation de l'adsorbant.

e) Rendement de la carbonisation

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Elle traduit la perte de masse lors de la carbonisation, c'est le rapport entre la quantité de charbon obtenue et la quantité initiale du matériau utilisé.

L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante:

$$R(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{obtenue}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

f) Détermination du pH de l'adsorbant :

Le pH de l'adsorbant en solution aqueuse, est mesuré avec un pH-mètre (CONSORT). 0.25 g d'adsorbant sont placés dans un bécher mis au contact avec 75 ml d'eau distillée sous agitation pendant 3 heures.

g) Masse volumique apparente

Pour la masse volumique, nous avons pesé la masse équivalente à un volume de 2 ml de matériau grâce à une éprouvette de 10 ml puis, nous avons calculé la masse volumique ρ par la formule suivante :

$$\rho = \text{Masse} / \text{Volume} \quad (\text{II.3})$$

IV. Méthodologie d'analyse du polluant étudié

Le polluant qui a fait l'objet de la présente étude c'est le Cobalt (Co). La solution aqueuse mère du cobalt à 100 ppm a été préparée par dissolution respective de 493.7 mg de nitrate de cobalt (II) hydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 1 L de solution aqueuse. Les solutions filles devant servir à l'analyse ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées (1, 2, et 3ppm) pour réaliser la courbe d'étalonnage (l'absorbance en fonction de la concentration du cobalt), afin de déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption de ce métal sur le charbon issu des fruits du caroubier. Nous mesurons ces concentrations par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

• La spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption atomique (SAA) est une méthode d'analyse très précise et particulièrement sensible utilisée pour la détermination de la concentration des minéraux en solution. Les atomes de la solution sont atomisés thermiquement par une flamme ou dans un four. La majeure partie de ces atomes se trouvent à l'état fondamental. A l'état fondamental,

ils peuvent absorber l'énergie d'un faisceau lumineux. Ces absorptions se font à des longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément selon la relation

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{II.4})$$

avec ΔE : l'écart énergétique entre le niveau fondamental et le niveau excité.

On peut donc relier la concentration et l'absorption de lumière par les atomes restés à l'état fondamental. La relation de proportionnalité suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = kC \quad (\text{II.5})$$

avec :

- A : l'absorbance ;
- I_0 : l'intensité du faisceau incident ;
- I : l'intensité transmise
- C : la concentration
- k : le facteur de proportionnalité

On peut ainsi doser par ce type de spectrométrie l'argent, l'aluminium, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le chrome, le manganèse, le nickel, le plomb, le sélénium, le titane, le vanadium et le zinc [79].

Les mesures ont été faites en utilisant un spectrophotomètre de type PERKIN ELMER PinAAcle 900H avec atomisation en flamme air-acétylène du laboratoire de chimie Inorganique et Environnement - Tlemcen (Figure II.4).

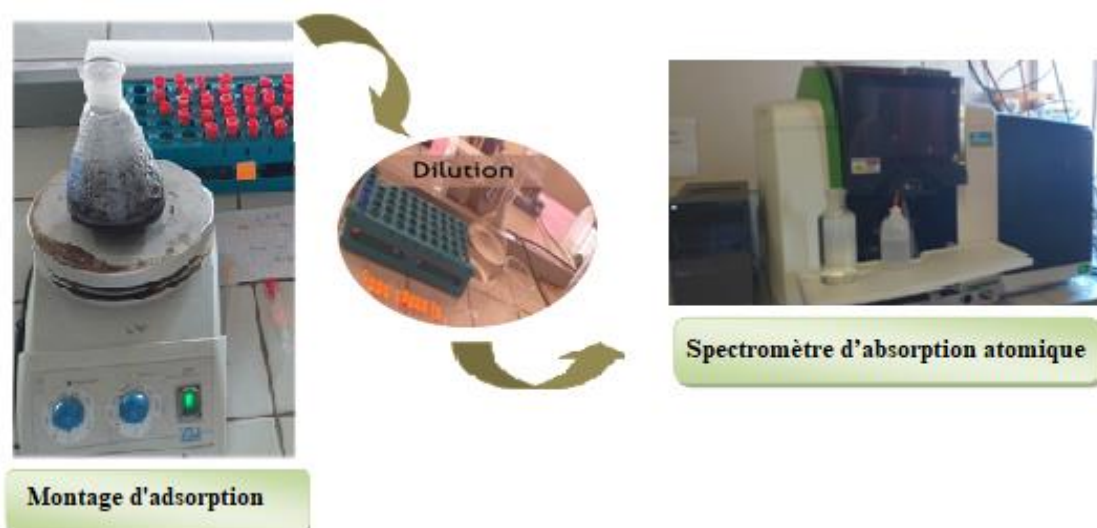


Figure II.4 : La spectrométrie d'absorption atomique : dosage du cobalt.

Les échantillons passés en absorption atomique ont été dilués 100 fois suivant la loi de dilution:

$$C_{\text{mère}} \cdot V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \cdot V_{\text{fille}} \quad (\text{II. 6})$$

V. Description des essais d'adsorption

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du cobalt sur l'adsorbant préparé, plusieurs études sont effectuées pour étudier l'influence de différents paramètres à temps fixe et à temps variable à savoir : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, l'effet du pH de traitement, l'effet de la vitesse d'agitation et l'effet de la température, alors, nous introduisons une quantité de 0.25 g d'adsorbant étudié dans un volume de 75 ml de la solution du cobalt avec une agitation vigoureuse par un barreau magnétique pendant 3h qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.

- **Effet de temps de contact :** 150 mL de solution de cobalt (100 ppm) et 0,5 g d'adsorbant ont été mis en contact sous une agitation constante 500 tr/min et une température ambiante pendant 7 heures avec des prélèvements dans les intervalles de temps suivants : 0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 420 min.
- **Effet de la vitesse d'agitation :** 75 mL de solution de cobalt (100 ppm) et 0,25 g d'adsorbant ont été mis en contact sous une agitation de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 tr/min et une température ambiante pendant 3 heures.
- **Effet de la quantité d'adsorbant :** 75 mL de solution de cobalt (100 ppm) et la masse d'adsorbant (0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 1.0 et 1.5 g) ont été mis en contact sous une agitation constante 500 tr/min et une température ambiante pendant 3 heures.
- **Effet du pH :** 75 mL de solution de cobalt (100 ppm) et 0,25 g d'adsorbant ont été mis en contact sous une agitation constante 500 tr/min, avec un pH égal à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et une température ambiante pendant 3 heures.

- **Effet de la température :** 75 mL de solution de cobalt (100 ppm) et 0,25 g d'adsorbant ont été mis en contact sous une agitation constante 500 tr/min et une température égal à 10, 20, 30, 40, 50°C pendant 3 heures.

Le rendement d'adsorption R_t du cobalt (élimination du cobalt) à un instant t , a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$R_t(\%) = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \quad (\text{II.7})$$

Où :

C_0 (mg/L) est la concentration de la solution à $t = 0$ min.

C_t (mg/L) est la concentration de la solution à l'instant t .

La quantité adsorbée Q_t (mg d'adsorbat/ g d'adsorbant) du cobalt à un instant t a été exprimée par :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (\text{II.8})$$

Où :

V (L) : le volume de la solution du cobalt utilisé ;

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

Nota : En ce qui concerne l'effet de la vitesse d'agitation, l'effet de la quantité d'adsorbant, l'effet du pH et l'effet de la température, nous n'avons pas pu faire le dosage du cobalt par l'absorption atomique.

Chapitre III

Résultats et discussions



I. Caractérisation du matériau utilisé

I-1. Résultat du tamisage effectué sur la poudre des caroubes

Le tableau III.1 donne la variation en pourcentage des refus de la caroube en fonction de leurs diamètres. Il a été montré que la capacité d'adsorption est affectée par la taille des particules adsorbantes [80]. La poudre des caroubes est de granulométrie variée, ce qui lui donne l'aptitude à l'adsorption du polluant. Pour notre travail, nous avons retenu les fractions 0.5 mm, 0.315 mm, 0.250 mm et 0.08 mm.

Tableau III.1: Le pourcentage en masse de caroube brute en fonction de la taille des grains.

La taille des grains (mm)	La quantité de tamisât (Kg)	Q (% en masse)***
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	14.63
<0.08	0.160	4.40

***Calculé par l'équation II.1

I-2. Les rendements des carbonisations

La carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants sous l'action de la chaleur. C'est la décomposition thermique d'un matériau organique à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'influence de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux.

Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le rendement de carbonisation est un paramètre important pour connaître le taux de processus de carbonisation. Le rendement de la 1^{ère} carbonisation des caroubes brutes est donné dans le tableau III.2. En comparant le résultat trouvé (14.03 %) à celui donné par la littérature (40 %) [78], nous remarquons que l'échantillon présente une perte de masse importante à 400°C due vraisemblablement au départ de matières volatiles et de gaz primaires notamment le dioxyde de carbone (à partir de 200°C) et le monoxyde de carbone (à partir de 300°C) ainsi qu'une partie de la cellulose qui commence à se détruire à partir de 300 °C [78]. La cellulose est l'un des constituants majoritaires de la caroube.

Tableau III.2 : Les rendements des carbonisations.

Adsorbants	1 ^{ère} carbonisation (activation thermique)	2 ^{ème} carbonisation (activation chimique et thermique)	Préparation de l'adsorbant (les deux carbonisations)
Charbon issu des caroubes	14.03 %	52.30 %	7.36 %
Charbon issu des coques d'arachides	40.00 %	65.00	/

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [80].

La 2^{ème} carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. Elles ne nécessitent qu'un seul traitement thermique à une température de 700°C. L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface [80].

Le rendement de la 2^{ème} carbonisation (52.30%) est donné dans le tableau III.2. Il est supérieur au rendement de la 1^{ère} carbonisation et il n'est pas loin de celui donné par la littérature (65%).

Le rendement de la préparation de l'adsorbant (7.36%) est faible. Ceci est le résultat d'une perte de masse importante au cours des deux carbonisations. Alors, en plus de la grande perte de masse enregistrée lors de la 1^{ère} carbonisation, ceci peut être expliqué par le fait que lors de la 2^{ème} carbonisation [78, 81]:

- Une déshydratation produite par le $ZnCl_2$, ce qui entraîne une diminution du diamètre de grains d'adsorbant ;
- Une acidité élevée provoquée par un taux important de $ZnCl_2$, et catalysant la dégradation de la lignite et la cellulose, en effet, des pertes de masse très grandes pour des taux de $ZnCl_2$ élevé ;
- Les sels inorganiques catalysent toujours la condensation du charbon ainsi que la gazéification des charbons.

En conclusion, nous pouvons dire que l'interaction du chlorure de zinc avec l'adsorbant conduit à la création de nouveaux pores dans ce dernier et à leur élargissement d'où l'augmentation de la surface spécifique.

Le développement de cette porosité est du essentiellement à :

- A la déshydratation et la décomposition de la matière organique.
- Au départ des matières volatiles, libérant ainsi des cavités et provoquant l'élargissement d'autres.
- A l'espace libéré par la disparition de $Zn Cl_2$ après lavage.

Le processus d'activation modifie également la chimie de surface de l'adsorbant par la formation des groupes plus fonctionnels par rapport au charbon, qui sûrement améliore les performances de l'adsorbant.

I-3. Détermination du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Le pH du charbon actif en solution aqueuse est de 5.80, il est très proche de celui de l'eau distillée à cause des lavages effectués au par avant.

I-4. Détermination de la masse volumique apparente

Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/mL. L'expérience de Richard. Y en 1970 montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/mL, le charbon actif fonctionne mieux [82]. Donc, la densité du charbon actif préparé (tableau III.3) lui permettra d'adsorber efficacement le cobalt en solution aqueuse.

Tableau III.3 : La masse volumique du charbon actif préparé à base des fruits du *Ceratonia siliqua* L.

	m_{totale} (g)	V (mL)	ρ (g/mL)
Charbon actif	1.1511	2	0,5756

II. Résultats d'essais d'adsorption

II-1.Effet du temps de contact

La figure III.1 illustre les variations du rendement d'élimination du polluant par l'adsorbant préparé. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption du cobalt augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. On peut constater que la courbe peut se diviser en trois parties : une partie correspondant à une phase très courte, où la fixation du cobalt sur le charbon actif est très rapide, et une phase longue où le taux d'adsorption est relativement faible. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. L'équilibre est atteint au temps $t = 150$ min. Au-delà de ce temps, le pourcentage d'élimination commence à diminuer avec le temps : c'est la désorption [83].

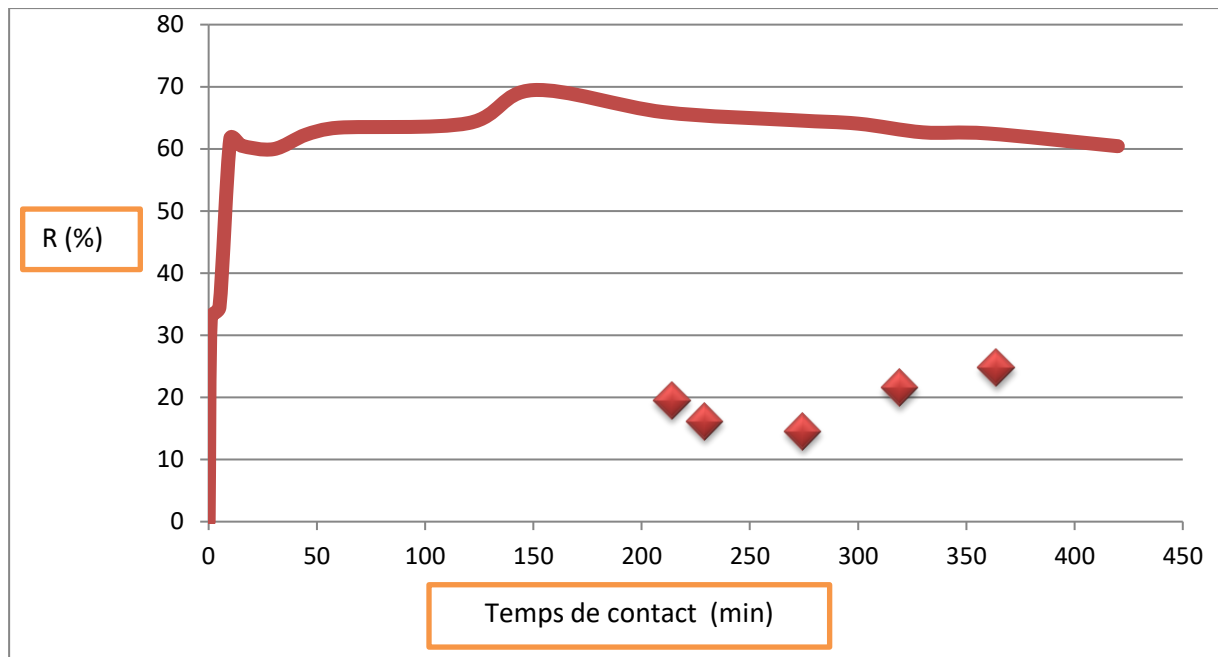


Figure III.1 : Evolution du rendement d'élimination du cobalt en fonction du temps de contact.

Pour les autres essais d'adsorption, concernant les effets de : la vitesse d'agitation, la quantité d'adsorbant, le pH et la température ont été effectués mais malheureusement, nous n'avons pas pu les faire passer en absorption atomique.

II-2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention du cobalt et les constantes de vitesse de l'adsorption sur l'adsorbant, nous avons adopté deux modèles de cinétique :

a) Modèle du pseudo premier ordre

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés dans le tableau III.4. Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du t (figure III.2).

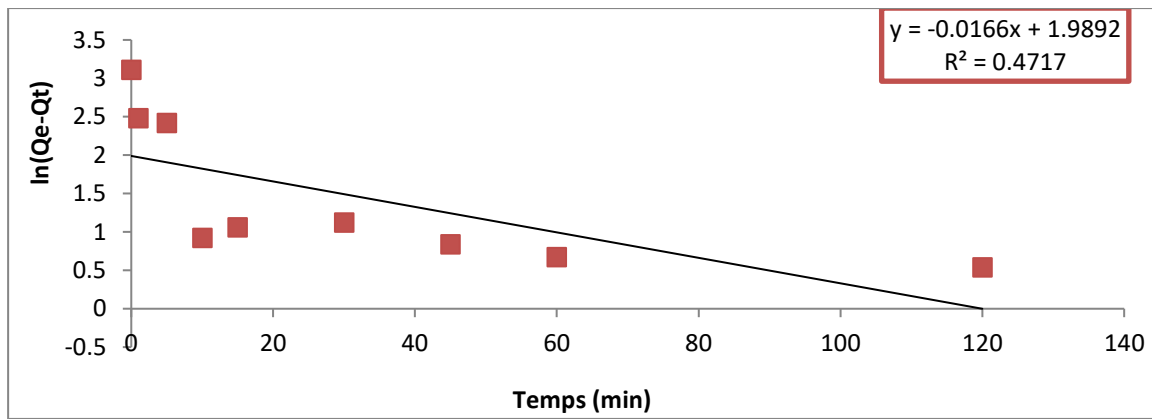


Figure III.2 : Graphe de la cinétique d’adsorption du cobalt sur le charbon issu des caroubes par le modèle pseudo premier ordre.

b) Le modèle pseudo second ordre

La quantité adsorbée à l’équilibre Q_e (mg/g) et la constante du pseudo-second ordre k_2 (g/mg.min) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l’ordonnée à l’origine de la droite t/Q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3 et le tableau III.4.

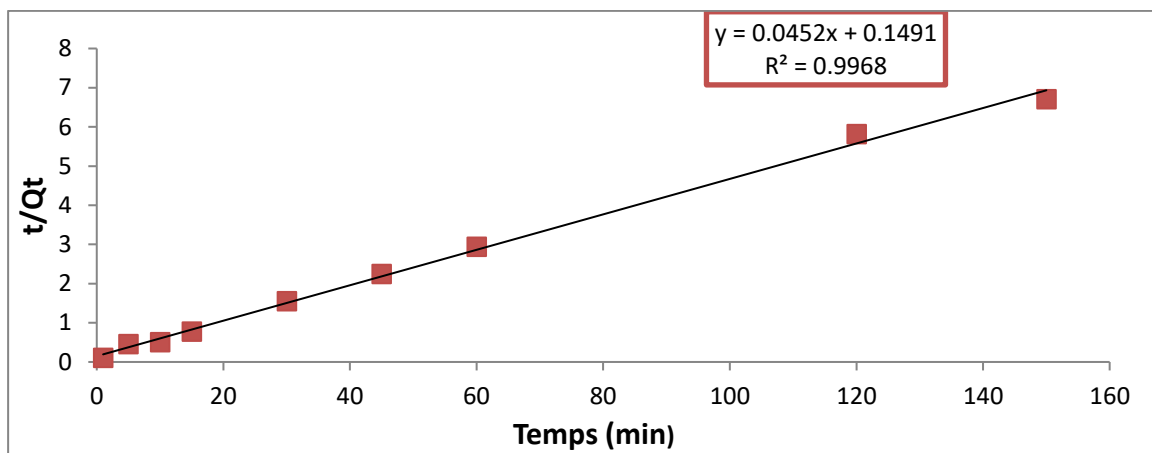


Figure III.3 : Graphe de la cinétique d’adsorption du cobalt sur le charbon issu des caroubes par le modèle pseudo second ordre.

Tableau III.4 : les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.

Modèles cinétiques	$Q_{e_{exp}}$ (mg/g)	$Q_{e_{cal}}$ (mg/g)	Constantes de vitesse k_1 et k_2	R^2
Pseudo premier ordre	22.38	7.31	$k_1 = 0.016 \text{ min}^{-1}$	0.471
Pseudo second ordre	22.38	22.22	$k_2 = 0.0136 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$	0.996

D'après les résultats obtenus, on peut dire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la vitesse de l'adsorption du cobalt par le charbon issu des caroubes. Ce modèle possède un coefficient de corrélation R^2 proche à 1, en plus la valeur de la capacité d'adsorption calculée graphiquement ($Q_{e_{calc}}$) est très proche à celle déterminée expérimentalement ($Q_{e_{exp}}$).

II-3. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La variation d'enthalpie libre d'adsorption ΔG° est donnée par la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e$$

$$K_e = C_{ae}/C_e = (C^\circ - C_e)/C_e = 2.275$$

$$\Delta G^\circ = - 8.314 \cdot (20.6 + 273.15) \cdot \ln(2.275) = -2007.47 \text{ J/mol} \approx -2.0075 \text{ kJ/mol.}$$

La valeur de ΔG° étant supérieure à $- 80 \text{ kJ/mole}$, montre qu'il s'agit d'une adsorption physique. La valeur négative de la variation d'enthalpie libre observée indique la nature spontanée du processus d'adsorption du cobalt sur le charbon [72].

Conclusion Générale



Conclusion générale

Les milieux aquatiques sont évidemment des milieux particulièrement importants pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier à cause d'existence de phénomène d'accumulation.

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux lourds dans l'environnement car ils peuvent subir un grand nombre de transformations dépendant fortement du milieu.

La bio adsorption a été identifiée comme une véritable alternative au traitement des eaux usées, notamment pour l'élimination des métaux lourds.

Pour cela il été nécessaire de trouver des bioadsorbants capables d'éliminer les effets toxiques possibles des métaux lourds tels qu'un charbon préparé à partir des caroubes en effectuant une carbonisation suivie d'une activation thermique et chimique. Le rendement d'obtention de ce matériau est de 7.36%.

Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption de ce polluant ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires, cette étude a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- La cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 150 min d'agitation avec un rendement d'élimination du cobalt de 69.46%.
- Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant/adsorbât étudié.
- La valeur de ΔG° montre qu'il s'agit d'une adsorption physique et indique la nature spontanée du processus d'adsorption du cobalt sur le charbon.

Le fruit du caroubier est une source de biomatériaux ayant des capacités d'adsorption intéressantes, ils peuvent être une alternative aux autres supports commerciaux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Fareh Mahdjoub, (2012).** Les instruments financiers de protection de l'environnement contre les pollutions en Algérie: cas de la pollution marine par les hydrocarbures, Mémoire de Magister, Université d'Oran.
- [2] **Claus Bliefert, Robert Perraud, (2008).** Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets, 2^{ème} édition française de Boeck, p: 478.
- [3] **Henry Augier, (2008).** Le livre noir de l'environnement : état des lieux planétaire sur les pollutions, Editions Alphée, (Français) Broché.
- [4] **R.A.I. Abou Shanab, P. Van Berkum, J.S. Angle, (2007).** Heavy metal resistance and genotypic analysis of metal resistance genes in Gram positive and Gram negative bacteria present in Ni-rich serpentine soil and in the rhizosphere of *Alyssum murale*. *Chemosphere*. 68, p: 360–367.
- [5] **Philippe Arquès, (1998).** La pollution de l'air : Causes, conséquences, solutions, Editeur Edisud, p : 207.
- [6] **Christelle Naudat, (2017).** Freins à la construction : pollution des sols, Reconversion d'un site pollué et projet d'aménagement, Département Laboratoire de Saint-Brieuc.
- [7] **S.K. Chatterjee, I. Bhattacharjee, G. Chandra, (2010).** Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *geobacillus thermodenitrificans*. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), p:117–125.
- [8] **Imene Boughaita, (2018).** Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants, Thèse de Doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda.
- [9] **Soror Wahiba Dekhil, (2012).** Traitement des eaux usées urbaines par boues activées au niveau de la ville de Bordj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahim.
- [10] **J. Achard, (2005).** Etudes biochimiques et génétiques de la réponse adaptative de mollusques face aux contaminations métalliques et au stress oxydant. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I. p : 254.

- [11] **Miquel Gérard, Henri Revol, (2005).** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, au nom de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques.
- [12] **J.E. Fergusson, (1990).** The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon, Oxford.
- [13] **M.G. Miquel, (2001).** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office Parlementaire D'évaluation Des Choix Scientifiques et Technologiques,
- [14] **Centre SPIN, (1997).** Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Génie des Procédés, Ecole des Mines de Saint-Étienne.
- [15] **C. TIFFREAU, (1996).** Sorption du mercure (II) à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis pasteur, Strasbourg.
- [16] **World Health Organization, (1996).** Trace elements in human nutrition and health. Geneva.
- [17] **A. Kabata-Pendias, H. Pendias, (2001).** Trace Elements in Soils and Plants. 3^{ème} Edition, CRC Press, Boca Raton, 403 p.
- [18] **L.W. Chang, L. Magos, T. Suzuki, (1996).** Toxicology of metals. Health and Safety Laboratory, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [19] **R. Morel, (1996).** Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.
- [20] **S. Morais, F. Garciae Costa, M.L. Pereira, (2012).** Heavy metals and human health. Environmental Health – Emerging issues and practice. Intech, Rijeka, Croatia, p : 227–247.
- [21] **R.A. Wuana, F.E. Okieimen, (2011).** Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. ISRNE col, p : 20.
- [22] **M.S. Bhuyan; Bakar, M.A; Akhtar, A; Hossain, M.B; Ali, M.M; Islam, M.S. (2017).** Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management 8, p : 273-279.
- [23] **Jean Amiel, (2019).** Cobalt, Encyclopædia Universalis, France.

- [24] **M.A. Islam, D.W. Morton, B.B Johnson, B.K Pramanik, B Mainali, M.J Angov, (2018).** Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt (II) from wastewater. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 10, P: 435-456.
- [25] **J.H. Kim, H.J. Gibb, P.D. Howe, (2006).** Cobalt and inorganic cobalt compounds. Organization, W.H.
- [26] **J.P. Rawat, S.M. Umar Iraqi, R.P. Singh, (1996).** Sorption equilibria of cobalt (II) on two types of Indian soils, the natural ion exchangers. *Colloids and Surfaces : Physicochemical and Engineering Aspects*, 117(1-2), p :183–188.
- [27] **Lynda Hamani, Hanane Sidi, (2016).**Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées, Mémoire de Master, Université A. Mira, Bejaia.
- [28] **M.K. Uddin, (2017).** A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal* 308, p :438-462.
- [29] **T.S. Anirudhan, J.R. Deep a, J.Christa, (2016).** Nanocellulose/nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl functional groups as an adsorbent for the effective removal of Cobalt (II) from nuclear industry wastewater samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 467.
- [30] **Ministère de l'environnement, (2001).** Fiche d'informations : Le cobalt dans l'environnement, Ontario, Canada.
- [31] **C. Caramalau, L. Bulgariu, M. Macoveanu, (2009).**Cobalt (II) removal from aqueous solutions by adsorption on modified peat moss, *Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection*, 54 (68).
- [32] **L. Tofan, C. Teodosiu, C. Paduraru, R. Wenkert, (2013).** Cobalt (II) removal from aqueous solution by natural hemp fibers: Batch and fixed bed column studies. *Applied surface science*, 285, p: 33–39.
- [33] **D. Jargot, B. La-Rocca, F. Marc, N. Nikolova-Pavageau, F. Pillière, S. Robert, P. Serre, A. Simonnar (2015).** Cobalt et composés minéraux, Fiche toxicologique N°128.

- [34] **H. Zhu, X. Xu, X. Zhong, (2016).** Adsorption of Co (II) on graphene oxides from aqueous solution. Polish Journal of Environmental Studies 25.
- [35] **M. Liu, C. Chen, J. Hu, X. Wu, X. Wang, (2011).** Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal. The Journal of Physical Chemistry 115, p : 25234-25240.
- [36] **Gouvernement Canadienne (2019),** Fiche d'information : Cobalt et substances contenant du cobalt.
- [37] **V.P. Dinh, N.C. Le, N.T. Nguyen, Q.T. Tran, V.D. Nguyen, A.T. Luu, N.Q. Hung, T.D. Tap, T.H. Ho, (2018).** Determination of cobalt in seawater using neutron activation analysis after preconcentration by adsorption onto γ -MnO₂ nanomaterial. Journal of Chemistry, p:1-8.
- [38] **S. Khan, Z. Din, Z.A. Ihsanullah, A. Zubair, (2011).** Levels of selected heavy metals in drinking water of Peshawar city. International Journal of Science and Nature 2, p : 648-652.
- [39] **Mohammed Douadi, Abderrahman Medakene, (2017).** Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, mémoire de master, Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [40] **Lian-Ming Sun, Francis Meunier, Nicolas Brodu, Marie-Hélène Manero, (2016).** Adsorption - Aspects théoriques, Technique de l'ingénieur.
- [41] **Souad Ghali, (2008).** Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives, utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 – Skikda.
- [42] **Jerzy Zajac, (2019).** Mécanismes d'adsorption d'un gaz par un solide et concept de sites réactifs de surface, Plateforme d'Analyse et de Caractérisation (P.A.C. BALARD), Fédération de Recherche Chimie Balard – FR3105.
- [43] **Nabila Boualla, Ahmed Benziane, (2011).** Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la Sebkhah d'Oran, Afrique Science 07(2), p: 56 – 73.

- [44] **Kahina Benmeziane, Lehlali Samira, (2017).** Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, Mémoire de Master; Université de Bejaia.
- [45] **Vincent Rocher, (2008).** Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de Doctorat, Université de pierre et Marie Curie.
- [46] **W.A. Steele, G. Zgrablich, W. Rudzinski, (1997).** Equilibria and dynamic of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces. Elsevier, p :883.
- [47] **Toufik Chouchane, (2010).** Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- [48] **Wen-Pei Sung, Jimmy C.M. Kao, Ran Chen, (2014).** Environment, energy and sustainable development. 1^{ère} Edition, CRC Press, London, p: 177-180.
- [49] **Azzedinne Khoualdi, Abd Albasset Medjani, (2017).** Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi.
- [50] **C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, (1974).** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 47(3), p: 755–765.
- [51] **G. D. Halsey, (1952).** The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption. Advances in Catalysis, p : 259–269.
- [52] **Fadi Al Mardini, (2008).** Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers.
- [53] **Nadjet Hadj Salah, (2012).** Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, Constantine.
- [54] **Agnane Daouadi, Founas Mahdi, (2012).** Elimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile), Mémoire de Master, Université de Bejaia.

- [55] **Estelle Soubeyrand-Lenoir, (2012).** Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides, Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille.
- [56] **G. Adebayo, H. Adegoke, W. Jamiu, B. Balogun, A. Jimoh, (2016).** Adsorption of Mn(II) and Co(II) ions from aqueous solution using Maize cob activated carbon: Kinetics and Thermodynamics Studies. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 19(4), p : 737.
- [57] **V. Ponec, Z. Knor, S. Cerný, (1974).** Adsorption on solids, Butter worth's group, London.
- [58] **S. Babel, T.A. Kurniawan, (2003).** Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review *Journal of Hazardous Materials B97*, p: 219–24.
- [59] **P. Boudy, (1950).** *Economie forestière Nord-Africain, Tome II : Monographie et traitement des essences forestières*, Ed. Larose, Paris, p : 443-445.
- [60] **M.N. Rejeb, D. Laffray, P. Louguet, (1991).** Physiologie du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) en Tunisie. In : *Physiologie des arbres et arbustes en zones arides et semi-arides*. Groupe d'Etude de l'Arbre, Paris, p : 417- 426.
- [61] **B. Benmahioul, M. Kaïd-Harche F. Dagun, (2011).** Le caroubier, une espèce Méditerranéenne à usages multiples. *Forêt Méditerranée*, p : 51–58 t. XXXII N°1.
- [62] **M.M. Sidina, M. El Hansali, N. Wahid, A. Ouatmane, A. Boulli, A. Haddioui, (2009).** Fruit and seed diversity of domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) in Morocco. *Sci. Hortic.* 123, p : 110–116.
- [63] **O. Zouhair, (1996).** Le caroubier, situation actuelle et perspectives d'avenir. Document interne, eaux de forêt, Maroc, p : 22.
- [64] **Hassane Sbay, Momahed Abourouh, (2006).** Apport des espèces à usages multiples pour le développement durable: cas du pin pignon et du caroubier. Centre de Recherche Forestière Haut Commissariat aux Eaux et Forêts et à la Lutte Contre la Désertification, Rabat, p : 1–9.

- [65] **R.C. Joan, et al, (2020).** Improvement in the rheological and mechanical properties of clay mortar after adding *Ceratonia Siliqua* L. extracts, *Construction and Building Materials*, Vol 237.
- [66] **I.J. Battle, et al, (1997).** Carob tree *Ceratonia siliqua* L., Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Rome: International Plant Genetic Resources Institute, p: 92.
- [67] **B. Biner, H. Gubbuk, M. Karhan, M. Aksu, M. Pekmezci, (2007),** Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey, *Food Chemistry*, N°100, p : 1453-1455.
- [68] **M. Zohary, (2002).** Domestication of the carob (*Ceratonia siliqua* L.). *Israel J. Plant Sci.*50, p : 141–145.
- [69] **R.W. Owen, R. Haubner, W.E. Hull, G. Erben, B. Spiegelhalder, H. Bartscha, (2003).** Isolement et structure élucidation des principaux polyphénols individuels dans la fibre de caroube. *Toxicologie alimentaire et chimique* 41, p :1727-1738.
- [70] **M. Farnane, H. Tounsadi, R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, A. Elhalil, S. Saqrane, N. Barka, (2017).** Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. *Ecological Engineering*, 101, p: 9–20.
- [71] **Bahdişen Gezer, (2018).** Adsorption capacity for the removal of organic dye pollutants from wastewater using carob powder, *International Journal of Agriculture, Forestry and Life Science*, 2 (1), p :1-14.
- [72] **F. Güzel, H. Saygılı, G. AkkayaSaygılı, 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.
- [73] **Ahlam M. Farhan, Nidá M. Salem, Ahmad L. Ahmad, Akl 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.

- [74] **I. Boublenza, A. El haitoum, S. Ghezlaoui, M. Mahdad, F. Vasai, F. Chemat, (2019).** Algerian carob (*Ceratonia siliqua* L.) populations. Morphological and chemical variability of their fruits and seeds. *Scientia Horticulturae*, 108537
- [75] **T. Wigmans (1989),** Industrial aspects of production and use activated carbons, *Carbon* 27(1), p : 13-22.
- [76] **N.N. Greenwood, A. Earnshaw, (1997).** Chemistry of the element, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
- [77] **Handbook of chemistry and physics, (1990).** 71st edition, CRS Press, Ann.Arbor, Minchigan
- [78] **R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate, (2006).** Physico-chemical and surface characterization of adsorbent prepared from groundnut shell by ZnCl₂ activation and its ability to adsorb color, *Indian Journal of Chemical Technology* Flight, pp. 319-328.
- [79] **Absorption atomique,** <https://www.lachimie.fr/analytique/absorptionatomique/>.
- [80] **Atheba, Grah Patrick. (2009).** « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé." ».Thèse de doctorat université paul verlaine, metz, (2009), p. 106.
- [81] **N. Bouchemal, (2006).** Préparations de charbons actifs à partir de noyaux de dattes caractérisation et application à l'adsorption en milieu aqueux de deux colorants, mémoire de Magister, USTHB.
- [82] **LU. Jinyan , (2005).** Etude comparative sur les charbons actifs, Office International de l'eau, p 28.
- [83] **M. N. Yeddou, Z. Bensaadi, H. Lagha, A. Bensmaili, (2012).** Etude de l'adsorption d'une mixture de composé bio-récalcitrant en milieu aqueux, 11, p : 7-16.

RESUME

L'objet de ce travail est de montrer la possibilité d'utiliser un biomatériau pour éliminer un métal lourd. Dans cette étude, l'adsorption du cobalt en solution aqueuse sur un adsorbant naturel à faible coût issu des fruits de *Ceratonia siliqua* L. (Les caroubes). La poudre des caroubes a été passée par une carbonisation et activation chimique avec $ZnCl_2$ pour améliorer la surface spécifique de matériau. La caractérisation d'adsorbant tels que : le pH, la masse volumique, le rendement de carbonisation ont été effectuées. Les essais d'adsorption ont été réalisés pour savoir la capacité d'adsorption de cobalt sur charbon actif obtenue par le suivi de rendement d'élimination du polluant en fonction de temps.

Mots clés : métaux lourds, cobalt, adsorption, *Ceratonia siliqua* L, adsorbant, caroube..

ABSTRACT

The purpose of this work is to show the possibility of using a biomaterial to remove a heavy metal. In this study, the adsorption of cobalt in aqueous solution on a low-cost natural adsorbent derived from the fruits of *Ceratonia siliqua* L. (carobs). The carobs powder was passed through carbonization and chemical activation with $ZnCl_2$ to improve the specific surface area of the material. Adsorbent characterization such as: pH, density, carbonization efficiency, were performed. Adsorption tests were carried out to know the adsorption capacity of cobalt on activated carbon obtained by monitoring the removal efficiency of the pollutant as a function of time.

Key words: heavy metals, cobalt, adsorption, *Ceratonia siliqua* L, adsorbent, carobs.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إظهار إمكانية استخدام مادة حيوية للتخلص من معدن ثقيل. في هذه الدراسة ، تم امتصاص الكوبالت في محلول مائي على مادة ممتزة طبيعية منخفضة التكلفة من ثمار *Ceratonia siliqua* L (الخروب). تم تفحيم مسحوق الخروب وتنشيطه كيميائياً باستخدام $ZnCl_2$ لتحسين مساحة سطح المادة. تم إجراء توصيف المميزات مثل: درجة الحموضة ، الكتلة الحجمية ، كفاءة التنشيط ، تم إجراء اختبارات الامتزاز لمعرفة قدرة امتصاص الكوبالت على الكربون المنشط من خلال مراقبة كفاءة إزالة الملوثات ببدلالة الوقت.

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة ، الكوبالت ، الامتزاز ، *Ceratonia siliqua* L ، الممتزات ، الخروب .