



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDURE



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : science et technologie

Filière : Raffinage et pétrochimie

Spécialité : génie pétrochimie

Présente par :

Merabet Ikram

Daoui Nassima

Thème :

**Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de phénol
et 0-chlorophénol sur les feuilles de palmier traitées
chimiquement**

Devant le jury :

M^r Akrich Ahmed

Président

M^{ell} Hacini Zineb

Examineur

M^{ell} Benabdeslam Soulef

Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

1. *Dédicace*

Dédicace

Nassima DAOUI

Dédicace Dédicace

Ikram MERABET

II. Remerciement

En premier lieu, nous tenons à remercier notre dieu, notre créateur, pour le courage et la patience qu'il nous donné pour accomplir ce travail.

*Nous remercions notre encadreur **Dr. Soulaf Benabdesselam** pour ses orientations et conseils. Nous tenons à notifier un remerciement*

Spécial à tous mes professeurs qui ont contribué à notre formation de Master.

Nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements au Membres de jury qui ont accepté de jury ce modeste travail.

Nous tenons aussi à remercier nos enseignants de département de Génie des procédés pour la formation que nous avons reçue.

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de génie de l'eau et l'environnement en milieu saharien de l'université de Kasdi Merbah Ouargla, c'est pourquoi je tiens à remercier son directeur **Pr. Messaidfa Amar**, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire, et **Asma Ayachi Omar** responsable de laboratoire.*

Nos derniers remerciements et qui ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Nassima & Ikram

III) Liste de figures :

Figure 01 : Un palmier dattier en fructification.	
Figure 02 : Le palmier- dattier.	
Figure 03 : Schéma d'une palme.	
Figure 04 : Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique	
Figure 05 : Représentation de la chaîne de cellulose .	
Figures 06 : Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (A) O-acétyle-4-Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux	
Figure 07 : Structure de phénol.	
Figure 08 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	
Figure 09 : Lavage de déchet (FP).	
Figure 10: Lavage de déchet (FP).	
Figure 11 : Déchet des feuilles de palmier .	
Figure 12 : Déchet des feuilles de palmier traité.	
Figure 13 : La courbe d'étalonnage du Phénol.	
Figure 14 : La courbe d'étalonnage de l'o-Chlorophénol.	
Figure 15 : Test d'effet de quantité de FP sur la biosorption	
Figure 16 : Courbe Variation de la quantité adsorbée du o-Chlorophénol en fonction du temps et à différentes masses de FP.	
Figure 17 : Courbe de la quantité adsorbée du phénol en fonction temps et à différentes concentrations initiales du phénol.	
Figure 18 : Courbe de la quantité adsorbée du o-Chlorophénol en fonction temps et à différentes concentrations initiales du o-Chlorophénol.	

Figure 19 : Courbe de quantité adsorbée de Phénol en fonction du temps et à différents pH de solutions.	
Figure 20 : Variation de quantité adsorbée de l'o-Chlorophénol en fonction du temps et à différents pH de solutions.	
Figure 21 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Langmuir.	
Figure 22 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Langmuir.	
Figure 23 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption par l'équation de Freundlich.	
Figure 24 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption par l'équation de Freundlich.	
Figure 25 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par l'équation pseudo-premier ordre.	
Figure 26 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par l'équation pseudo-second ordre.	
Figure 27 : Rendement d'adsorption en fonction de la quantité de FP .	

Liste des tableaux	
Tableau I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol	
Tableau I.2 : Propriété de quelques chlorophénols.	
Tableau I.3 : seuils de perception olfactive pour certains chlorophénols.	
Tableau II.2: Caractéristiques des deux types d'adsorption.	
Tableau III.2.1 : Propriétés et rôle des produits et des matériels.	
Tableau VI.1 : Les valeurs des densités optiques correspondantes aux différentes concentrations de phénol.	
Tableau VI.2 : Les valeurs des densités optiques correspondantes aux différentes concentrations de. 0-chlorophénol	
Tableau VI.3. Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir de phénol.	
Tableau VI. 4. Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir de 0-chlorophénol.	
Tableau VI.5. Paramètres du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation.	
Tableau VI.6. Paramètres du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation.	
Tableau VI.7. Paramètres du modèle de Freundlich de phénol.	
Tableau VI.8. Paramètres du modèle de Freundlich de 0-chlorophénol.	
Tableau VI.10. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre Phénol .	
Tableau VI.11. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre 0-chlorophénol .	
Tableau VI.12. Paramètres du modèle de pseudo- second ordre phénol .	
Tableau VI.13. Paramètres du modèle de pseudo- second ordre 0-chlorophénol.	

III. Liste des abréviations

FP : Feuilles de palmier

IR : Infrarouge

pH : Le potentiel hydrogène

H₂O : L'eau

Symboles	Grandeur	Unités
C0 :	La concentration initiale (à t=0) de phénol et chlorophénol dans la phase liquide	mg/l
Ct :	La concentration de FP à l'instant t dans la phase liquide.	mg/l
Ce :	La concentration de phénol et chlorophénol dans la phase aqueuse à l'équilibre	mg/l
Qt :	Quantité adsorbée à l'instant t	mg/g
Qe :	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
Qmax :	Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité	mg/g
V :	Volume de la solution	L
W :	Masse de biosorbant sec	g
h :	La vitesse initiale de sorption	mg/g min
t :	Temps	min
b :	Constante de Langmuir	L/ mg
KL :	Constante de Langmuir caractéristique	l/mg
K1 :	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre	l/min
K2 :	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo- second ordre	g/ mg min
KF :	Un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale.	
n :	Un paramètre lié au coefficient des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement.	
Y :	L'absorbance (A) à l'instant t.	
X :	La concentration résiduelle de phénol et chlorophénol à l'instant t.	

V) Sommaire

Dédicace	I
Remerciements	II
figures	III
Liste des tableaux.....	VI
Liste des abréviations	V
Introduction.....	2
Parties théorique	
Chapitre I : Généralités sur les feuilles de palmier	
I-1 Le Palmier Dattier	
I-1-1- Généralités sur le palmier dattier	
I-1-2- Classification du palmier dattier	
I-1-3- Description générale des organes du palmier dattier.	
A- Le système racinaire .	
B- L'appareil végétatif .	
I-1-4- La composition des déchets lignocellulosiques	
A- La lignine	
B- La cellulose	
C- Les hémicelluloses	
I.2. Les adsorbats .	
I.2.1 : Les phénols .	
I.2.2 : Propriétés physique et chimique de phénol .	
I.2.3 : Utilisation	
I.2.4 : Toxicité chez l'homme	
I.3. Les chlorophénols	
I.3.1. Propriétés physico-chimiques	
I.3.2. Effets de chlorophénol sur la santé	
I. 3. 3. Impact sur l'environnement	
I.3.3.1. Le milieu aquatique	
Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption	
II.1 : Définition de l'adsorption	

II.2 : Types d'adsorption	
II.2.1 : Adsorption physique (physisorption)	
II.2.2 : Adsorption chimique (Chimisorption)	
II.2.3. Mécanisme d'adsorption	
II.2.4. Facteurs influençant l'adsorption	
II.2.4.1 : Surface spécifique	
II.2.4.2 : Le pH	
II.2.4.3 : La Température	
II.2.4.4 : La Masse de l'adsorbant	
II.2.5 : Isothermes d'adsorptions :	
II.2.5.1 : Définition de l'isotherme	
II.2.5.2.a : Classe S	
II.2.5.2.b :Classe L	
II.2.5.2.b :Classe L	
II.2.5.2.d : Classe C	
II.4.5.3 :Modèles d'isothermes d'adsorption	
II.2.5.3.1 :Modèle de Langmuir	
II.2.5.3.2 : Modèle de Freundlich	
II.2.6.1 : Modèles cinétiques	
II.2.6.1.a : Modèle de pseudo premier ordre	
II.2.6.1.b : Modèle du pseudo-second ordre	
Partie expérimental	
Chapitre III :Matériels et méthodes	
III.2 : Produits et matériels	
III.3 :Préparation de l'adsorbat :	
III.4 :Préparation des solutions mères	
III.5 : Méthode d'analyse	
III.6 :Etude de cinétique d'adsorption de Phénol et <i>o-chlorophénol</i> sur les feuilles de palmier	
III.6.1 :Effet de la quantité des feuilles de palmier de phénol et chlorophénol.	
III.6.3 : Effet de pH sur l'adsorption du Phénol et <i>o-chlorophénol</i>	
III.8 :Modèles d'isothermes d'adsorption	

Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.2 : Les Courbes d'étalonnage	
IV.3 : Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	
IV.3.2 :L'effet de concentration	
IV.3.3 : L'effet de Ph	
IV.4.1 :Modèle de Langmuir Modélisation des équilibres des isothermes l'adsorption	
IV.4.2 : Modèle de Freundlich	
IV.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption	
IV.5.1 : Modèle cinétique de premier ordre	
IV.5.2 : Modèle de pseudo-second ordre	
Conclusion générale	
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1]. Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [2].

La protection des sols et des nappes aquifères contaminées par les composés organiques exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement des polluants organiques [3]. Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide liquide. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable [4].

Dans ce travail, nous avons choisi les feuilles de palmier comme matériau absorbant à faible coût pour éliminer voire réduire la concentration en composés phénoliques « phénol et chlorophénol » dans l'eau, on choisi ses deux composé comme modèle de polluant en raison de sa très large utilisation. Ce travail est réparti en trois grands chapitres :

- Une partie théorique : il est composé de deux parties comme suit :
 - La première partie : Généralités sur les feuilles de palmier
 - La deuxième partie : initiée par quelques généralités sur les phénols et les chlorophénols, l'origine et les différents types des dérivés phénoliques, les effets des phénols et chlorophénol sur l'eau, la toxicité, les différentes méthodes de traitement des effluents polluants, généralités sur le phénol et chlorophénol.
 - La quatrième partie : rassemble quelques notions de base sur le phénomène d'adsorption, les différents paramètres influençant ce phénomène et les diverses isothermes d'adsorption.
- Une partie expérimentale qui est subdivisée en deux chapitres :
 - Chapitre II : représente les matériels et les méthodes, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.

□ Chapitre III : consiste à donner des discussions et des interprétations des résultats d'étude de la cinétique de sorption du colorant en suivant les effets de divers paramètres tels comme : la masse de biosorbant, la concentration de phénol et chlorophénol ,et pH sur l'adsorption. Ainsi qu'une étude de la cinétique d'adsorption : Modèle de pseudo première et pseudo-deuxième ordre et les isothermes d'adsorption modèles : de Langmuir et de Freundlich.

Enfin nous terminons par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapiter I

Généralités sur les feuilles de palmier

I-1 Le Palmier Dattier :

I-1-1- Généralités sur le palmier dattier :

Le Palmier dattier ou Dattier (*Phoenix Dactylifera L.*) est une plante monocotylédone de la famille des Acéracées (Palmiers), largement cultivé d'abord pour ses fruits : les dattes. Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante qui domine la strate arborée des arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraîchères, fourragères. La nomenclature provient du mot Phoenix qui signifie dattier chez les phéniciens, et dactylifera dérive du terme grec "dactulos" signifiant doit, allusion faite à la forme du fruit [5].



Figure 1 : Un palmier dattier en fructification.

I-1-2- Classification du palmier dattier :

La place du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous

Groupe : Spadiciflores

Ordre : Palmales

Famille : Palmacées

Sous-famille : Coryphoïdées

Tribu : Phoenicées

Genre : Phoenix

Espèce : Phoenix dactylifera L.

Le genre Phoenix comporte au moins douze espèces, dont la plus connue est dactylifera et dont les fruits " dattes " font l'objet d'un commerce international important [6].

I-1-3- Description générale des organes du palmier dattier :

Le Palmier Dattier est une plante monocotylédone dominante. Le diamètre du tronc de l'arbre demeure généralement stable sous les mêmes conditions à partir de l'âge adulte. On distingue 3 parties : un système racinaire, un organe végétatif composé du tronc et de feuilles et un organe reproductif composé d'inflorescences mâles ou femelles Figure (I.2).

Les valeurs quantitatives et qualitatives des organes végétatif et reproductif sont variables. Il semble possible de caractériser les cultivars par la comparaison de la plupart de ces paramètres qui forment des index taxonomiques différentiels [7].

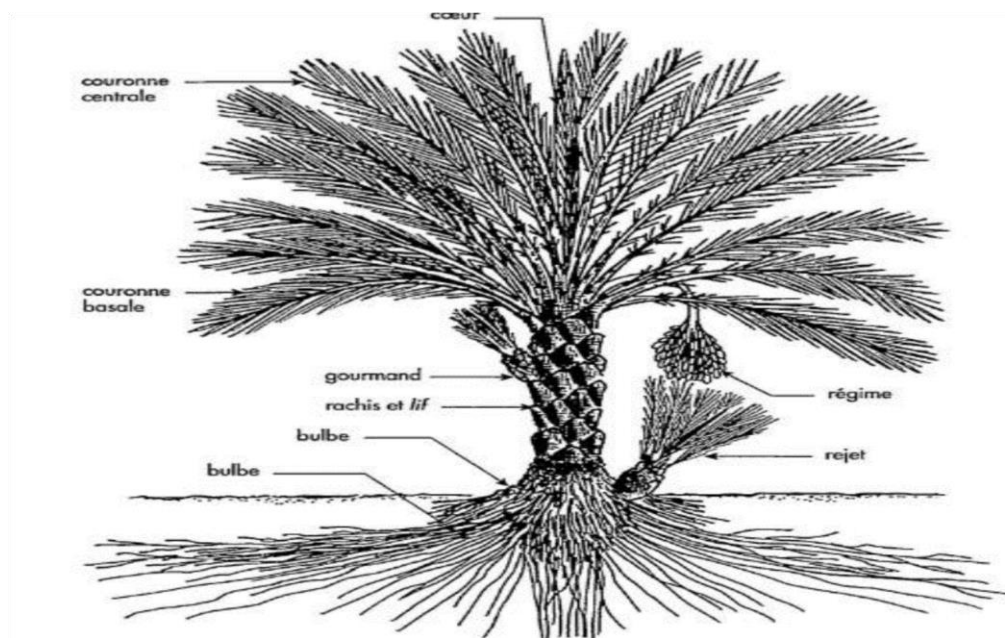


Figure 2 : Le palmier- dattier [8].

A- Le système racinaire :

Le système racinaire est de type fasciculé .Les racines ne se ramifient pas et n'ont relativement que des radicules et le bulbe ou plateau racinaire est volumineux, émergé en partie au-dessus du niveau du sol Figure (2) [5].

B- L'appareil végétatif :

L'appareil végétatif est composé des parties décrites ci-dessous :

- **Le tronc ou stipe :**

Le tronc cylindrique appelé aussi stipe ou tige, est non ramifié, lignifié et de couleur marron brun. Le tronc est généralement, monopodique et recouvert à sa surface par la base des palmes coupées 'cornafs', recouvertes à leur tour par un fibrillum 'lif'. Ces cicatrices de la base des feuilles restent visible pendant des années. Quelques fois, certains cultivars peuvent avoir une forme du tronc tronconique, mais jamais ramifié .Sa hauteur peut atteindre plus de 03 mètres [7].

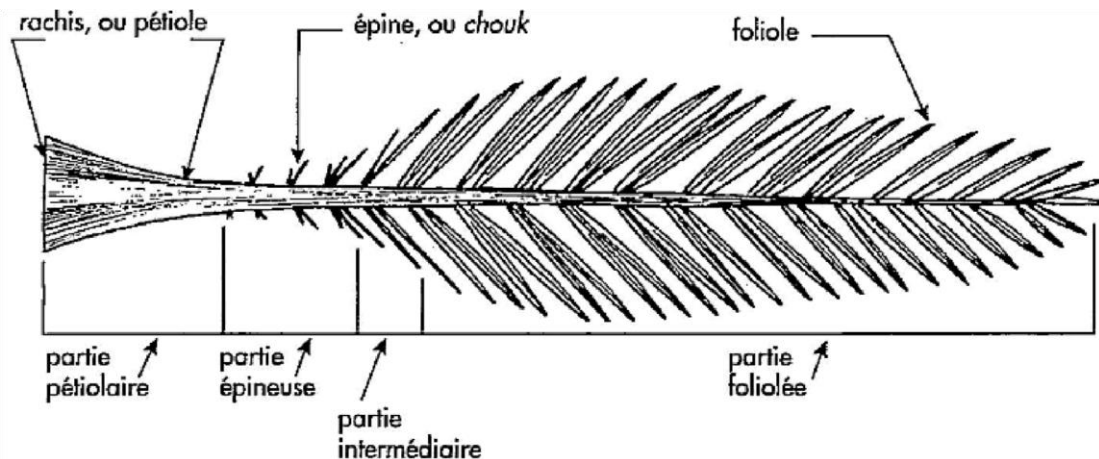
- **Les bourgeons :**

A l'aisselle de chaque palme, se trouve un bourgeon axillaire qui peut se développer pour donner naissance à un rejet, à la base du stipe ou aérien attaché au tronc, dénommé vulgairement "rkeb"

dans la partie basale de l'arbre ou une inflorescence dans la partie supérieure. La plupart des bourgeons axillaires végétatifs finissent par avorter durant la phase juvénile du palmier. Le bourgeon apical ou terminal est responsable de la croissance en hauteur du palmier et du développement des feuilles et de bourgeons axillaires. Grâce aux très faibles variations de température jour et nuit au niveau de ce bourgeon et aux différences de température qui surgissent pendant les saisons froides et chaudes (allant jusqu'à 51 C) par rapport à l'extérieur du bourgeon, ce dernier permet au palmier dattier de tolérer et de s'adapter à l'hostilité des conditions sahariennes [7].

- **Les feuilles :**

Les feuilles du dattier sont appelées palmes ou djérids, elles ont une forme penné et sont insérées en hélice, très rapprochées sur le stipe par une gaine pétiolaire bien développée « cornaf» enfouie dans le « life» Figures (I.3). Les palmes sont en nombre variable sur palmier. Le palmier le mieux tenu contient de 50 à 200 palmes. De nombreuses palmes constituent la couronne [5].



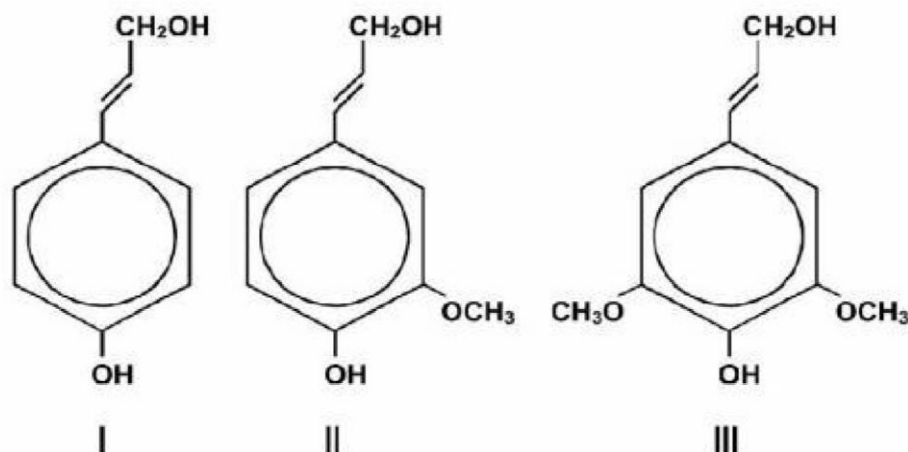
Figures 3 : Schéma d'une palme [5].

I-1-4- La composition des déchets lignocellulosiques :

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont des composants fondamentaux pour les violations agricoles en général ou les résidus dits matériaux lignocellulosiques [9].

A- La lignine :

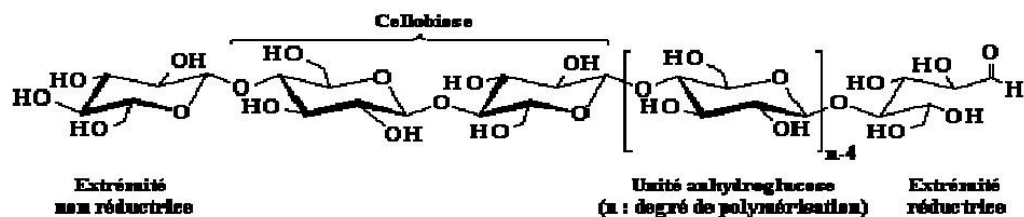
La lignine est une macromolécule complexe composée d'unités de type phénylpropanoïde. Après les polysaccharides, la lignine est le polymère le plus abondant dans la nature. Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapique [10].



Figures 4 : Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique [10].

B- La cellulose :

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton [10].

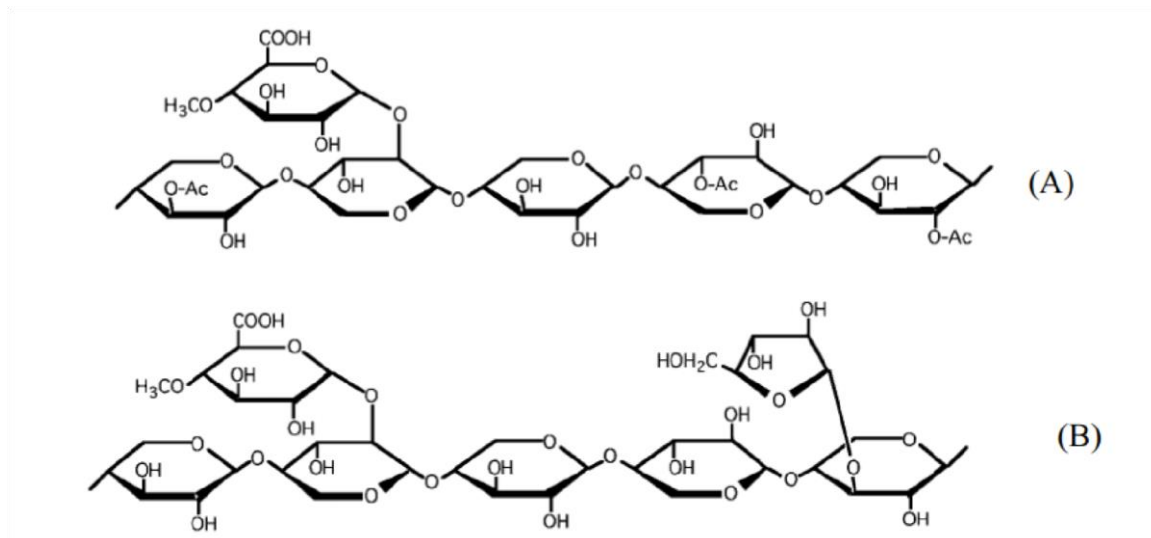


Figures 5 : Représentation de la chaîne de cellulose [11].

C- Les hémicelluloses :

Dans le bois, les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose. Les hémicelluloses sont des polyoses, dont les unités sont des pentoses, hexoses, acides hexauroniques et désoxyoses. Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale Figures (I.6) : En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe ; leur teneur et leur composition varient en fonction des essences. On distingue

différents types d'hémicelluloses : les xylènes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les pectines [12].



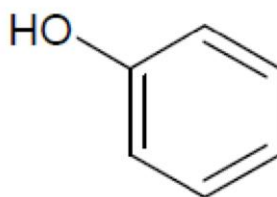
Figures 6 : Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (A) O-acétyle-4-Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux [12]

I-2-Les adsorbats :

I-2-Les phénols :

Le phénol est un polluant organique, comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH-). A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/l [13].

I-2-1-structure chimique :



Phénol

Figure (7) : Structure de phénol

Le phénol comme polluant provient d'industrie chimique, papeteries, pétrochimie, bois, colorants, métallurgie ; revêtement bitumeux des canalisations ; décomposition des produits végétaux ; dégradation des pesticides [14]. On trouve du phénol aussi dans les goudrons de houille, de lignine et de tourbe. La quantité de phénol extraite des goudrons est insuffisante pour les besoins industriels, c'est pourquoi la majeure partie du phénol est actuellement préparée par synthèse, fusion alcaline du benzène sulfonate de sodium ou chauffage à 350° du chlorobenzène en présence d'eau et de chaux [13].

I-2-2-Propriétés physique et chimique de phénol :

Les produits phénoliques constituent un ensemble de composés hydrolysés du benzène. On peut séparer du goudron de houille d'importantes quantités de phénol. Les procédés les plus employés consistent à sulfoner ou chlorer le benzène, puis introduire le groupement hydroxyle par substitution nucléophile au moyen d'une base forte [15].

Le phénol pur est un solide à 20C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge [16]. La solubilité du phénol dans l'eau est de 90g/l à 20C. il est également très soluble dans le nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol, l'éther et l'oxyde de d'éthyle [15].

Quelques propriétés physico-chimiques du phénol sont présentées dans le tableau I.1

Tableau (I . 1) : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol

Propriétés chimiques	
Formule brute	C₆H₆O [Isomères]
Masse molaire (g.mol⁻¹)	94,1112
PKa	(pKa PhOH₂ +/PhOH-) 6.4 (pKa PhOH /PhO-) 9.95
Polarité	Polaire
Propriétés physiques	
Température de fusion (°C)	43

Température d'ébullition (°C)	182
Solubilité	9,8 g/100 ml d'eau à 25°C
Masse volumique (g.cm⁻³)	1.06
Température d'auto-inflammation (°C)	715
Point d'éclair	79 °C (c.f.)
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 47 Pa
Dimension (nm²)	0.437

I-2-3- Utilisation [17] :

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines :

- Industries des matières plastiques (phénoplastes)
- Industries des fibres synthétiques (polyamides)
- Raffinage des pétroles
- Industries pharmaceutiques
- Fabrication de détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles, etc...

I-2-4-Toxicité du phénol :

Le phénol est absorbé facilement par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. Le phénol, est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfo-conjugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastro-intestinal.

Une étude réalisée chez l'homme a montré qu'après 8 heures d'exposition a des vapeurs de phénol (6 à 20 mg/L), les sujets éliminent en 24 heures la totalité de la dose absorbée, que l'absorption ait eu lieu par inhalation [18].

I-2-4-1-Toxicité chez l'homme :

a)Aigue :

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la surface exposée devient blanche, la douleur due à la

brûlure ne se manifestant qu'avec retard en raison de l'action analgésique du produit. La faible volatilité du phénol limitant des risqué d'inhalation de concentration importante. La gravite de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet [19]. Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les projections sur l'œil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate [20].

b) Chronique :

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges) et des troubles cutanés (eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale [19].

I-2-4-2-Toxicité des phénols sur la faune et la flore aquatique :

Il existe de nombreux travaux ayant traité la toxicité des phénols, les effets sont évidemment différents selon la nature du produit en cause.

A concentration élevée, les phénols dénaturent les protéines et détruisent les parois cellulaires. Etant donné les propriétés antiseptiques des phénols (phénol ordinaire, crésol,

Chlorophénol, ...etc.), on peut craindre, d'une part, des modifications d'équilibre du milieu aquatique et d'autre part, une inhibition du fonctionnement des stations d'épurations [21].

I-3- Les chlorophénols

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs Atomes de chlore. Cette famille comporte dix-neuf membres constitués par les mono, di, tri, tétra et penta chlorophénol [22].

I-3-1-Propriétés physico-chimiques

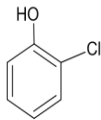
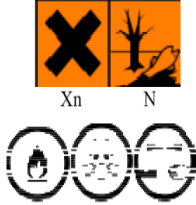
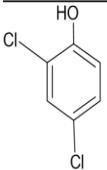

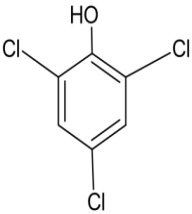

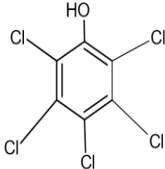

- Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol, qui est un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C

La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité : 9,6 mg/L à 20°C). Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé. Leur coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) augmente avec le nombre d'atomes de chlore, passant de 2,15 pour le 2-chlorophénol à 5,0 pour le pentachlorophénol.

- Les chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides à acide chlorophénoxyacétique[23,24].

Tableau-I-2 : Propriétés de quelques chlorophénols [25]

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

Le compose	Apparence	M (g/mol)	pKa	Tf	Teb	Solubilité	Précautions
 2-chlorophénol	liquide incolore, d'odeur caractéristique.	128,556	8,56	9,8 °C	174 °C	28,5 g.l ⁻¹ (eau, 20 °C)	
 2,4-dichlorophénol	Solide sous forme de cristaux ou d'aiguilles	163		42-43 °C	210	4,5 g.l ⁻¹ 20 - 25 °C	
 2,4,6 trichlorophénol	cristaux incolores à jaune, d'odeur caractéristique.	197,446	6,21	69,5 °C	240 °C	0,8 g.l ⁻¹ à 25 °C	 Danger
 Pentachlorophénol	Solide incolore ayant une odeur forte.	266,35		190°C	300°C	20 mg/l	 Danger

Chlorophénols	Seuil de perception olfactive (en µg/L)
2-chlorophénol	0,1
3-chlorophénol	0,1
4-chlorophénol	0,1
2,3-dichlorophénol	0,04
2,4-dichlorophénol	0,3
2,5-dichlorophénol	0,5
2,6-dichlorophénol	0,2

3,4-dichlorophénol	0,3
2, 4,5-trichlorophénol	1,0
2, 4,6-trichlorophénol	2,0
2, 3, 4,6tétrachlorophénol	1,0
Pentachlorophenol	30

I-3-2- Effets de chlorophénol sur la santé

Le chlorophénol pénètre dans le corps humain par inhalation de ses aérosols, par ingestion et même à travers la peau [26].

Par voie orale, le chlorophénol est très rapidement absorbé par le tractus gastro-intestinal, du fait de sa forte solubilité lipidique et sa faible ionisation au pH physiologique. Une fois absorbé il s'accumule principalement au niveau du foie et des reins. 80% à 90% du 2,4- dichlorophénol peut être éliminés sous forme de glucuronates ou de sulfates par les urines. Par ailleurs il a été montré que le caractère lipophile du chlorophénol lui permet de se lier de manière réversible à l'albumine sérique humaine [27]. Par inhalation, la sensation de brûlure s'accompagne d'une toux avec irritation de la gorge. Lors de l'ingestion du 2,4-DCP des douleurs abdominales intenses sont aussi fréquemment ressenties [30].

I-3-3- Impact sur l'environnement

I-3-3-1-Le milieu aquatique

Dans le milieu aquatique, les chlorophénols peuvent se dissoudre en substances libres

ou complexes, ou peuvent être absorbés sur des matières en suspension. Leur élimination s'opère principalement par voie de biodégradation, celle-ci pouvant être rapide en présence de micro-organismes adaptés. Toutefois, la biodégradation du PCP est nettement plus difficile que celle d'autres chlorophénols. Les chlorophénols sont également éliminés de l'eau par photo décomposition et volatilisation. Enfin, l'adsorption de chlorophénol sur des matières en suspension influe sur les quantités de chlorophénols se trouvant dans l'eau : alors que les chlorophénols légers sont difficilement fixés, le PCP a une capacité de fixation très importante [29, 30].

I-3-3-2-L'atmosphère

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

I-3-3-3- Le Sol

La persistance des chlorophénols dans les sols dépend de leur propriété d'adsorption et de désorption. Seule l'adsorption de PCP a fait l'objet d'études plus approfondies. Le PCP est très fortement fixé sur les particules de sol et n'est pas facilement lessivé par la pluie. Outre cette adsorption et désorption, les voies d'infiltration rapide peuvent jouer un rôle important dans le transport de PCP dans les sols. Il est peu probable que le PCP soit dégradé lorsqu'il atteint la nappe phréatique. Depuis 1984, il est, en Allemagne, interdit de stocker les déchets provenant de la fabrication de PCP sur des décharges ouvertes, ceci afin d'éviter l'infiltration d'eau contaminée par des PCP [29 , 30]

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II-2 : Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant

L'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz).

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [31].

II-2-1 : Types d'adsorption

II-2-1-1- Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol, correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [32, 33]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut-être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [32].

I-2-1-2- Adsorption chimique (Chimisorption) :

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Le mécanisme le plus fréquent dans ce cas est le mécanisme d'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbants est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [34].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau (II.2.1).

Tableau II-2-1- Caractéristiques des deux types d'adsorption [32].

Caractéristique	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (Kcal.mol ⁻¹)	1 à 10	10 à 25
Vitesse de processus	En générale rapide	Appréciable

L'effet de la température sur la capacité de fixation	Diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique

La nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieur à quelques calories par mole	Supérieur à 20Kcal.mol ⁻¹
Nature de la couche	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Existence de transfert d'électron	Pas de transfert d'électron bien qu'une polarisation de l'adsorbat puisse se produire	Transfert d'électron, formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

II-2-3- Mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [35].

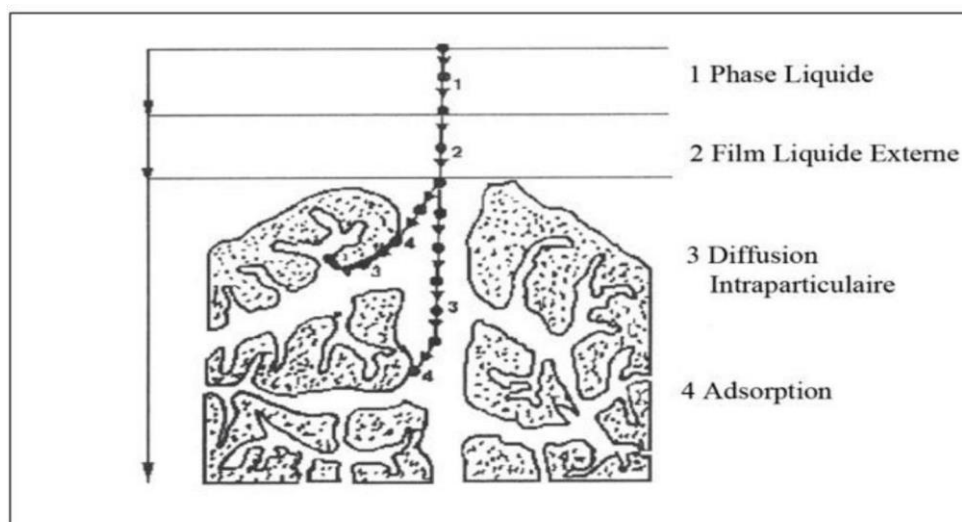


Figure 8 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

II.2.4. Facteurs influençant l'adsorption :

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbant, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés ionisés est faible. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 par conséquent, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées [37]. L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

II.2.4.1. Surface spécifique :

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface absorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit le plus grand possible [34].

II.2.4.2. Le pH :

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimums, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [36].

II.2.4.3. La Température :

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et

intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents [37].

II.2.4.4. La Masse de l'adsorbant :

L'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [38].

II.2.5. Isothermes d'adsorptions :

II.2.5.1. Définition de l'isotherme :

Une isotherme est une courbe montrant la variation de la quantité d'une espèce liquide ou gaz adsorbée sur une surface solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre. Les expériences d'adsorption sont effectuées à une température constante [39].

II.2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S**(Sigmoïde), **L**(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La Figure (I.2) : illustre la forme de chaque type d'isothermes.

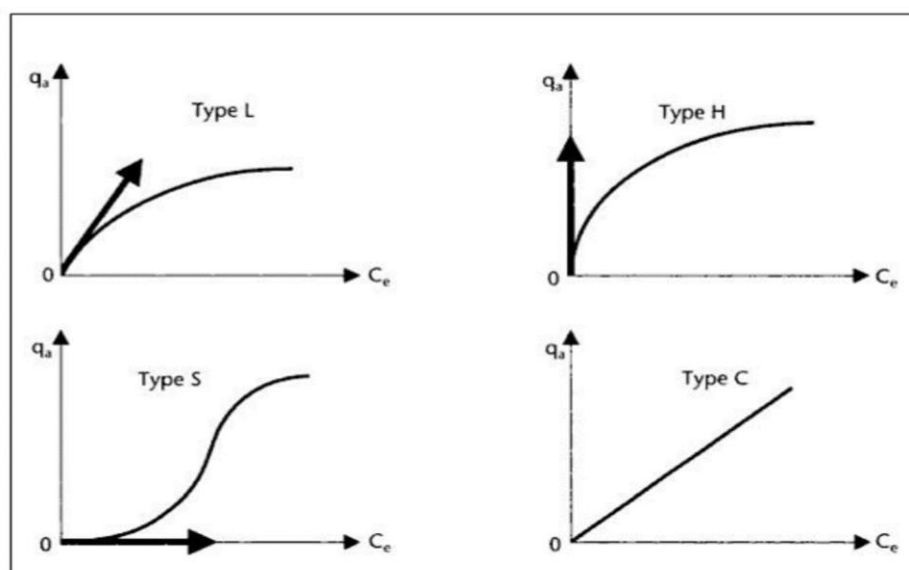


Figure 9 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [1*]

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [1*].

II.2.5.2.a. Classe S :

Les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ce type d'isotherme les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [38].

II.2.5.2.b. Classe L :

Les courbes de type L dite de « Langmuir » sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [34].

II.2.5.2.c. Classe H :

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 [1*].

II.2.5.2.d. Classe C :

Cette classe est caractéristique de l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [40].

II.4.5.3. Modèles d'isothermes d'adsorption :

Nous présentons dans cette partie du travail les modèles les plus fréquemment utilisées pour expliquer les phénomènes d'adsorption solide-liquide [1*].

II.2.5.3.1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [36] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (I.1).

$$Q_e = ((Q_{\max} \cdot K_L C_e) / (1 + K_L C_e)) \quad (I.1)$$

Où :

Q_{\max} : La capacité maximale d'adsorption en mg/g ;

K_L : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.

La linéarisation de l'équation (I.2) nous donnera une droite de pente $1/q_{\max} K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max}$.

$$(C_e/Q_e) = (C_e/Q_{\max}) + (1/(K_L q_{\max})) \quad (I.2)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) et qui est donné par la relation suivante [41, 42] :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_i) \quad (I.3)$$

II.2.5.3.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre

les molécules adsorbées [43]. C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (\text{I.4})$$

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a le plus souvent la forme suivante :

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } K_F + (1/n) \text{Ln } C_e \quad (\text{I.5})$$

En traçant $\text{Ln } Q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } K_F$ [43].

II.2.6. La cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbat ainsi que pour les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbat conduisant à la cinétique la plus rapide possible [41].

II.2.6.1. Modèles cinétiques :

Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient [37] :

II.2.6.1.a. Modèle de pseudo premier ordre :

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren :

$$(dQ_t/dt) = K_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (\text{I.6})$$

Où :

Q_e : quantité de polluant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (**mg/g**) ;

Q_t : quantité de polluant adsorbée par un gramme de solide à temps t (**mg/g**) ;

K_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (**min⁻¹**).

L'intégration de l'équation (I.6) pour les conditions aux limites $t=0$ à t et de 0 à Q_t donne [41] :

$$\text{Ln } (Q_e - Q_t) = \text{Ln } (Q_e - K_1 \cdot t) \quad (\text{I.7})$$

I.2.6.1.b. Modèle du pseudo-second ordre :

L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est également très souvent utilisée :

$$(dQ_t / dt) = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (I.8)$$

Où K_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (I.8) conduit à :

$$1 / (Q_e - Q_t) = (1 / Q_e) + (K_2.t) \quad (I.9)$$


Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes [41] :

$$(t / Q_t) = 1 / (K_2 \cdot (Q_e)^2) + (1 / Q_e.t) \quad (I.10)$$

Si cette équation est vérifiée, en traçant t/Q_t en fonction de t , nous devons obtenir une droite de pente $1/Q_e$ et l'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_e^2$, la constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisé pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante [2*]:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (I.11)$$

Partie expérimental



Chapitre III
Matériels et méthodes

III.1. Introduction :

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de génie de l'eau et l'environnement en milieu saharien de l'université de **KASDI MERBAH – OUARGLA**.

Le but de cette partie est :

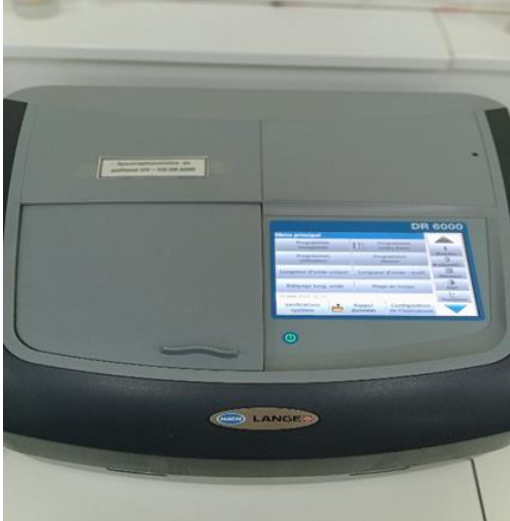
- Etudier la cinétique d'adsorption du Phénol et o-chlorophénol à partir d'une solution aqueuse par un déchet organique (Les feuilles de palmier) en étudiant l'effet de quelques paramètres influençant l'adsorption : la quantité d'adsorbant, la concentration initiale de Phénol et o-chlorophénol et le pH.
- Utiliser les deux modèles de Langmuir et Freundlich pour décrire les isothermes d'adsorption.
- Utiliser les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour la description de la cinétique d'adsorption à différentes concentrations et préciser la validité de ces deux modèles.

Donc, dans ce chapitre, on va exposer la démarche expérimentale avec le matériel et les produits chimiques nécessaires à son application.

III.2 : Produits et matériels :

Tableau III.2.1 : Propriétés et rôle des produits et des matériels.

Les produits/les matériels Nom Propriétés et rôle		
	<p>L'acide nitrique</p>	<p>Masse molaire : g/mol.</p> <p>Formule :</p> <p>Masse volumique : g/cm³.</p> <p>Utilisé pour traiter les FB.</p>
	<p>L'hydroxyde de sodium</p>	<p>Masse molaire : 39.997g/mol.</p> <p>Formule : Na OH.</p> <p>Masse volumique : 2.13g/cm³.</p> <p>Utilisé pour rendre la solution basique.</p>
	<p>Phénol</p>	<p>Formule : C₆H₆O</p> <p>Masse molaire : 94,11</p> <p>Point d'ébullition : 181,8 °C</p> <p>Densité : 1,07</p> <p>Pression de vapeur : 0,2 Pa à 20 °C</p> <p>3,5 hPa à 50 °C</p> <p>54 hPa à 100 °C</p>

		<p>Point d'éclair : 79 °C (en coupelle fermée)</p> <p>Viscosité : 3,44 mPa.s.</p> <p>Synonymes : acide carboulique ; Monohydroxybenzène.</p> <p>Polluions d'étude</p>
	<p>Spectrophotomètre</p> <p>UV-Visible</p> <p>(DR6000)</p>	<p>Mesure d'absorbance</p> <ul style="list-style-type: none"> • Marque : Hach • Modèle : DR6000 • Précision : 2nm
	<p>Multi- paramètre</p>	<p>Mesure de pH</p> <ul style="list-style-type: none"> • Modèle : HANNA.HI9829 • Type : multi-paramètre • Paramètres mesurés : PH,

		Conductivité, O2 dissous
	Balance	Balance de précision <ul style="list-style-type: none">• Modèle : OHAUS-Explorer• Performances élevées avec 0,1 mg de lisibilité• Capacités allant jusqu'à 220g Équipé d'un écran tactile couleur

III.3 :Préparation de l'adsorbat :

Les feuilles de palmier (FP) sont collectées au niveau de (Ouargla). Après la collecte, les déchets sont lavés avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'on se débarrasse de la saleté et répéter le processus de lavage plusieurs fois. Après avoir sécher les déchets nettoyés, on les traité chimiquement, le traitement chimique a été réalisé à l'acide nitrique à une concentration de 12 M pendant 6 h. Ensuite, les feuilles ont été lavées à plusieurs reprises à l'eau distillée afin d'éliminer tout excès d'agent oxydant.



Figure 10 : Lavage de déchet (FP).



Figure 11 : Séchage de déchet(FP).



Figure 12 : Déchet des feuilles de palmier



Figure 13 : Déchet des feuilles de palmier traité

III.4 : Préparation des solutions mères :

Les solutions mères de Phénol et o-chlorophénol sont préparées à raison de **1 mg** et **15 ml** dans **1 litre** d'eau distillée. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées, afin d'établir la courbe d'étalonnage qui servent à déterminer les concentrations résiduelles du Phénol et o-chlorophénol en fonction du temps, on mesure de l'absorbance se font respectivement à $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ pour les solutions phénolés et chlorophénolés

III.5 : Méthode d'analyse :

La détermination de la concentration résiduelle des adsorbats est effectuée grâce au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 270 nm et 254 nm qui correspondent au maximum d'absorption de Phénol et o-chlorophénol. La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. L'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption moins que 1.

III.6 : Etude de cinétique d'adsorption de Phénol et o-chlorophénol sur les feuilles de palmier :

III.6.1 : Effet de la quantité des feuilles de palmier :

- La concentration initiale des 5 solutions (5béchers) du Phénol et o-Chlorophénol sont de 0.02 mg/L.
- Les masses d'adsorbant ont des valeurs de (0.2 g, 0.3g, 0.4 g) de phénol, (0.1g, 0.2g, 0.3 g) de chlorophénol
- Chaque quantité d'adsorbant dans un volume de 80 ml de solution ;
- La vitesse d'agitation est de 800 tr/ min ;
- La lecture de l'absorbance se fait à 270 et 254 nm à chaque 10 min pendant 60 min dans température 25C°.

III.6.2 : Effet de la concentration de Phénol et o-chlorophénol :

- On prépare des solutions de concentrations allant de (0.2 mg/l, 0.3mg/l, 0.4mg/l) de phénol, (0.1mg/l, 0.2 mg/l, 0.4 mg/l, 0.8 mg/l) d'o-chlorophénol
- La quantité de déchet est 0.1g ;
- Le volume de la solution est 80 ml ;
- La vitesse d'agitation est de 800 tr/ min ;
- La lecture de l'absorbance se fait à 270 nm et 245 nm à chaque 10 min pendant 60 min dans température 25 C°.

III.6.3 : Effet de pH sur l'adsorption du Phénol et o-chlorophénol :

- On met 80 ml d'une solution de Phénol et o-chlorophénol concentration initiale de 0,02 mg/L et 0,04 mg/L dans chaque bécher ;
- On varie le pH dans chaque bécher (3, 7.2, 11.2) ; (3, 7.2 ,11.2) par l'ajout des quelques gouttes d'(HCL) ou quelques gouttes l'hydroxyde de sodium (Na OH) (ne varions pas le pH de bécher 1) ;
- La quantité d'adsorbant est 0.1 g ;
- La vitesse d'agitation est de 800 tr/min ;
- La lecture de l'absorbance se fait à 270 et 254 nm à chaque 10 min pendant 60 min dans température 25C°

III.7 : Formules de calcul :

- Pour calculer la quantité de Phénol et o-chlorophénol biosorbée q_t (mg/g) à l'instant t :

$$Q_t = ((C_0 - C_t) V) / W \quad (II.1)$$

C_0 : la concentration initiale (à t=0) de Phénol et o-chlorophénol dans la phase liquide (mg/l).

C_t : la concentration de FP à l'instant t dans la phase liquide.

➤ Pour calculer la quantité de Phénol et o-chlorophénol biosorbée à l'équilibre **Q_e** (mg/g), on utilise la formule suivante :

$$Q_e = ((C_o - C_e) V) / W \quad (\text{II.2})$$

C_e : la concentration de Phénol et o-chlorophénol dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/l).

V : volume de la solution (L).

W : masse de biosorbant sec (g).

➤ Pour calculer le rendement de l'enlèvement de Phénol et o-chlorophénol à l'instant t (%), on applique la formule :

$$R (\%) = (C_o - C_t) 100 / C_o \quad (\text{II.3})$$

III.8 : Modèles d'isothermes d'adsorption :

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développées. Dans notre travail, on s'intéresse uniquement aux modèles les plus courants : Langmuir et Freundlich.

III.8.1 : Modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$Q_e / Q_m = b C_e / 1 + b C_e \quad (\text{II.4})$$

Ou :

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

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

Q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption. **b** : constante de Langmuir (L/ mg).

Selon la représentation de Weber :

$$C_e / Q_e = 1 / b Q_m + (1 / Q_m) * C_e \quad (\text{II.5})$$

Nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $C_e / Q_e = f(C_e)$, une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer **Q_m** et **b**.

III.8.2 : Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est donné par la relation suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.6})$$

Ou :

K_F : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale.

n : est un paramètre lié au coefficient des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement.

La linéarisation de cette équation donne l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

III.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

III.9.1. Modèle de Lagergren (pseudo premier ordre) :

La relation de Lagergren basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Cette équation est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption. Elle est représentée de la manière suivante :

$$dQ_e / dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.8})$$

L'intégration de l'équation (II.4) pour les conditions aux limites ($Q=0$) à ($t=0$) et ($Q=Q_e$) à ($t=t$) donne :

$$\ln (Q_e - Q_t) / Q_e = -K_1 t \quad (\text{II.9})$$

Ou :

K₁ : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (l/min)

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) **t** : temps (min)

En traçant $\ln [(Q_e - Q_t) / Q_e]$ en fonction du temps t, on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre **K₁**.

III.9.2. Modèle de Blanchard (pseudo second ordre) :

La cinétique d'adsorption peut être analysée par l'expression de Blanchard :

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.10})$$

Ou :

K₂ : constante de vitesse d'adsorption de pseudo- second ordre (g/ mg min).

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

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

t : temps (min).

En intégrant l'équation (II.6) et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons la relation linéaire suivante :

$$t/Q_t = 1/ K_2 Q_e^2 + 1/Q_e . t \quad (\text{II.11})$$

Si cette équation est vérifiée, en traçant t/q en fonction de t, nous devons obtenir une droite de pente $1/Q_e$ et l'ordonnée à l'origine égale à $1/K_2 Q_e^2$

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{II.12})$$

h : la vitesse initiale de sorption (mg/g min).

Chapitre : VI
Résulta et discision

VI.1 : Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des expériences menées dans l'étude de l'adsorption du Phénol et o-Chlorophénol (élimination du Phénol et o-Chlorophénol de l'eau par des feuilles de palmier), discutés et interprétés.

VI.2 : Les Courbes d'étalonnage :

Les courbes d'étalonnage du Phénol et o-Chlorophénol a été obtenue en mesurant l'absorbance « A » des solutions du Phénol et o-Chlorophénol diluées à concentration comprise entre (0.2 et 1 g) et (0.1 et 0.8). (Le tableau III.1), (Le tableau III.2) à la longueur d'onde λ max =270 nm (La figure III.1) et λ max =254 nm (La figure III.2). Nous avons tracé les courbe de l'absorbance en fonction de la concentration ($Abs=f(C)$) qui présente une relation linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2=0.9266$ pour le phénol et $R^2=0.9273$ pour O-chlorophénol.

Tableau VI.1 : Les valeurs des densités optiques correspondantes aux différentes concentrations.

C (mg/l)	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Ads (nm)	0,006	2,012	2,019	2,025	2,044

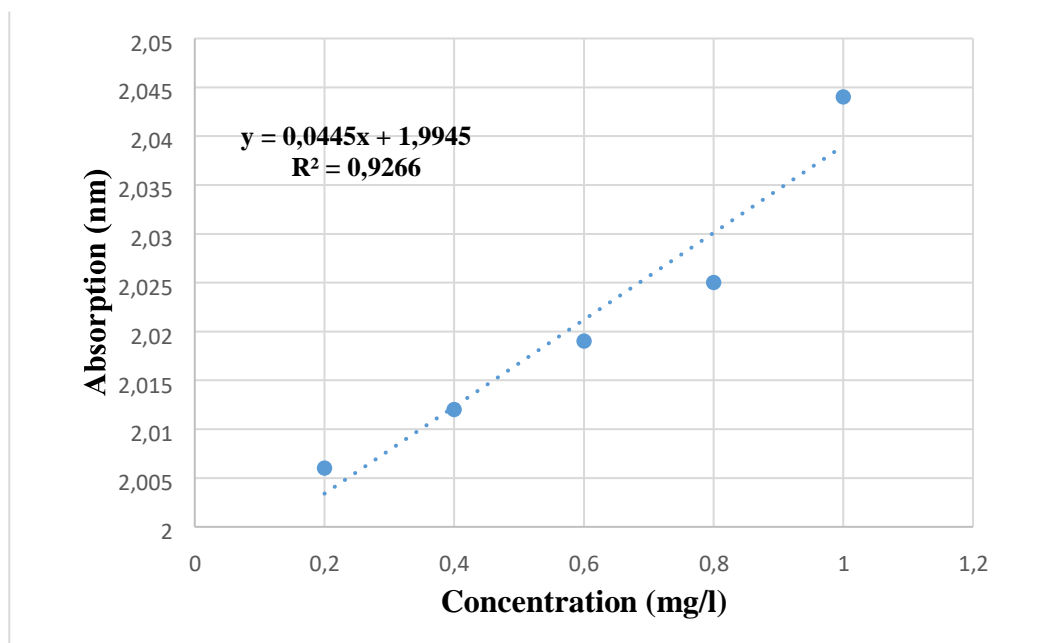
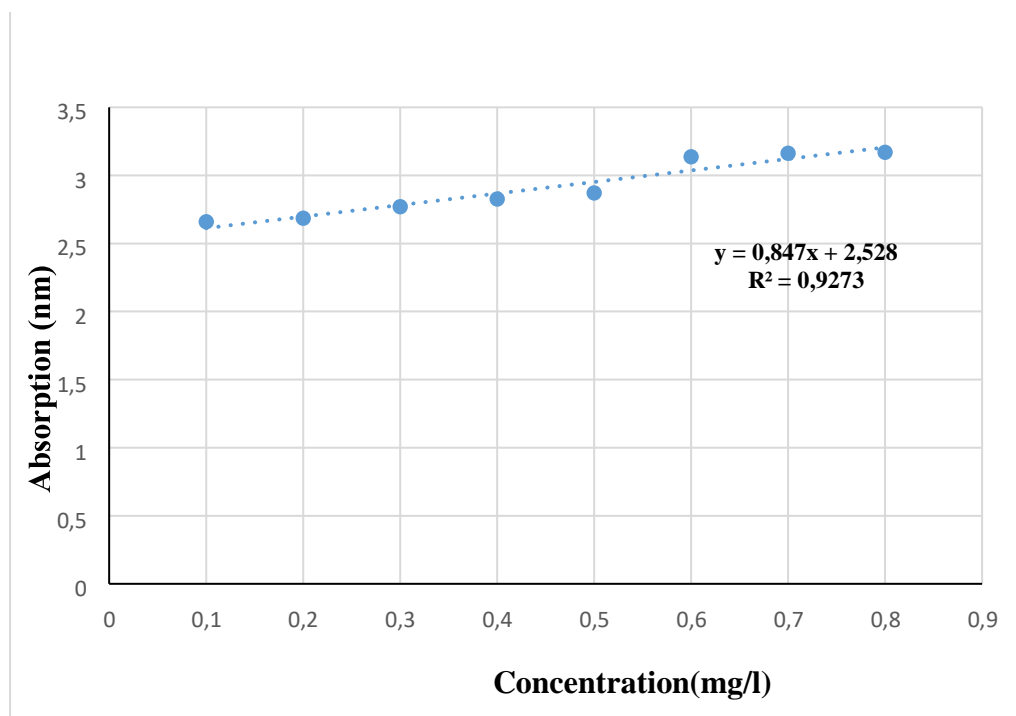


Figure 14 : La courbe d'étalonnage du Phénol

Tableau VI.2 : Les valeurs des densités optiques correspondantes aux différentes concentrations.

C (mg/l)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Ads (nm)	2,685	2,684	2,769	2,825	2,870	3,136	3,161	3,170

**Figure 15** : La courbe d'étalonnage de l'o-Chlorophénol

Pour déterminer les concentrations résiduelles de Phénol et o-chlorophénol dans la phase liquide à l'instant t, on utilise l'équation linéaire :

$$Y = 0,0445 X + 1,9945$$

$$Y = 0,847 X + 2,528$$

Y : l'absorbance (A) à l'instant t.

X : la concentration résiduelle de Phénol et o-Chlorophénol à l'instant

IV.3 : Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption :

VI.3.1 : L'Effet de la quantité des feuilles de palmier :

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant **FP** sur l'absorption de **Phénol** dans l'intervalle de temps de 10 à 60 min pour une concentration initiale de **Phénol** égale à 0,99 g/l et un volume de solution de 1000 ml, on a la masse de **FP** de 0,2 à 0.4 g. On note que lorsque la masse de **FP** augmente, la concentration en **Phénol** résiduelle diminue au cours du temps, c'est-à-dire que lorsque la masse en **FP** augmente, le taux d'adsorption de **Phénol** augmente.

L'augmentation du taux d'adsorption de **Phénol** dans la solution s'explique par l'augmentation de la surface, et donc par l'augmentation des sites d'absorption dans la structure de **FP**.

La figure III.3 présente la variation de la quantité adsorbée de **Phénol** en fonction du temps et à différentes masses de **FP**.

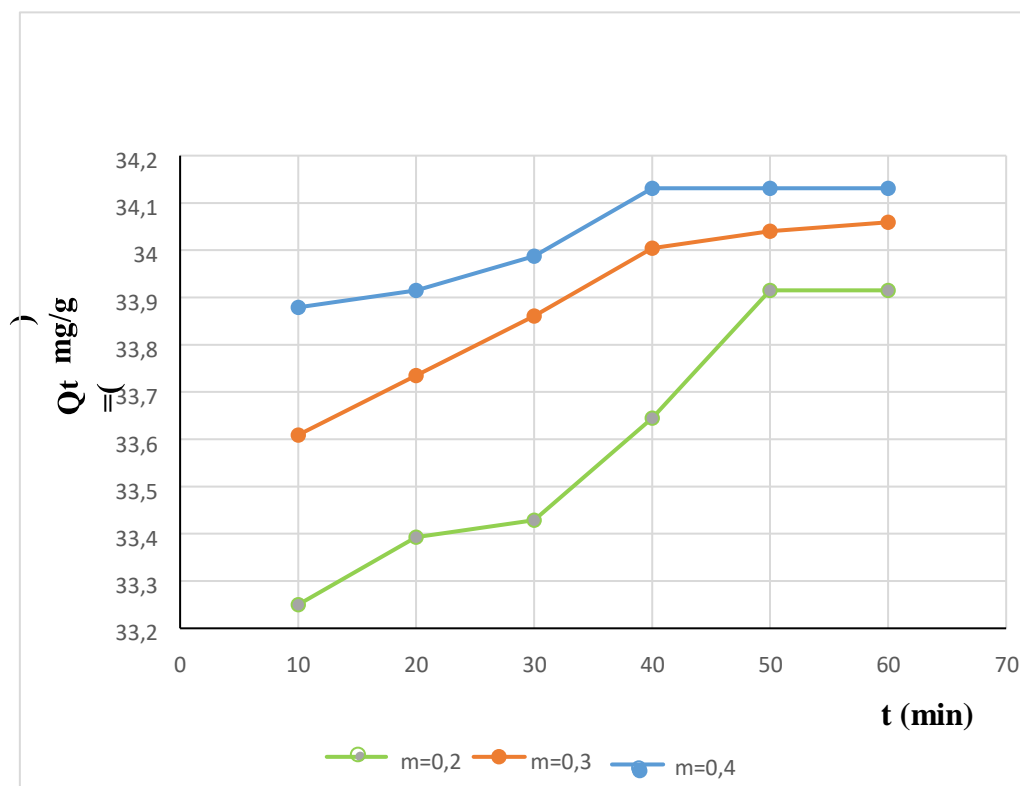


Figure 16 : Variation de la quantité adsorbée du Phénol en fonction du temps et à différentes masses de FP.

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant **FP** sur l'absorption de **o-Chlorophénol** dans l'intervalle de temps de 10 à 60 min pour une concentration initiale de **o-Chlorophénol** égale à

0,98 g/l et un volume de solution de 1000 ml, on a la masse de **FP** de 0,1 à 0.3 g. On note que lorsque la masse de **FP** augmente, la concentration en **o-Chlorophénol** résiduelle diminue au cours du temps, c'est-à-dire que lorsque la masse en **FP** augmente, le taux d'adsorption d'**oChlorophénol** augmente.

L'augmentation du taux d'adsorption de **o-Chlorophénol** dans la solution s'explique par l'augmentation de la surface, et donc par l'augmentation des sites d'absorption dans la structure de **FP**. La figure III.4 présente la variation de la quantité adsorbée de **o-Chlorophénol** en fonction du temps et à différentes masses de **FP**.

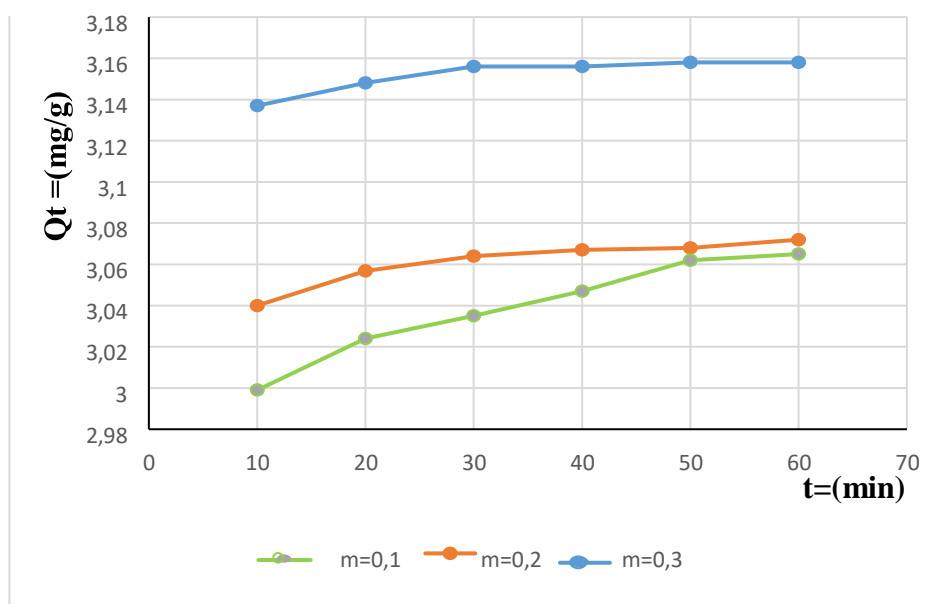


Figure 17 : Variation de la quantité adsorbée du o-Chlorophénol en fonction du temps et à différentes masses de FP.

VI.3.2 : L'effet de concentration :

Pour étudier l'effet de la concentration du **Phénol** sur la cinétique de l'adsorption sur **FP**, on a fait varier la concentration du **Phénol** de 0.2 à 0.4 g/l, la quantité de déchet est de 0,2 g, le volume de solution est 80 ml avec un intervalle de temps de 10 à 60 min. Nous observons que lorsque la concentration de **Phénol** augmente dans la solution, la Q_t augmente (La figure III.5).

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la diffusion des molécules de phénol vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration de ces phénols.

L'augmentation de la concentration du phénol, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attraction du gradient de concentration.

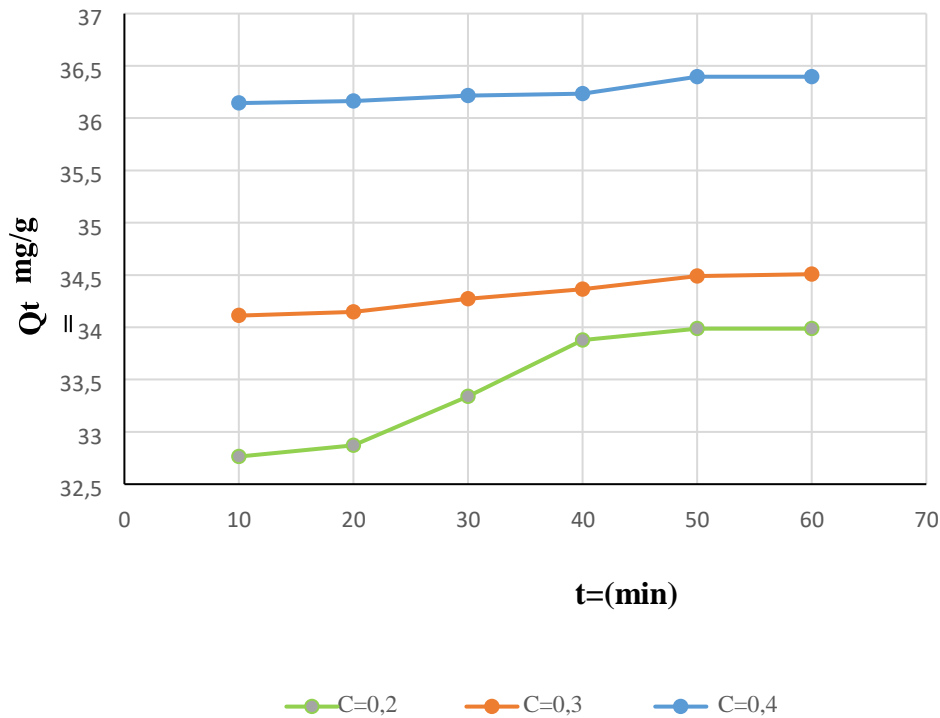


Figure 18 : Variation de la quantité adsorbée du phénol en fonction temps et à différentes concentrations initiales du phénol.

Pour étudier l'effet de la concentration du **o-Chlorophénol** sur la cinétique de l'adsorption sur **FP**, on a fait varier la concentration du **o-Chlorophénol** de 0,1 à 0,8 g/l, la quantité de déchet est de 0,1 g, le volume de solution est 80 ml avec un intervalle de temps de 10 à 60 min. Nous observons que lorsque la concentration d'**o-Chlorophénol** augmente dans la solution, la Q_t augmente (La figure III.6).

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la diffusion des molécules d'**o-Chlorophénol** vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration de ces **oChlorophénol**.

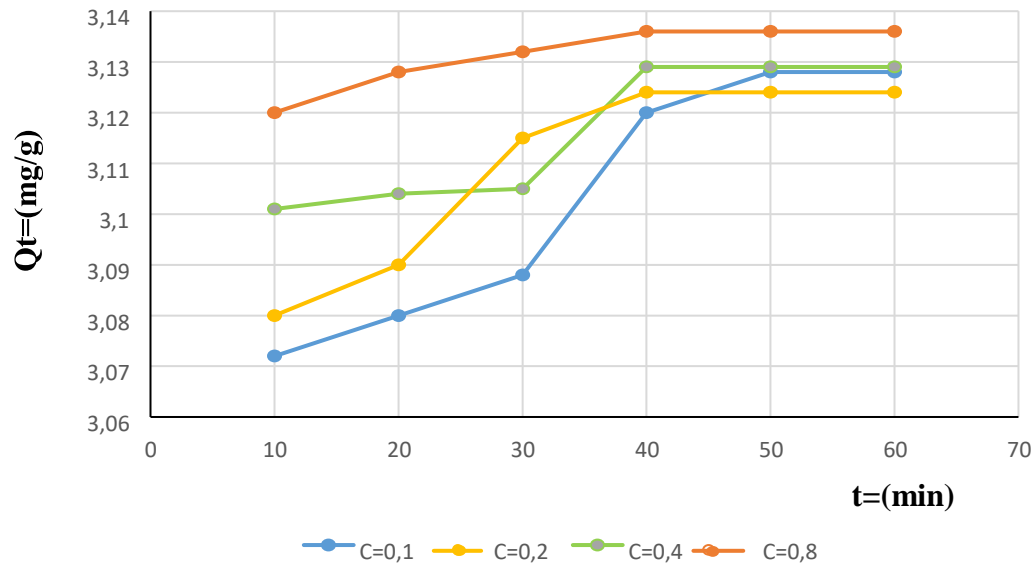


Figure 19 : Variation de la quantité adsorbée du o-Chlorophénol en fonction temps et à différentes concentrations initiales du o-Chlorophénol.

VI.3.3 : L'effet de pH :

On a étudié l'évolution de la quantité adsorbée du **Phénol** pour différentes valeurs de **pH** de la solution (3, 7.2, 11.2) en employant une concentration de 0.99 g/l, une quantité 0.1 g dans 80 ml de solution contenant le **Phénol** étudié pour un intervalle de temps de 10 à 60 min. A travers cette expérience, on remarque que plus les valeurs de **pH** sont basses, plus la valeur de Q_t devient positive dans le milieu acide. Dans le cas du milieu basique, on observe une diminution des valeurs de Q_t (La figure III.7).

Sur la base de ces observations, nous concluons que cette **Phénol** est bien adsorbé par les **FP** en milieu acide, on peut expliquer ca par la charge négative de la surface de particules de FP et en présence d'ions H^+ , Ceci engendre des attractions électrostatiques entre la surface d'adsorbant et le **Phénol**. Cependant, en milieu basique, la surface de **FP** est chargée positivement, ce qui favorise la répulsion électrostatique entre le Phénol et la surface d'adsorbant proposé dans cette étude.

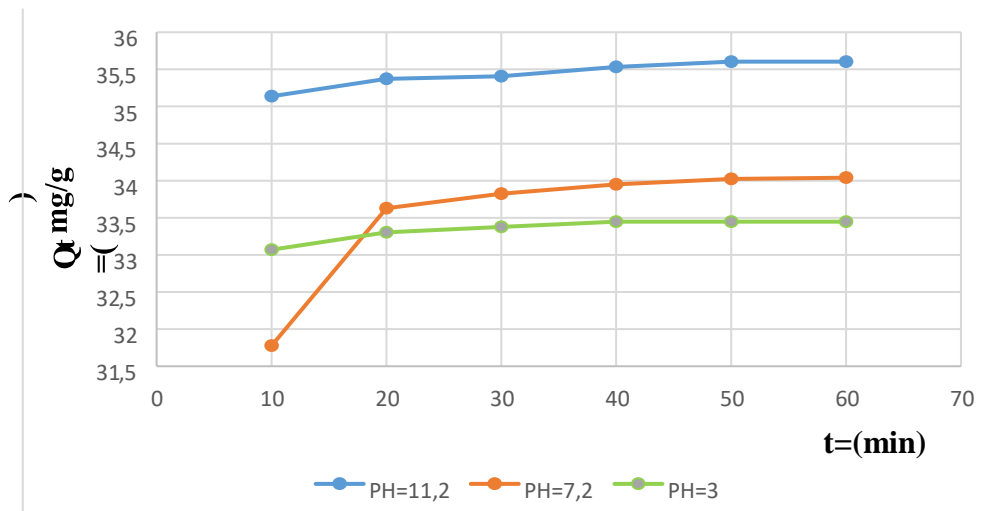


Figure 20 : Variation de quantité adsorbée de Phénol en fonction du temps et à différents pH de solutions.

On a étudié l'évolution de la quantité adsorbée du **o-Chlorophénol** pour différentes valeurs de **pH** de la solution (3, 7.2, 11.2) en employant une concentration de 0.98 g/l, une quantité 0.1 g dans 1000 ml de solution contenant le **o-Chlorophénol** étudié pour un intervalle de temps de 10 à 60 min. A travers cette expérience, on remarque que plus les valeurs de **pH** sont basses, plus la valeur de Q_t devient positive dans le milieu acide. Dans le cas du milieu basique, on observe une diminution des valeurs de Q_t (La figure III.8).

Sur la base de ces observations, nous concluons que cette **o-Chlorophénol** est bien adsorbé par les **FP** en milieu acide, on peut expliquer ca par la charge négative de la surface de particules de **FP** et en présence d'ions H^+ , Ceci engendre des attractions électrostatiques entre la surface d'adsorbant et l'**o-Chlorophénol**. Cependant, en milieu basique, la surface de **FP** est chargée positivement, ce qui favorise la répulsion électrostatique entre l'**o-Chlorophénol** et la surface d'adsorbant proposé dans cette étude.

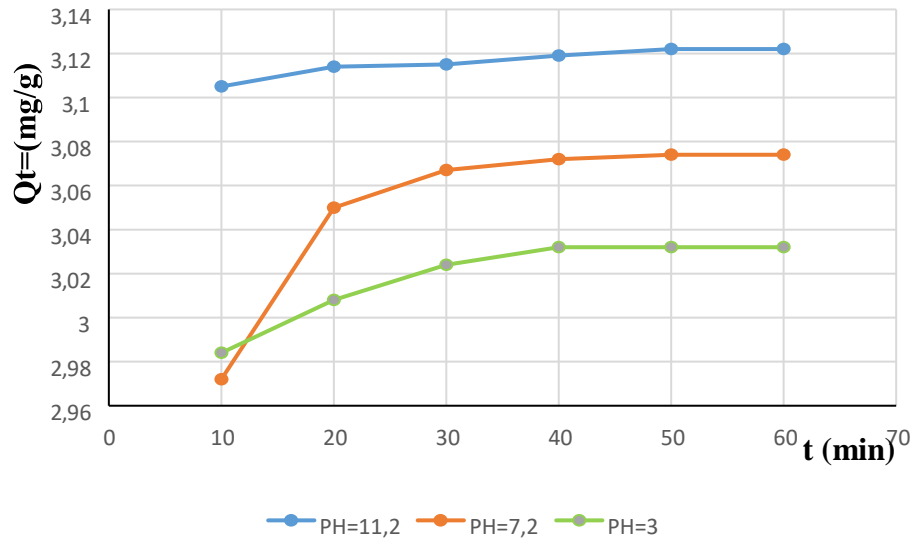


Figure 21 : Variation de quantité adsorbée de l’o-Chlorophénol en fonction du temps et à différents pH de solutions.

VI.4 : Modélisation des équilibres des isothermes l’adsorption :

Les représentations des équilibres des isothermes d’adsorption les plus couramment employées sont celles de Langmuir (Forme I et II) et de Freundlich. Le but de cette modélisation est de décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes d’adsorption en appliquant ces modèles.

VI.4.1 : Modèle de Langmuir :

Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir sont rassemblés dans les tableaux le tableau (VI.3) (VI.4).

Tableau VI.3 : Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir.

C₀ (mg/l)	0.1	0.2	0.3	0.4
C_e (mg/l)	34, 812	32,924	32,403	40,797
Q_e (mg/g)	28,6416	27 ,1312	26,714	33,4296

Ce/ Qe (g/L)	1, 2784	1,2800	0,12805	0,1811
-----------------------------	---------	--------	---------	--------

Tableau VI. 4 : Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir.

C₀	0.1	0.2	0.3	0.4	0.8
(mg/l)					
Ce (mg/l)	2,94	2, 931	2, 93	2,925	2, 925
Qe (mg/g)	2, 754	2,743	2,742	0,273	2,736
Ce/ Qe (g/L)	0,937	0,936	0, 936	0 ,936	0, 937

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption du phénol et ochlorophénol par les FB en utilisant l'équation de Langmuir est présentée sur les figures (22), (23) et les paramètres obtenus sont regroupés dans les tableaux (VI. 3), (VI.4).

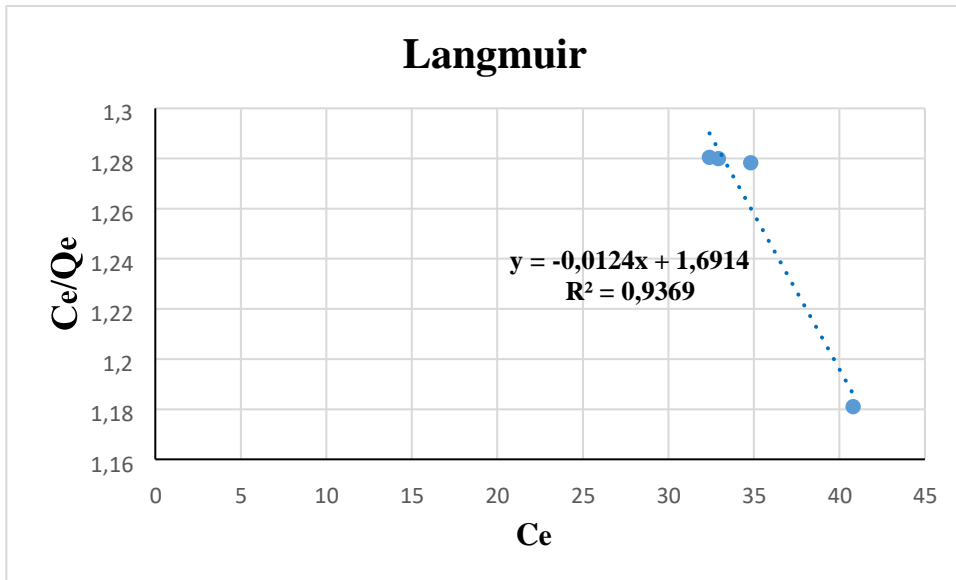


Figure 22 : Modélisation d’isotherme d’adsorption par l’équation de langmuir

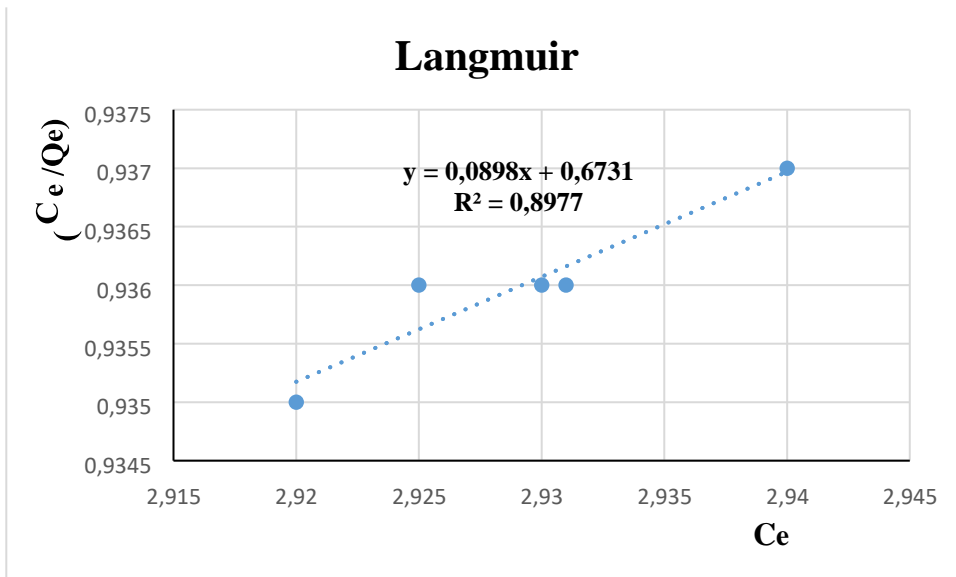


Figure 23 : Modélisation d’isotherme d’adsorption par l’équation de Langmuir

Les tableaux VI.5 et VI.6 rassemble les paramètres du modèle de Langmuir déduits à partir de l’équation linéaire $C_e/Q_e = f(C_e)$.

Tableau VI.5 : Paramètres du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation.

T°C	25°
Q_m (mg/g)	19,76445548
b	80,64516129
R²	0.9369

Tableau VI.6 : Paramètres du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation.

T°C	25°
Q_m (mg/g)	0,00501052
b	11,13585746
R²	0.8977

Les résultats fournis par la transformée linéaire du modèle de Langmuir montrent que le coefficient de corrélation obtenu est 0,9369 et 0,8977. Il en résulte que l'une des hypothèses fondamentales n'étant pas satisfaite (surface énergétiquement homogène), il n'est pas étonnant de constater que l'équation de Langmuir ne peut pas représenter l'ensemble de nos résultats.

VI.4.2. Modèle de Freundlich :

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol et o-chlorophénol par les FP à l'aide de la relation de Freundlich est présentée sur les figures (24), (25). Les paramètres du modèle ainsi que le coefficient de corrélation sont rassemblés dans le tableau (VI.4).

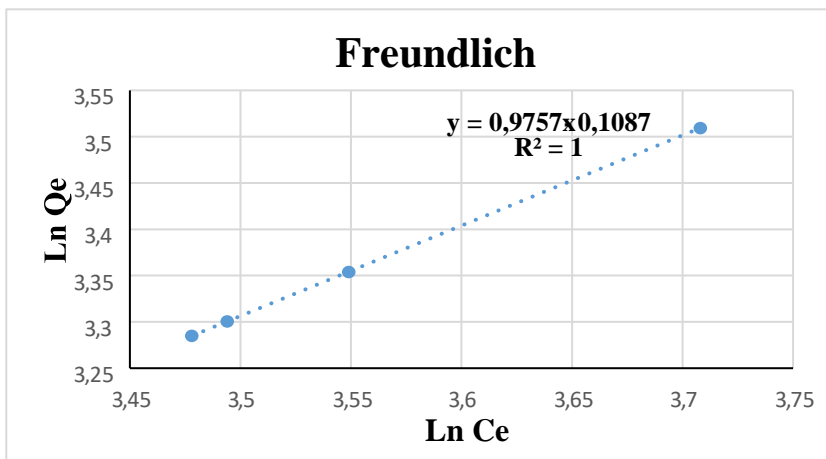


Figure 24 : Modélisation de l' de l'isotherme d'adsorption par l'équation de Freundlich.

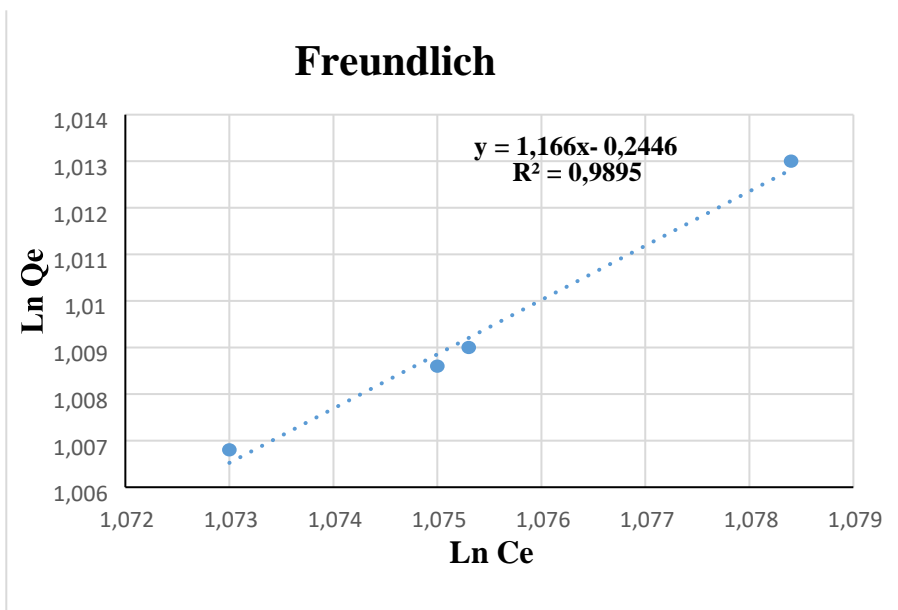


Figure 25 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption par l'équation de Freundlich.

Tableau VI.7 : Paramètres du modèle de Freundlich.

T°C	25°
Ln K_f	0,1087
n	1,024905196
R²	1

Tableau VI.8 : Paramètres du modèle de Freundlich.

T°C	25°
Ln K_f	0,2446
n	0,857632933
R²	0.9895

D'après les tableaux (VI.7), (VI.8), on observe que le coefficient de corrélation obtenu en appliquant l'équation de Freundlich est 1 de phénol et 0,9895 de o-chlorophénol.

On constate que l'isotherme de Freundlich est davantage plus satisfaisante pour représenter l'ensemble de nos résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption.

D'après les résultats du tableau (VI.7), (VI.8), les valeurs du paramètre $1/n$ sont inférieures à 1, les isothermes sont alors de type L.

VI.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre du phénol et chlorophénol de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption, Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption ; les modèles cinétiques de premier et de second ordre.

VI.5.1 :Modèle cinétique de premier ordre :

La modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol et chlorophénol par les FP à l'aide de la relation de pseudo-premier ordre est présentée sur la figure (26), (27). Les paramètres du modèle ainsi que le coefficient de corrélation sont rassemblés dans le tableau (VI.9), (VI.10).

Figure 26 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par l'équation pseudo-premier ordre.

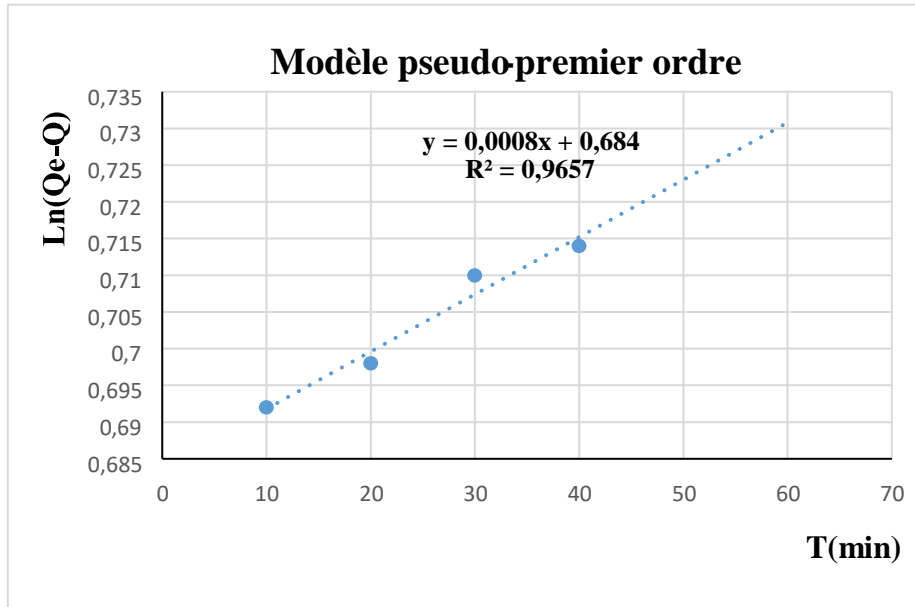


Figure 27 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par l'équation pseudo-premier ordre.

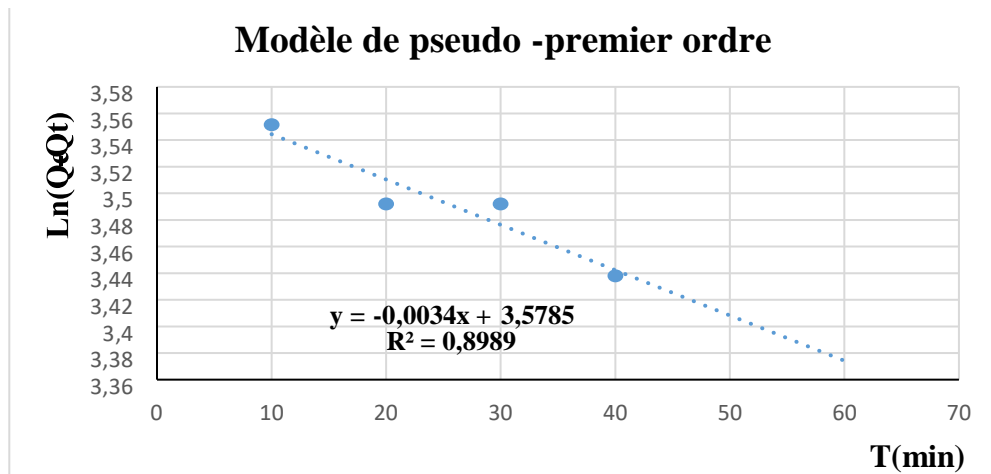


Tableau VI.9 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre.

Ln K₁	0,0008
-------------------------	---------------

R²	0.92657
Ln Q_e	3,5785

Tableau VI.10 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre.

Ln K₁	0,0034
R²	0.8989
Ln Q_e	3,5785

VI.5.2 : Modèle de pseudo-second ordre :

La modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol et o-chlorophénol par les FP à l'aide de la relation de pseudo- second ordre est présentée sur la figure (28), (30). Nous obtenons les résultats montrés dans les tableaux (VI.11), (VI.12).

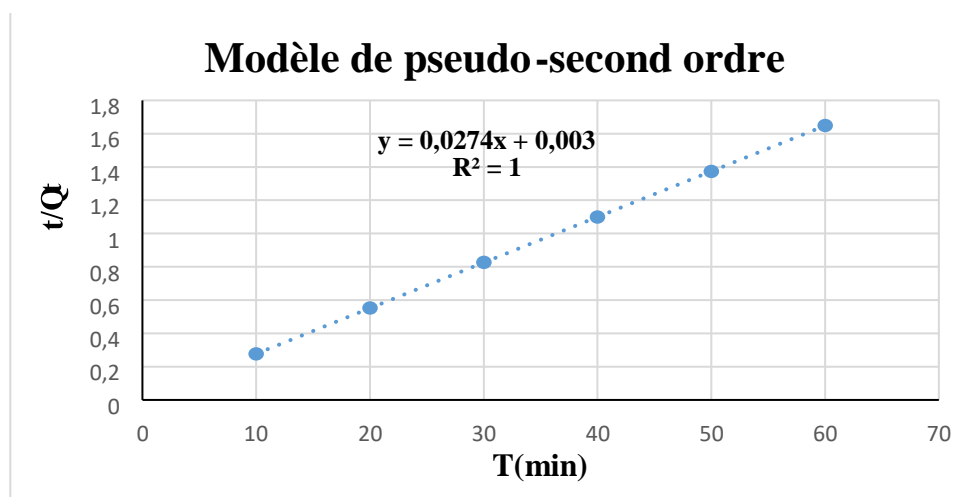


Figure27 :Modélisation de la cinétique d'adsorption par l'équation pseudo- second ordre.

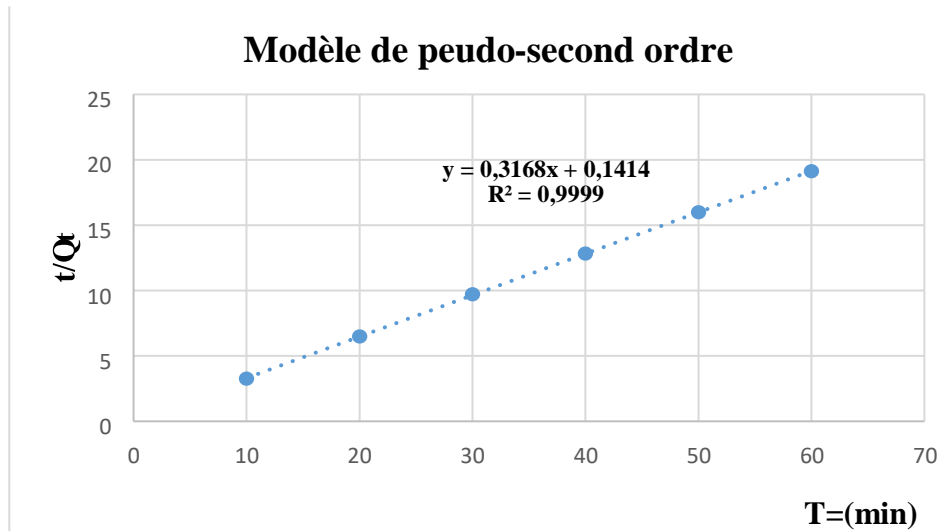


Figure 28 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par l'équation pseudo- second ordre.

Tableau VI.11 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre.

K₂	36,49635036
R²	1
Q_e	0,003

Tableau VI.12 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre.

K₂	3,1565657
R²	0,9999
Q_e	0,1414

D'après les résultats obtenus pour les deux modèles cinétiques, nous avons observé que nos résultats sont représentés par le modèle de pseudo-premier ordre ($R^2=0.92657$) de phénol et ($R^2=0.8989$) de chlorophénol par rapport aux résultats obtenus dans le deuxième modèle pseudo-second ordre ($R^2 = 1$) et ($R^2 = 0,9999$) .

Conclusion générale

Conclusion générale

La pollution de l'eau étant une menace majeure pour la vie humaine, la surveillance de la qualité de l'eau est devenue très importante et les composés chimiques sont parmi les contaminants les plus répandus dans le monde. Il est alors nécessaire de réduire voire d'éliminer ces composés chimiques par des méthodes de traitement biologiques, physiques et chimiques.

L'objectif principal de ce mémoire était d'étudier l'utilisation de déchets de palmier naturels largement disponibles en Algérie et d'éliminer le phénol et l'*o*-chlorophénol des eaux usées industrielles contenant. Nous avons utilisé des feuilles de palmier comme matériau adsorbant pour purifier l'eau d'une éventuelle contamination : le polluant organique Phénol et *o*-chlorophénol. Nous avons choisi le processus d'adsorption, considéré comme l'un des moyens les plus courants d'éliminer les polluants de l'eau en général.

Dans ce travail, nous avons testé l'adsorption de Phénol et l'*o*-chlorophénol sur les feuilles de palmier en étudiant l'effet du pH, de la concentration et de la quantité de feuilles de palmier sur cette adsorption.

Les premiers résultats ont montré que la feuille de palmier est un bon adsorbant pour le phénol et l'*o*-chlorophénol. Après avoir testé les différents facteurs qui affectent cette adsorption, nous avons finalement étudié les isothermes et la cinétique d'adsorption.

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption est décrite très correctement par le modèle de Freundlich, indiquant l'adsorption du type L. La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle pseudo-second ordre. Par conséquent, nous pouvons conclure que cette étude a montré que les feuilles de palmier peuvent être utilisées comme un bon adsorbant pour traiter l'eau polluée par le phénol et l'*o*-chlorophénol.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **BOURAS O.**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse d'Etat, Université de Limoges, France, P 15 ,2003
- [2] **BOUAZZA F** , Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, MEMOIRE Magister , UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM, P 1-4-5,2012.
- [3] **Y. You, H. Zhao, George F. Vance**, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 205 (2002) 161-172.
- [4] **Christman R.F, Minear R.A.** , Organics in lakes. In organic compounds in Aquatic Environments, J.P.Fant Ed Marcel Debber , New -york , 1971.
- [5] **OUCIF KHALED Mohammed Tayeb**, Mise en valeur des dérivés de dattes de la région d'Oued Souf pour la production de bioéthanol, Thèse de doctorat en Sciences, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [6] **Melle DJOUDI Imene**, Contribution à l'identification et à la caractérisation de quelques accessions du palmier dattier (Phoenix Dactylifera.l) dans la région de Biskra, thèse de magister, Université Mohamed Kheider Biskra, 2013.
- [7] **Moulay Hassane Sedra**, Le Palmier Dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc, Techniques phoénicoles et Création d'oasis.
- [8] **Gilles Peyron**, 2000, Cultiver le palmier-dattier, GRIDAO, Montpellier.
- [9] **Mme ABSI Rima**, analyse de la diversité variétale du palmier dattier (Phoenix dactylifera l.) : cas des Ziban (région de sidi Okba), mémoire de magister, université Mohamed Khider
- المساهمة في دراسة تشخيص وتنمين **قواميد مسعود** مخلفات نخيل الغرس أطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه [10] علوم كلية الرياضيات و علوم المادة جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015
- [10] **Melle Bendjelloul Meriem**, conception d'adsorption a propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses, thèse de doctorat, université Abdelhamid ibn Badais – t Mostaganem, faculté des sciences et de la technologie,2017.

- [11] **Mr. KHENNAOUI Badis**, étude, synthèse et obtention de matériaux composites à partir de cellulose de Polyacrylamide et de polystyrène, thèse de magister, université Mentouri Constantine, faculté des sciences, 2009.
- [12] **Mohamed JEBRANE**, fonctionnalisation chimique du bois par
- [13] **Marchal R., Barret J, Maujean A.**, Relation entre les caractéristiques physicochimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995, 29,1, 27-40.
- [14] **R. Perrin**, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.
- [15] **Créateur du projet : Didier BAAR & Marcel LECOMTE Responsable : Marcel LECOMTE** (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B. NN PDF)
- [16] Bourrelier , P-H, Berthelin, J, Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences, rapport n° 42. Ed. Technique & Documentation,1998.
- [17] **Lamy,I, Sterckeman,T,Cambier.P,Jaffrezic,A,van Oort ,F,Baize,D,Chaussod, R, Denaix, L,Cornu, S.**,Chap.21:Présence et impact des éléments traces dans les sols. Dans Girard, M-C, Walter ,C,Rémy.J-C,Berthelin, J.Morel ,J-L. Sols et environnement- cours, exercices et études de cas, Ed, Dunod.2005
- [18] **O.M.S.**, Guidelines for drinking-water quality. 3rd Ed, Vol.1,Recommandation, Geneva.2004.
- [19] **GILBIN.R.**, Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité.
Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). L'Université de Genève, 2001.
- [20] **Degremont E.G.** Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.
- [21] <http://www.technique.ingenieur.fr/fiche-produit-phenol-j6490niv10002.html>.
- [22] Boutebba Faouzia, Propriétés structurales et relation structure-activité des Chlorophénols, Université Badji Mokhtar, Mémoire de magister ,(2009).

- [23] Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol. Supplément. Version préliminaire, 31 juillet (1986).
- [24] Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for pentachlorophenol . Version préliminaire, 19 mars (1986).
- [25] Houria Messrouk, Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région de Ouargla: Cas des composés phénoliques, Université Kasdi Merbah Ouargla, Mémoire de magister ,(2011)
- [26] Contreras Iglesias S., (2002). Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. Thèse de Doctorat. Université de Barcelone (Espagne).
- [27]. Puhatica J.A & Jarvine K., (1992). Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents. *Water Resources*, 26:765-770.
- [28] Ziagova M. & Liakopoulo-Kyriakides M., (2007). Kinetics of 2,4-dichlorophenol and 4-Cl-m-cresol degradation by *Pseudomonas* sp. Culture in the presence of glucose. *Chemosphere*, 68 (5), 921-927.
- [29] Hazardous Substances Data Bank (HSDB), (1994) National library of Medicine National Toxicology Information Program Bethesda, MD (USA).
- [30] Czaplicka M & Kaczmarczyk B (2006) Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation. *Talanta* 70: 940-949.
- [31] BARKA N. (2008). *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté*. Thèse de doctorat, université Ibn Zohr. Agadir, Maroc.
- [32] **A. TALIDI**, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006), p16
- [33] **M. EL AZZOUZI**, « persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (1999), p18

- [34] **E. Mechrafi**, « adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux », Thèse doctorat, Université Mohammed VAGDAL Rabat (2002), p 20.
- [35] **M. Mekraoui**, « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2001), p 30
- [36] **M. Kaustubha, D. Das, M. N. BISWASOU**, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation, Chemical Engineering Journal vol 115, 2005, p. 121–131.
- [37] **Samia. ZEGGAI. Lemya. KHERCHOUCHE**. Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Thème Master En Génie des Procédés, Génie de l'Environnement, p 45
- [38] **S. Arris**. Etude Expérimentale de l'élimination des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p 30.
- [39] **G. COUDERC**, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse doctorat, Université de Neuchâtel (2002). p 22
- [40] **Emna Errais**. Thèse doctorat. Réactivité de surfaces d'argiles naturelles étude d'adsorption de colorants anioniques. (21/2/2011), p 26
- [41] **C. MEZITI**, « Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile », mémoire de magister, Université, Abderrahmane mira de bejaia (2009), p 38
- [42] **V. C. SRIVASTAVA, M. M. SWAMYL, I. D. MALL, B. PRASAD, I. M. MISHRA**,
« Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics », Colloids and surfaces A: Physicochemical. Engineering. Aspects 272 (2006), p 33.
- [43] **N. KANNAN, M. M. SUNDARAM**, « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons : a comparative study », Dyes and Pigments 51 (2001), p 2540 .
- [44] **Noureddine Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation phot catalytique sur TiO₂ supporté, bu.umc.edu.dz, (07/07/2008), p25-26.
- [45] **Cassan Ph, Baglin A**, Frit D (1976), les hyperoxaluries, Revue de médecine 17, p 803808.

[46] REZANE Khaoula KHAMMI Sarah. MEMOIRE DE MASTER EN GENIE CHIMIQUE. Promotion 2015/2016, p 36

[1*] http://en.termwiki.com/EN/adsorption_isotherm (12/05/20).

[2*] https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne (17/05/20).