



Université M'HAMED BOUGARA Boumerdès.

Faculté Des Sciences de L'Ingénieur

Département Génie de l'Environnement

Laboratoire de Technologie Alimentaire

MEMOIRE DE MAGISTER

Pour l'obtention du titre de Magister en Génie de l'Environnement

Option : Traitement des Effluents Industriels.

Thème:

**Récupération des métaux lourds par l'utilisation des
adsorbants naturels**

Présenté par :

M^{elle} BABAKHOUYA Naouel

Devant le jury composé de

Mr DJELALI Nacer Eddine	Professeur (UMBB)	Président
Mr BENRACHEDI. Khaled	Professeur (UMBB)	Examineur
Mr SELATNIA. Ammar	Professeur (ENP) EL-Harrach	Examineur
Mr BOUNOUGHAZ. Moussa	Maître de conférence A (UMBB)	Examineur
Mr LOUHAB. Krim	Professeur (UMBB)	Rapporteur

Année universitaire 2009-2010

بسم الله الرحمن الرحيم

الملخص

ترتكز هذه الدراسة على تقييم النفايات الصناعية الغذائية "نواة الزيتون و نواة التمر" في مجال معالجة السوائل الصناعية كل من المادتين استخدمت في حالتها الطبيعية، فضلا عن استعمالها بعد تنشيط كيميائي بواسطة حامض الفوسفوريك، وهذا مع خلطها بنسب مختلفة من أجل الحصول على خليط صلب متجانس و تحسين القدرة على الامتصاص. تخصيص المواد الماصة المتحصل عليها بدأ ضروري ، وبالتالي مجموعة من التحاليل الفيزيائية و الكيميائية قد أنجزت منها: الأشعة السينية و مضان FTIR الطيفي. في الأخير تجارب امتصاص على مواد على شكل سوائل اصطناعية بحجم مختلف و طبيعة كيميائية مختلفة (الفيول و البيود) قد أجريت. من أجل تجريب خصائص المواد الماصة المتحصل عليها ، اهتمنا بالكادميوم (معدن ثقيل) ملوث خطير. تأثير العديد من العوامل مثل زمن التفاعل، تركيز الكادميوم الأولي، pH المحلول، درجة الحرارة، و حجم الحبيبات. تمت دراستها في نظام batch . تمت دراسة النتائج التجريبية باستخدام نماذج Langmuir و Freundlich بالإضافة إلى دراسة حركية بواسطة معادلات من الدرجة الثانية و التي توافقت بشكل جيد مع النتائج العملية.

المفاتيح:

تقييم – نواة الزيتون – نواة التمر – الامتصاص – تخصيص – كادميوم.

Résumé :

La présente étude porte sur la valorisation d'un déchet agroalimentaire « le grignon d'olive et les noyaux de dattes » dans le domaine de traitement des effluents liquides industriels.

Les deux matériaux ont été utilisés sous leurs formes natives ainsi qu'activées chimiquement par l'acide phosphorique tout en les mélangeant à différents pourcentages en vue d'obtenir une solution solide homogène et d'améliorer leur capacité adsorptive.

Une caractérisation des adsorbants obtenus s'est avérée primordiale. Ainsi toute une gamme d'analyses physico-chimiques a été effectuée dont : la fluorescence X et la spectroscopie IRTF.

En dernier des essais d'adsorption sur des substances en solution synthétique de dimensions différentes et nature chimique différente (phénol et Iode) ont été réalisés.

En vue de tester les performances des différentes proportions d'adsorbants nous nous sommes intéressés au Cadmium (métal lourd) polluant dangereux.

L'effet de plusieurs paramètres tel que le temps de contact, la concentration initiale en Cadmium, le pH de la solution, la température et la granulométrie ont été étudié en système en batch.

Une modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich ainsi qu'une étude cinétique à l'aide de l'équation du pseudo-second ordre qui s'est avérée plus conforme aux résultats expérimentaux.

Mots clés : valorisation, grignon d'olive, noyau de dattes, adsorption, caractérisation, Cadmium

Abstract:

The present study concerns on the recovery of the food waste « the olive stones and dates pits » in the field of treatment of industrial effluents.

Both materials were used in their nature from as well as chemically activated by the phosphoric acid while mixing at different percentages in order to obtain a homogenous solid solution and to improve their adsorptive capacity.

Characterization of adsorbents has proved crucial, thus a range of physico-chemical analysis was performed including the x-ray fluorescence and FTIR spectroscopy. At last test adsorption of substances in synthetic solution having different size and different chemical nature (phenol and iodine) were conducted.

In order to test the performances of our adsorbents we are interested in cadmium (heavy metal) dangerous pollutant.

The effect of several parameters such as contact times, initial concentration of cadmium, solution pH, temperature and particle size were studied in batch system.

Modeling of experimental results was conducted using the model of isotherms of Lungmuir and Freundlich, as well as kinetic studies with the pseudo-second order equation which fits well with the experimental results.

Key words: recovery, olive stones, dates pits, adsorption, characterization, cadmium.

Remerciement

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de technologie alimentaire de l'université de Boumerdes (LRTA).

J'exprime mes remerciements à M^r K. LOUHAB, Professeur à l'université de Boumerdes, pour la confiance qu'il m'a témoigné en me proposant ce sujet, comme je lui exprime ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail.

Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à M^r A. SELATANIA Professeur à L'Ecole Nationale Polytechnique d'EL-Harrach, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Mes vifs remerciements à, M^r N. E. DJELALI Professeur à l'université de Boumerdes, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : M^r K. BENRACHEDI Professeur à l'université de Boumerdes .et M^r M. BOUNOUGHAZ Maître de conférence à l'université de Boumerdes.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon père,

A ma chère mère,

A mon frère Redha,

A mon frère Aziz,

A mes sœurs,

A mon neveu.

A tous mes amis et amies sans exception

Liste des tableaux

Chapitre I : traitement des eaux polluées par les métaux lourds

Tableau I – 1 : principales industries de rejets	p (10)
Tableau I – 2 : valeurs moyennes des émissions des métaux lourds	p (11)
Tableau I – 3 : les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels	p (12)
Tableau I – 4 : méthodes de traitement des principaux métaux lourds	p (12)
Tableau I – 5 : Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds	p (13)

Chapitre III : Généralité sur les adsorbants

Tableau III-1 : composition chimique des composants de l'olive mûre	p (20)
Tableau III-2 : mode d'obtention des différents types de grignons et composition physique	p(22)
Tableau III-3 : composition chimique des différents types de grignon	P (23)
Tableau III-4 : production des dattes en Algérie de la compagnie agricole (2000/2001) en quintaux	p (27)
Tableau III – 5 : production de dattes par pays, en 2004	p (28)
Tableau III – 6 : composition biochimique des noyaux de dattes	P (31)
Tableau III – 7 : composition en éléments minéraux des noyaux de dattes	p (31)

Chapitre V : adsorption

Tableau V – 1 : les différents types d'adsorbants	p (46)
--	--------

Chapitre VIII : préparation et caractérisation des adsorbants

Tableau VIII-1 : résultat d'analyses physico-chimiques (adsorbants à l'état natif)	p (61)
Tableau VIII-2 : résultat d'analyses physico-chimiques (adsorbants à l'état imprégné)	p (61)
Tableau VIII-3 : Résultats de l'analyse par fluorescence X des adsorbants à l'état natif	p (63)
Tableau VIII-4 : Résultats de l'analyse I.R des adsorbants à l'état natif et à l'état imprégné	p(64)
Tableau VIII-5 : valeurs d'indice de phénol pour les adsorbants à l'état natif	p (74)
Tableau VIII-6 : valeurs d'indice de phénol pour les adsorbants à l'état imprégné	p (74)
Tableau VIII-7 : valeurs d'indice d'Iode pour les adsorbants à l'état natif	p (74)
Tableau VIII-8 : valeurs d'indice d'Iode pour les adsorbants à l'état imprégné	p (75)

Chapitre VIII : essais d'adsorption du Cadmium

Tableau VIII-1 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (78)
Tableau VIII-2 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (79)
Tableau VIII-3 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (80)
Tableau VIII-4 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (81)
Tableau VIII-5 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (82)
Tableau VIII-6 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (83)
Tableau VIII-7 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (84)

Tableau VIII-8 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (85)
Tableau VIII-9 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (86)
Tableau VIII-10 : comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact	p (87)
Tableau VIII-11 : paramètres cinétiques des équations du pseudo-premier et seconde ordre	p (88)
Tableau VIII-12 : paramètres de Langmuir et Freundlich pour les différents types d'adsorbants utilisés	p (102)
Tableau VIII—13 : paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cadmium	p (105)

Liste des figures

Chapitre I : traitement des eaux polluées par les métaux lourds

Figure I – 1 : principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide p (14)

Chapitre III : Généralité sur les adsorbants

Figure III – 1 : coupe schématique du fruit de l'olivier p (23)

Figure III – 2 le fruit de datte et le noyau. P (26)

Figure III – 3 : datte et noyau du palmier dattier p (30)

Chapitre V : adsorption

Figure V – 1 : classe des isothermes d'après Gilles et Coll p (38)

Figure V – 2 : isotherme d'adsorption de LANGMUIR p (41)

Figure V – 3 : Isotherme de Freundlich p (42)

Figure V – 4 : Isotherme d'adsorption de B.E.T p (43)

Chapitre VII : matériel et méthodes

Figure VII – 1 : Montage de pH mètre p (53)

Figure VII – 2: Spectrophotomètre infrarouge p (54)

Figure VII – 3 : Dispositif en système batch pour étudier l'effet de la température 1 : Agitateur. 2 : mélange (métal+ adsorbant). 3 : bain marie p (58)

Chapitre VIII : préparation et caractérisation des adsorbants

Figure VIII – 1 : Dispositif d'activation chimique du charbon actif valorisé p (60)

Figure VIII – 2 : Evolution du pH des différents adsorbants à l'état natif en fonction du temps de contact p (62)

Figure VIII – 3 : Evolution du pH des différents adsorbants à l'état imprégné en fonction du temps de contact p (62)

Figure VIII – 4 : spectre IR de 100% NDN p (67)

Figure VIII – 5 : spectre IR de 100% NDI p (67)

Figure VIII – 6 : spectre IR de 100%GON p (68)

Figure VIII – 7 : spectre IR de 100%GOI p (68)

Figure VIII – 8 : spectre IR de 90%GON p (69)

Figure VIII – 9 : spectre IR de 90%GOI p (69)

Figure VIII – 10 : spectre IR de 70%GON p (70)

Figure VIII – 11 : spectre IR de 70%GOI p (70)

Figure VIII – 12 : spectre IR de 50%GON p (71)

Figure VIII – 13 : spectre IR de 50%GOI p (71)

Figure VIII – 14 : spectre IR de 30%GON p (72)

Figure VIII – 15 : spectre IR de 30%GOI p (72)

Figure VIII – 16 : spectre IR de 10%GON p (73)

Figure VIII – 17 : spectre IR de 10%GOI p (73)

Chapitre VIII : essais d'adsorption du Cadmium

- Figure VIII – 1:** capacité d'adsorption du cadmium en fonction du temps de contact (adsorbant a l'état natif) ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $w = 350 \text{ tr/ mn}$) p(76)
- Figure VIII – 2 :** capacité d'adsorption du cadmium en fonction du temps de contact (adsorbant a l'état imprégné) ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $w = 350 \text{ tr/ mn}$) p(77)
- Figure VIII – 3 :** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(78)
- Figure VIII – 4 :** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(79)
- Figure VIII – 5 :** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(80)
- Figure VIII – 6 :** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(81)
- Figure VIII – 7:** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GON sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(82)
- Figure VIII – 8:** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(83)
- Figure VIII – 9:** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(84)
- Figure VIII – 10:** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(85)
- Figure VIII – 11:** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(86)
- Figure VIII – 12:** comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GOI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_o=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(87)
- Figure VIII – 13:** Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ($C_o=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(89)
- Figure VIII – 14:** Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($C_o=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(89)
- Figure VIII – 15:** Effet de la température sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ($C_o=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH} = 5.5$) p(90)
- Figure VIII – 16:** Effet de la température sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($C_o=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH} = 5.5$) p(91)
- Figure VIII – 17 :** isothermes d'adsorption du cadmium sur des adsorbants à l'état natif. ($T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH} = 5.5$). p(92)
- Figure VIII – 18 :** isothermes d'adsorption du cadmium sur des adsorbant à l'état imprégné ($T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH} = 5.5$). p(92)
- Figure VIII – 19 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDN p(93)
- Figure VIII – 20 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GON p(93)

Figure VIII – 21 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GON	p(93)
Figure VIII – 22 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GON	p(94)
Figure VIII – 23 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GON	p(94)
Figure VIII – 24 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GON	p(94)
Figure VIII – 25 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GON	p(95)
Figure VIII – 26 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDI	p(95)
Figure VIII – 27 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GOI	p(95)
Figure VIII – 28 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GOI	p(96)
Figure VIII – 29 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GOI	p(96)
Figure VIII – 30 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GOI	p(96)
Figure VIII – 31 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GOI	p(97)
Figure VIII – 32 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GOI	p(97)
Figure VIII – 33 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDN	p(97)
Figure VIII – 34 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GON	p(98)
Figure VIII – 35 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GON	p(98)
Figure VIII – 36 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GON	p(98)
Figure VIII – 37 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GON	p(99)
Figure VIII – 38 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GON	p(99)
Figure VIII – 39 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GON	p(99)
Figure VIII – 40 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDI	p(100)
Figure VIII – 41 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GOI	p(100)
Figure VIII – 42 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GOI	p(100)
Figure VIII – 43 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GOI	p(101)
Figure VIII – 44 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GOI	p(101)
Figure VIII – 45 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GOI	p(101)
Figure VIII – 46 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GOI	p(102)

Figure VIII – 47 : Effet de la taille des particules sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ($C_0=17\text{mg/l}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(103).

Figure VIII – 48 : Effet de la taille des particules sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($C_0=17\text{mg/l}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) p(104).

Liste des abréviations

q_{\max} : quantité maximale adsorbée en (mg/g).
 q_e : quantité adsorbée en équilibre (mg/g)
 ΔH° : enthalpie libre
 ΔS° : entropie
 ΔG° : variable d'énergie libre standard de Gibbs
(Ea) : l'énergie d'activation de l'adsorption (J)
 x/m : concentration dans la phase solide (mg/g ou mmol/g).
C : concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l ou mmol/l).
X : masse d'impureté adsorbée (mg).
 C_0 : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).
 C_e : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).
V : volume de solution (litre).
a, b : constantes déterminées expérimentalement.
x : quantité d'impuretés fixées (mg ou mmol/l).
m : masse de matériaux adsorbant
 X_0 : masse d'impuretés adsorbées par la première couche, par unité de masse d'adsorbant.
 C_s : concentration de saturation.
A : constante déterminée empiriquement.
W : vitesse d'agitation (tour/minutes)
FAO : Food and Agriculture Organization
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique
NDN : Noyau de Dattes à l'état Natif
GON : Grignon d'Olives à l'état Natif
NDI : Noyaux de Dattes à l'état Imprégné
GOI : Grignon d'Olives à l'état Imprégné
Cad_e : la concentration du Cadmium sur l'adsorbant à l'équilibre (mg/l).
 ΔG° : la variable d'énergie libre standard de Gibbs (J).
R : la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol K).
T : la température absolue (K).
CA : charbon actif
IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

Sommaire

Introduction.....	6
-------------------	---

Etude Bibliographique

Chapitre I

Traitement des eaux polluées par les métaux lourds

I. - pollution par les métaux lourds.....	8
I - 1/ introduction.....	8
I - 2/ définition	8
I - 3/ les sources d'émission.....	8
I - 4/ normes et réglementations.....	11
I - 5/ procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds.....	12
I - 6/ mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide.....	13

Chapitre II

Adsorption des métaux lourds (travaux réalisés)

II - Adsorption des métaux lourds.....	15
--	----

Chapitre III

Généralité sur les adsorbants

III. I - Généralité sur les grignons d'olive.....	20
---	----

Partie A : les olives

III. I - 1/ définition	20
III I - 2/ historique.....	20
III I - 3/ propriétés nutritionnelles.....	20
III I - 4/ composition chimique.....	20

Partie B : les grignons d'olives

III I - 1/ les principaux sous produits.....	21
III I - 1/ 1- définitions.....	21
III I - 1/ 2- estimation des quantités de sous produits obtenus.....	22
III I - 2/ les grignons d'olives.....	22
III I - 2/1- caractéristiques physiques.....	22
III I - 2/2- caractéristiques chimiques.....	23
III I - 2/3- conditions de conservation de grignons.....	24
III I - 2/4- perspectives d'utilisation des grignons d'olives.....	25
III II - généralité sur les noyaux de dattes.....	25

Partie A : la datte

III II - 1/ définition de la datte.....	25
III II - 2/ les variétés de dattes.....	26
III II - 3/classification des dattes.....	26
III II - 4/ production des dattes.....	27
III II - 4/1- En Algérie.....	27
III II - 4/2- Dans le monde.....	28
III II - 5/ Composition biochimique de la datte.....	28
III II - 5/1- Composition biochimique de la partie comestible « pulpe ».....	29
III II - 5/2- Composition biochimique de la partie non comestible « noyau ».....	29

Partie B : les noyaux de dattes

III II - 1/ Introduction.....	29
III II - 2/ Présentation du noyau.....	30
III II - 3/ Composition biochimique du noyau de datte.....	31
III II - 4/ Composition en éléments minéraux.....	31

Chapitre IV

Préparation et caractérisation des matériaux adsorbants d'origine naturelle (Travaux réalisés)

IV - Préparation et caractérisation des matériaux adsorbants d'origine naturelle.....	32
---	----

Chapitre V

Adsorption

V.- 1/ Définition	37
V.- 2/ les types d'adsorption	37
V.- 3/ les isothermes d'adsorption	38
V - 3/ 1 classifications des isothermes d'adsorption	38
V - 4/ les principales équations des isothermes d'adsorption.....	40
V - 4/ 1 isothermes de Langmuir.....	40
V - 4/ 2 Isothermes de Freundlich.....	41
V - 4/ 3 Isothermes de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T).....	42
V - 5/ Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	43
V - 5/ 1 Facteurs liés à l'adsorbant.....	43
V - 5/ 2 Facteurs liés à la nature de l'adsorbat.....	45
V - 5/ 3 Facteurs liés aux conditions opératoires.....	45
V - 6/ types d'adsorbants.....	45
V - 7/ Cinétique d'adsorption.....	47

Chapitre VI

Généralité sur le Cadmium

VI - 1/ généralité sur le cadmium.....	48.
VI -1/1 Introduction.....	48
VI - 1/2 Définition.....	48
VI - 1/3 propriétés chimiques.....	48
VI - 1/4 Présence dans l'environnement.....	49
VI - 1/5 toxicité du cadmium.....	49
VI - 1/6 techniques de traitement dans les effluents industriels.....	51

Etude expérimentale

Chapitre VII Matériel et méthodes

VII - 3/ caractérisation des adsorbants à différentes proportions préparés	52
VII - 3/1 Taux d'humidité.....	52
VII - 3/2 Taux de cendres.....	52
VII - 3/3 Mesure du pH.....	52
VII - 3/4 Etude des propriétés acido-basiques.....	52
VII - 3/5 Analyses structurales.....	53
VII - 3/ 5.1 Analyse par fluorescence X.....	53
VII - 3/ 5.2 Analyse structurale par spectroscopie I R T F.....	53
VII - 4/ Etude de la capacité d'adsorption des différents adsorbants obtenus.....	54
VII - 4.1/ l'indice du phénol.....	54
VII - 4.2/ Indice d'iode.....	55
VII - 4.3/ Essais d'adsorption du cadmium.....	56
VII- 4.3.1/ influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Cadmium.....	56
VII - 4.3.2/ étude cinétique.....	56
VII - 4.3.3/ influence du pH de la solution.....	57
VII - 4.3.4/ Influence de la température.....	57
VII - 4.3.5/ Influence de la concentration initiale en métal.....	58
VII - 4.3.6/ Modélisation des isothermes d'adsorption.....	58
VII - 4.3.7/ influence de la granulométrie d'adsorbant	58

Chapitre VIII Caractérisation des différents adsorbants préparés

VIII 1/matière première.....	59
VIII 1/1- grignons d'olive.....	59
VIII 1/2- noyaux de dattes.....	59
VIII 2/ préparation des différentes proportions d'adsorption.....	59
VIII 2/1 préparation de la matière première.....	59
VIII2/2 activations chimiques	59
VIII2/3 lavage.....	60
VIII2/4 séchage.....	60
VIII -3/ caractérisation des adsorbants à différentes proportions préparés.....	60
VIII -3.1/ Analyses physico-chimiques.....	60
VIII -3.2/ Etude des propriétés acido-basiques.....	61
VIII -3.3.1/ Analyse par fluorescence X.....	62
VIII -3.3.2/ Analyse structurale par spectroscopie I R T F.....	63
VIII -4/ Etude de la capacité d'adsorption des différentes proportions d'adsorbants.....	74
VIII -4.1/ l'indice du phénol.....	74
VIII -4.2/ l'indice d'Iode.....	74

Chapitre VIII Essais d'adsorption du Cadmium

VIII -1/ Essais d'adsorption du cadmium.....	76
VIII -1.1/ Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cadmium.....	76
VIII-1.2/ Effet d'interaction entre adsorbants sur la capacité d'adsorption du cadmium.....	77

VIII-1.3/ Etude de la cinétique d'adsorption du cadmium.....	87
VIII-1.4/ L'effet du pH de la solution.....	88
VIII-1.5./ L'effet de la température.....	90
VIII-1.6/ L'effet de la concentration initiale en Cadmium.....	91
VIII-1.7/ Modélisation des isothermes d'adsorption.....	92
VIII-1.8/ L'effet de la taille des particules.....	103
VIII-1.9/ Calcul des paramètres thermodynamiques.....	104
Conclusion	107
Références Bibliographique.	

Introduction

Introduction

Il est bien connu que les métaux lourds tel que le Cd(II), Cu(II), Pb(II), Hg(II) et le Zn(II) sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants quand leur concentration dépasse la limite de tolérance[1]. Ces métaux lourds sont généralement, fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes de silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sédiments. Il y a d'autre part, les Sulfures et Carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Aussi ils peuvent être introduits dans les ressources naturelles en eau par les rejets d'eau usée provenant des industries

Notre attention a été orienté vers le Cadmium qui est considéré comme l'un des métaux toxiques s'accumulant lentement dans les organismes vivants provenant de la chaîne alimentaire [2] et qui a plusieurs effets nocifs sur la santé humaine tel que : les lésions rénales, l'hypertension, la protéinurie...etc.

Des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds, polluants des eaux usées à des concentrations élevées.

Certains de ces processus sont : la coagulation, la flottation, la précipitation chimique l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et l'adsorption. Cette dernière peut être considérée comme une méthode efficace et économique pour l'élimination des métaux lourds à de faibles concentrations.

Au cours des dernières années, diverses études ont démontré le potentiel de divers adsorbants naturels pour la récupération des métaux lourds en solution [3, 4].

Ainsi des travaux de recherche ont, entre autres, porté sur la capacité de fixation des métaux sur des écailles d'arachides [5], des écailles de cacao [6], des noix de coco [7] et des pelures d'oignons [8].

A l'échelle nationale la production de datte dans la campagne agricole (2000/2001) est de 4.18 million de quintaux [9]. En considérant que les noyaux de dattes représentent 40% de la masse totale on constate qu'une quantité de 1.672 quintaux de noyaux de dattes est produite par an, le même cas est posé pour les grignons d'olives. Cela nous a poussé à chercher un moyen d'exploitation de ces déchets.

Les déchets de grignons d'olives et les noyaux de dattes ont été largement utilisés comme charbon actif [10, 11].

Bien que le charbon actif obtenu a été signalé comme étant adsorbant, le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce sorbant non concurrentiel du point de vue économique. Aussi, l'utilisation des grignons d'olives et des noyaux de dattes dans leur forme native n'a pas donné des résultats satisfaisants [12, 13]

En s'inspirant de l'idée d'alliage des métaux on a procédé donc au mélange entre les deux matériaux

La présente étude a donc pour but de créer une solution solide homogène à base de grignons d'olives et de noyaux de dattes avec des caractéristiques physico-chimiques plus performantes et un pouvoir adsorptif plus élevé

Chapitre I

**Traitement des eaux polluées par les métaux
lourds**

Traitement des eaux polluées par les métaux lourds

I - Pollution par les métaux lourds

1/ Introduction :

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément, sur les métaux lourds [14].

Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement. [15]

L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée. [16]

2/ Définition :

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3.5 à 6 g/cm³) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'Arsenic (métalloïde) ou le Sélénium (non – métal).

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve : le Vanadium, le Chrome, le Cobalt, le Cadmium, le Mercure,...etc. le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides [17]

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. [18]

3/ Les sources d'émission : [19]

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales :

3/1- Sources d'origine naturelle :

Poser la question des conséquences des métaux lourds sur l'environnement peut paraître à certains égards incongrus dans la mesure où les métaux lourds sont des éléments naturels présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols.

A / Les gisements des métaux lourds

Les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches et diffusent avec l'érosion.

Les métaux changeront de support : une partie soluble sera évacuée avec l'eau vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau.

B / Le passage de minerai au contaminant :

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions :

- l'exploitation (les mines) et l'utilisation,
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- les prélèvements d'eau, en puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes,
- les éruptions volcaniques terrestres ou sous marines.

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air et océan.

3/2- Sources d'origine anthropique : [20]

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au Cadmium, batteries au Plomb, Cuivre et Zinc des pesticides,...etc.). Les principales sources d'émission sont les secteurs industriels.

Ils sont nombreux et variés. Les principales industries sont illustrées dans le tableau I – 1

Tableau I – 1 : Principales industries de rejets

Types d'industries	Types de métaux lourds rejetés
Combustibles minéraux solides	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu).
Combustion du pétrole	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Sélénium (Se), Zinc (Zn).
Combustion de charbon	Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Combustion fioul lourd	Mercure (Hg).
Combustion biomasse	Cadmium (Cd).
Incinération des déchets	Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Production de verre	Arsenic (As), Chrome (Cr), Sélénium (Se).
Fabrication de certains verres (cristal)	Plomb (Pb).
Métallurgie des ferreux	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Métallurgie non ferreux	Arsenic (As), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Fonderie	Chrome (Cr).
Production de Zinc	Cadmium (Cd).
Industrie du Chlore	Mercure (Hg).
Production de ciment	Chrome (Cr).
Fabrication de batteries électriques	Plomb (Pb).

Les teneurs de principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et anthropiques en (tonne/an) sont représentées dans le tableau I – 2.

Tableau I – 2 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds [21]

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Chrome (Cr)	44.000	30.77
Cuivre (Cu)	28.000	38.189
Nickel (Ni)	30.000	55.642
Plomb (Pb)	12.000	331.854
Zinc (Zn)	45.000	131.866

4/ Normes et réglementations : [16]

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites.

Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règle sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

4/1- Normes Algériennes :

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels [22] fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quand à l'émission de métaux lourds dans l'environnement.

Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5.

Tableau I – 3 : Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels

Eléments	Valeurs maximales (mg/l)
CN	0.1
Al	5
Cd	0.2
Cr ⁺³	3
Cr ⁺⁶	0.1
Fe	5
Mn	1
Hg	0.01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5
Phénols	0.5

5/ Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds :

Les procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds ainsi que leur efficacité sont données d'après le rapport [23] (2000 – 2001) de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques et sont présentées dans le tableau I – 4 et I – 5.

Tableau I – 4 : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds

Les métaux lourds	Les solutions de traitement
Arsenic – As	Coagulation Filtres à sable Filtration charbon actif Pré chloration Electrodialyse Echangeurs d'ions Osmose inverse Haute concentration
Mercure – Hg	
Plomb –Pb	
Zinc – Zn	
Vanadium – V	
Argent – Ag	
Nickel – Ni	
Chrome III – Cr III	
Chrome VI – Cr VI	
Cadmium – Cd	
Cobalt - Co	

Tableau I – 5 : Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds

	Hg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co	V
Pré chloration	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds									
Coagulation	*	***	***	***	**	**		-	-	*
Filtres à sables	***	***	***	***	***		-	***	-	
Echangeurs d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

- : pas d'effet / * : peu d'effet / ** : suffisant pour répondre aux normes en vigueur / *** : excellent.

Malgré que la filtration, l'adsorption, l'osmose inverse et les techniques de séparation membranaires sont largement utilisés dans l'extraction des métaux lourds des solutions aqueuses, la précipitation chimique reste la technique conventionnelle.

L'adsorption est notée comme la méthode la plus économique. [24] [25]

6/ Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide : [17]

Les processus physico – chimiques à l'interface solide / liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

6/1- La précipitation :

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides, dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de phosphate ou de sulfures

6/2- La substitution dans le réseau cristallin :

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin : sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

6/3- L'inclusion (piégeage mécanique) :

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera d'avantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [26]

6/4- L'adsorption :

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- adsorption physique (ou physisorption)
- adsorption chimique (ou chimisorption)

La figure 1 (d'après Manceau et al. 2002) [27] illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide.

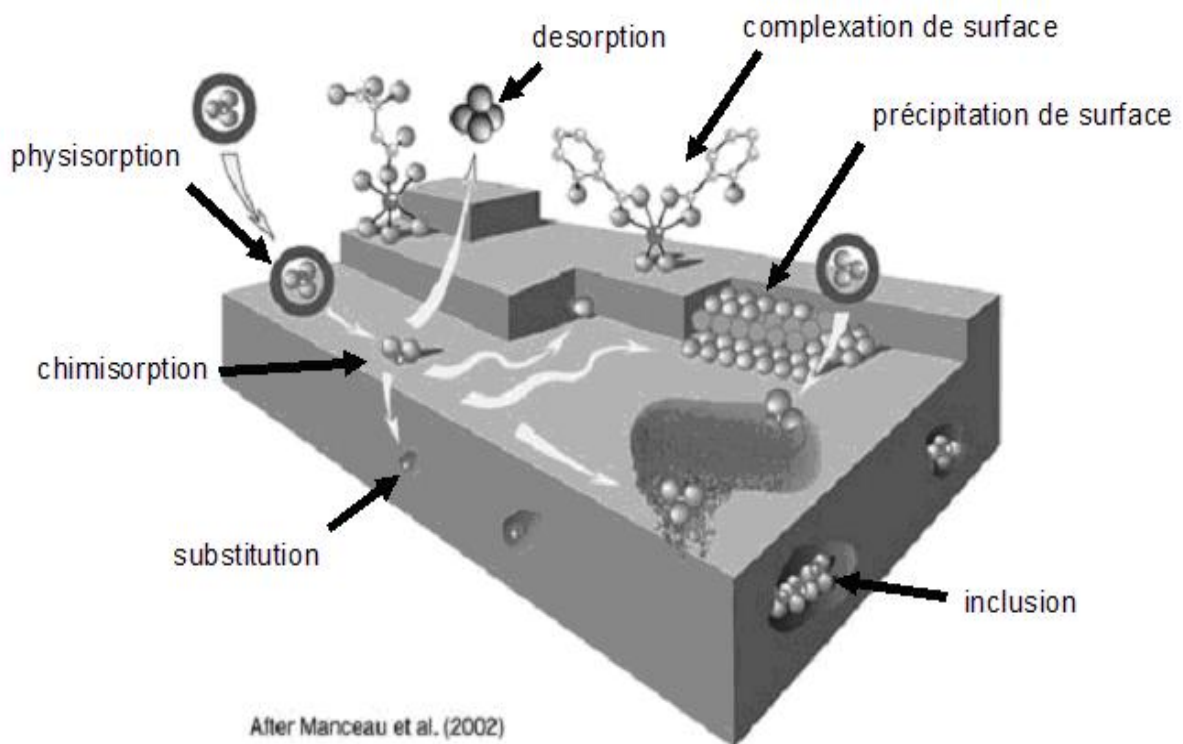


Figure I – 1 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide

Chapitre II
Adsorption des métaux lourds
(Synthèse bibliographique)

1/ Adsorption des métaux lourds :

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le domaine d'adsorption des métaux lourds sur des matériaux d'origine naturels parmi les quels on peut citer :

1.1/ Travaux réalisés par Francesca Pagnanelli et al [28] :

Francesca Pagnanelli et al ont fait l'étude sur la biosorption des métaux sur un déchet d'agriculture, le grignon d'olive.

Des essais expérimentaux de caractérisation de l'adsorbant (titrage potentiométrique, analyse IR, l'extraction sélective) et une modélisation de titrage (compatible pour l'hétérogénéité de l'adsorbant par l'introduction de la fonction de distribution de faibles pics d'affinité de protons) assurent que les groupements carboxyliques et phénoliques sont les principaux sites actifs participant dans l'élimination des métaux lourds.

Le titrage potentiométrique et les tests d'adsorption des systèmes à métal unique (Pb, Cu, Cd) sur le grignon d'olive à l'état natif et traité sont représentés par un model d'équilibre qui décrit la concurrence entre les métaux lourds et les ions d'hydrogène en solution. Les résultats obtenus ont permis de constater que le maximum de rétention des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution (de 3 à 5) à cause de la compétition entre les métaux et les protons pour les mêmes sites actifs.

Lors de l'augmentation du pH les sites actifs sur le grignon d'olive se dissocient et deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution.

A un pH >8 on constate une précipitation des métaux lourds, ce qui cause une diminution de rétention des métaux.

1.2/ Travaux réalisés par Nuria Fiol et al [12] :

Nuria Fiol et al, ont investit les déchets de grignons d'olives générés lors du process de production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds Pb (II), Ni (II), Cu (II) et le Cd (II) des solution aqueuses vue sa disponibilité en tant qu'un déchet agricole et vue sa matrice cellulosique riche en sites actifs.

L'effet du temps de contact, le pH de la solution, le moyen ionique et la concentration initiale en métaux ont été étudiés en batch à une température ambiante.

Le maximum d'adsorption a été déterminé à un intervalle de pH entre 5.5 et 6.0. L'étude cinétique indique que la rétention initiale était rapide et l'équilibre était établi en 1h pour tous les métaux étudiés et les résultats suivent la réaction du pseudo-second ordre. Les résultats d'équilibre de sorption pour les systèmes à un seul métal au pH initial 5.5 étaient décrit par les models d'isothermes de Langmuir et Freundlich et le model de Freundlich était déterminé comme le model à produire de meilleures corrélations.

La meilleur valeur de rétention maximale de Langmuir obtenue (q_{max}) était pour le Cadmium (6.88×10^{-5} mol/g) suivit par le Plomb (4.47×10^{-5} mol/g), Nickel (3.63×10^{-5} mol/g) et le Cuivre (3.19×10^{-5} mol/g). La constante empirique de Freundlich K était similaire pour tous les métaux étudiés (2.4×10^{-5} à 2.8×10^{-5} mol/g) l'adsorption-complexation ainsi que l'échange ionique doivent être développés lors du processus d'adsorption du Cuivre, Plomb et du Cadmium au moment où l'échange ionique est le mécanisme prédominant pour l'adsorption du Nickel.

Une augmentation en concentration initiale en force ionique cause une diminution en rétention des métaux.

Pour le mélange binaire, les expériences d'adsorption avec des concentrations équimolaires pour chaque métal étaient aussi performées et le model d'isotherme de Langmuir correspondait adéquatement aux résultats expérimentaux.

Les expériences de désorption mettent en évidence que trois contacts avec les solutions d'HCl ou l'EDTA sont suffisants pour désorber les métaux du grignon d'olive complètement.

Les résultats obtenus indiquent que le déchet de grignon d'olive qui a une très faible valeur économique, peut être utilisé dans le traitement des eaux usées contaminées par les métaux lourds.

1.3/ Travaux réalisés par Xiaomin Li et al [29] :

Xiaomin Li et al, ont utilise le écorces d'orange modifié avec différents agents chimiques en tant qu'adsorbant pour éliminer les ions de cadmium des solution aqueuses.

L'effet de différentes modifications chimiques sur les propriétés de l'adsorbant incluant le lavage, la saponification des alcalis, la température de réticulation et la concentration des agents de réticulation était investi.

En même temps, l'influence du pH de la solution, la concentration initiale en Cadmium, le temps de contact et le rapport solide/liquide sur l'élimination du Cd (II) par différents biosorbants modifiés chimiquement était étudiée. On peut conclure que les ions de cadmium peuvent être éliminés par l'adsorbant 0.6SCA₈₀ (les écorces d'orange modifié avec l'acide citrique 0.6mol/l à 80°C après saponification par les alcalis) effectivement et rapidement.

On obtient une série d'adsorbants par ordre du Cadmium : 0.6SCA₈₀> SOP> CA2> CA1> PA1> PA2> OP. Pour 0.6SCA₈₀ la capacité maximale de rétention du Cadmium était 0.9mol/Kg, la valeur optimale du pH était de 6, la balance de réaction était établie après 120min d'agitation et le rapport solide/liquide optimal était 4.3g/l.

La quantité de désorption du Cadmium est de 94% avec 0.15mol/l d'une solution d'HCl.

La comparaison des différents models d'isothermes révèle que le model d'isotherme de Langmuir correspond mieux aux résultats expérimentaux. La biosorption suit le model cinétique du premier ordre de Lagergren.

1.4/ Travaux réalisés par Sabriye Doyurum et Ali çelik [30] :

Les travaux réalisés par Sabriye Doyurum et Ali çelik, ont permis l'étude de l'élimination des métaux lourds des eaux usées en utilisant la patte d'olive comme adsorbant.

L'effet du temps de contact, le pH, la température et la concentration d'adsorbat sur les performances d'adsorption de la patte d'olive pour les ions de Pb(II) et Cd(II) a été examiné par des essais en batch.

L'adsorption des ions de Pb (II) et Cd (II) a été réalisée pour chaque métal séparément. Après la détermination des conditions optimums, la désorption de ces ions de la surface d'adsorbant a été aussi examinée.

1.5/ Travaux réalisés par Ibrahim Kula et al [10] :

Ibrahim Kula et al, se sont bases dans leur étude sur l'élimination des ions de Cd(II) d'une solution aqueuse par adsorption sur charbon actif préparé à partir des grignons d'olive. Différentes quantités d'activant chimique (ZnCl₂) ainsi que la taille des particules d'adsorbant ont été étudiés pour optimiser la surface spécifique de l'adsorbant

Les expériences d'adsorption ont été étudiées à différents paramètres tel que, la dose de l'adsorbant, la température, le temps d'équilibre et le pH de la solution.

Selon les résultats expérimentaux, le temps d'équilibre, le pH optimum et la dose d'adsorbant obtenus étaient : 60min, pH>6 et 1.0g/50ml, respectivement.

1.6/ Travaux réalisés par N. Rajesh et al [31] :

N. Rajesh et al, ont développé une nouvelle approche pour l'extraction du chrome par phase solide et qui est basée sur l'adsorption de son complexe diphenylcarbazine sur le mélange de montmorillonite activée acide – gel de silice en colonne. L'effet de différents paramètres tel que l'acidité, la stabilité de la colonne, volume d'échantillon, les interactions ioniques...etc. a été étudié en détail.

Le complexe adsorbé est facilement désorbé à l'aide du mélange glycol polyéthylène-acide sulfurique et la concentration du chrome était déterminée par le spectrophotomètre visible. Le chrome est parfaitement séparé des autres ions tels que Nickel, Cuivre, Zinc, Chlore, Sulfate, Nitrate...etc. et la méthode était appliquée avec succès dans l'étude de récupération du chrome des eaux usées en électro platiné.

1.7/ Travaux réalisés par Yasar Nuhoglu et al [32] :

Le but de l'étude réalisée par Yasar Nuhoglu et al est d'évaluer l'adsorption du Ni(II) d'une eau usée synthétique au moyen des déchets de grignon d'olive des huileries.

Les études cinétiques en batch étaient performées dans le but d'étudier les concentrations en adsorbant et adsorbat, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la température.

Le maximum d'adsorption de Ni (II) était obtenu à un pH de 4.0. L'équilibre d'adsorption du Ni (II) à différentes températures était décrit par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Les résultats d'équilibre correspondaient bien aux isothermes de Langmuir et Temkin.

La capacité d'adsorption du grignon d'olive obtenue selon l'isotherme de Langmuir est de 14.80mg/g. Les résultats de l'étude thermodynamique indiquent que la réaction d'adsorption est spontanée ($\Delta G < 0$), légèrement endothermique ($\Delta H > 0$) et irréversible ($\Delta S > 0$).

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et la diffusion intra particulaire étaient utilisés pour décrire les résultats cinétiques.

1.8/ Travaux réalisés par Abdur Rauf Iftikhar et al [33] :

Abdur Rauf Iftikhar et al, ont utilisé le déchet de distillation des pétales de rose pour l'élimination du Cu (II) et Cr (III) des solutions aqueuses.

Les résultats obtenus ont démontré la dépendance de l'adsorption de ces métaux sur le pH, la dose d'adsorbant, la taille des particules d'adsorbant, la concentration initiale en métaux, le temps de contact et la température.

Une dose de 1g/l de la biomasse de déchet de rose a été déterminée à être la dose effective pour le maximum de rétention du Cu (II) et Cr (III). La température optimale d'adsorption et le pH pour Cu (II) et Cr (III) était de 303 ± 1 K et 5 respectivement.

A l'équilibre la quantité maximale adsorbée en mg/g du Cu (II) et Cr (III) était de 55.79 et 67.34 respectivement.

La variation d'énergie libre (ΔG°) pour le processus d'adsorption de Cu(II) et Cr(III) était trouvée -0.829KJ/mol et -1.85KJ/mol respectivement, qui indique la nature spontanée du processus d'adsorption.

Autres paramètres thermodynamiques tel que l'entropie libre (ΔS°) et l'enthalpie libre (ΔH°) et l'énergie d'activation (ΔE) étaient trouvées 0.604J/mol K, -186.95KJ/mol et 68.53KJ/mol respectivement pour le Cu(II) et 0.397J/mol K, -119.79KJ/mol et 114.45KJ/mol respectivement pour le Cr(III)

Un autre but de ce travail était de déterminer le temps de désorption le plus court possible pour les deux métaux en comparaison avec les études ressenties. Un rendement de désorption de 98% de Cu (II) et Cr (III) a été noté en seulement les premières 20min et à une concentration initiale de 10mg/l.

1.9/ Travaux réalisés par A.Teutli Sequeira et al [34] :

A.Teutli Sequeira et al, ont amélioré l'investigation d'un matériau zéolithe mexicain pour l'élimination du Cadmium d'une solution aqueuse.

L'effet du pH et le temps de contact sur le processus d'adsorption étaient examinés.

L'adsorption était constante à un pH allant de 4 à 6. L'équilibre d'adsorption était atteint dans 48h de contact et la cinétique d'adsorption par la zéolite était rapide dans les premières 5h du temps de réaction.

Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le model du pseudo – second ordre. Les essais d'adsorption en batch réalisés à une température ambiante (25°C) indiquent que le phénomène d'adsorption suit les models d'isothermes de Langmuir et Freundlich. Ces résultats indiquent une chemisorption du Cadmium sur un matériau hétérogène.

1.10/ Travaux réalisés par Xue Song Wang et al [35] :

Dans ce travail Xue Song Wang et al, ont étudié l'adsorption du Cu (II) sur cinq biosorbants naturels locaux (*Laminaria japonica*, *p. Yezoensis Ueda*, le son de riz, le son de blé et la coque de noix) dépendant de certains paramètres tel que le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration d'adsorbant et la température de réaction. L'élimination de Cu (II) dépendant du pH pour plusieurs adsorbants investis.

Pour *p. Yezoensis Ueda*, le son de riz, le son de blé et la coque de noix, les essais d'équilibre en batch étaient corrélés aux isothermes de Langmuir et Freundlich et la capacité d'adsorption de Langmuir était donnée : 5.04, 10.41, 6.85 et 3.52mg/g à une température de 20°C respectivement. Pour *Laminaria japonica*, les essais d'équilibre obéissaient à l'équation de Hill-der Boer pour les ranges de concentration initiale de 0 – 200mg/l examinée mais seulement aux équations de Langmuir et Freundlich pour des concentrations initiales moins de 120mg/l à des températures variées.

Les paramètres thermodynamiques apparents étaient calculés pour chacun des cinq adsorbants ($\Delta H = 9.25 - 40.41 \text{KJ/mol}$, $\Delta G = -17.60 \text{ à } -24.16 \text{KJ/mol}$ et $\Delta S = 85.81 - 228 \text{J/mol K}$).

Les valeurs numériques obtenues indiquent que l'adsorption du Cu (II) est spontanée, emmené par l'entropie et un processus endothermique.

Les essais cinétiques en batch étaient corrélés aux models du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre et les résultats coïncidaient mieux avec l'équation du pseudo-second ordre. (La constante cinétique du pseudo-second ordre, $k_{2,e} = 0.1059 - 0.9453 \text{g/ (mg min)}$; le coefficient de corrélation, $r = 0.9816 - 0.9993$).

1.11/ Travaux réalisés par Rifaqat Ali Khan Rao et al [36] :

L'habilité du gâteau de l'huile de Neem (GHN) à éliminer les ions de Cu (II) et Cd (II) d'une solution aqueuse a été investis par Rifaqat Ali Khan Rao et al.

L'influence du pH, la dose d'adsorbant, la concentration, la température et le temps de contact sur la sorption du Cu(II) et Cd(II) sur la GHN était étudié par un processus en batch et les résultats obtenus étaient comme suit :

1.12/ Travaux réalisés par Qingzhu Li et al [37] :

Dans cette étude Qingzhu Li et al, ont utilise les drèches modifiés avec une solution de NaCl 1M comme adsorbant pour l'adsorption du Pb(II) des solutions aqueuses.

La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption du Pb(II) sur les drèches ont été étudié.

Les résultats d'équilibre correspondaient aux modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R). La cinétique d'adsorption du Pb (II) suit le modèle du pseudo-second ordre. En utilisant la constante cinétique du modèle pseudo-second ordre l'énergie d'activation de l'adsorption (E_a) était trouvée 12.33KJ/mol selon l'équation d'Arrhenius. Plusieurs paramètres thermodynamiques étaient aussi calculés tel que ΔG_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads} . Les résultats thermodynamiques indiquent que l'adsorption est spontanée et endothermique. Dans ce cas là on peut conclure que la drèche modifiée entant qu'un effectif adsorbant a un potentiel d'élimination du Pb (II) des solutions aqueuses.

1.13/ Travaux réalisés par I. Ayhan Sengil et al [38] :

Une étude sur la biosorption du Cu (II) d'une solution aqueuse par le volonia tanin de raisin a été réalisée par I. Ayhan Sengil et al en fonction de la taille des particules, le pH initial, le temps de contact et la concentration initiale en ions métalliques.

Le but de cette étude était de comprendre la mécanisme qui régit l'élimination du Cuivre et trouver les isothermes d'équilibre ainsi que le modèle cinétique adéquat pour l'élimination du Cuivre en réacteurs en batch.

Les résultats d'isothermes expérimentales été exploités par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin et l'isotherme de Langmuir était le plus performant.

Les résultats expérimentaux étaient exploités utilisant quatre modèles cinétiques d'adsorption, les équations du pseudo-premier et second ordre, Elovich et l'équation du modèle de diffusion intraparticulaire à fin de déterminer l'équation la plus performante pour la biosorption du Cuivre sur le volonia tanin de raisin.

Les résultats indiquent que l'équation du pseudo-second ordre fournit de meilleures corrélations pour le processus de biosorption alors que l'équation d'Elovich correspond bien aux valeurs expérimentales.

1.14/ Travaux réalisés par Zubeyde Baysal et al [39] :

Zubeyde Baysal et al, ont étudié la biosorption du Pb (II) des solutions aqueuses en système en batch en utilisant *Candida albicans*. Les conditions optimum de biosorption étaient déterminées en étudiant la concentration initiale en ions, le temps de contact, la température, la dose du biosorbants et le pH.

La quantité d'ions métalliques éliminés augmente avec l'augmentation du temps de contact, la concentration initiale des ions métalliques et la température.

Le temps d'équilibre d'adsorption était obtenu dans 30min.

Les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et les constantes d'isotherme étaient aussi évaluées.

La capacité maximale d'adsorption du Pb(II) sur *C. Albicans* était déterminée, 828.5 ± 1.05 , 831.26 ± 1.3 et 833.33 ± 1.12 mg/g à différentes températures (25, 35 et 45°C) respectivement. La biosorption suit l'équation cinétique du pseudo-second ordre à différentes concentrations initiales de Pb (II) et différentes températures.

L'énergie d'activation d'adsorption (E_a) était estimée à 59.04KJ/mol à partir de l'équation d'Arrhenius. En utilisant les constantes d'équilibre obtenues à différentes températures, les propriétés thermodynamiques de l'adsorption étaient déterminées (ΔG° , ΔH° , ΔS°). Les résultats indiquent que la biosorption du Pb (II) est endothermique et spontanée. Le pH optimum pour Pb (II) était de 5.0.

Chapitre III

Généralité sur les adsorbants

Généralité sur les adsorbants

I - Généralité sur les grignons d'olives

Partie A : les olives

1/ Définition : [40]

L'olive est le fruit de l'olivier. L'olivier est un arbre au tronc tortueux et noueux qui s'adapte aux sols pentus et caillouteux.

Il produit chaque année dès l'âge de quatre (04) ans.

Il peut atteindre 10 mètres de hauteur et devenir plusieurs fois centenaire.

La récolte des olives débute fin septembre pour les variétés précoces. Il existe de nombreuses variétés : olives noires et vertes, ne sont pas nécessairement de variétés différentes mais correspondant à différents stades de maturité du fruit. L'olive verte au départ devient violette puis noire à sa maturité, plus elle est mûre plus elle est gorgée d'huile.

2/ Historique :

La culture de l'olivier est très ancienne. Son histoire se confond avec celle du bassin méditerranéen et les premières traces d'oliviers remontent à 6000 avant J.C en Palestine, en Syrie et en Phénicie. [41]

Cette culture a connu ensuite un fort développement en Grèce puis une extension dans tout le bassin méditerranéen grâce aux romains qui développèrent la culture de l'olivier et le commerce de l'huile [42]

3/ Propriétés nutritionnelles : [43]

L'olivier présente une très forte teneur en calcium et en vitamine « A ». Par contre, l'huile d'olive est un stimulant hépatique. Elle est conseillée pour les digestions difficiles

4/ Composition chimique : [44]

Afin de comprendre plus facilement les variations de composition chimique des différents types de grignons il peut être utile de rappeler (tableau 1) la composition chimique des différents composants de l'olive

Tableau III – 1 : Composition chimique des composants de l'olive mûre

Constitution Partie	Matière azotée totale	Matière grasse	Cellulose brute	Matière minérale	Extractif non azoté
Epicarpe	9.8	3.4	2.4	1.6	82.8
Mésocarpe	9.6	51.8	12.0	2.3	24.2
Endocarpe (noyau et amande)	1.2	0.8	74.0	1.2	22.7

Il est clair que la partie la plus riche en huile est le mésocarpe (ou pulpe) et celle plus riche en cellulose brute, l'endocarpe (ou noyau).

Partie B : Les grignons d'olives

1/ Les principaux sous produits :

1/1- Définitions : [44]

Il est important de définir les différents sous produits de l'olive car il existe une certaine confusion dans les publications qui ne permet pas toujours d'identifier clairement de quel sous-produit il s'agit. L'on distinguera donc :

A / Le grignon d'olive :

C'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.

B / Le grignon épuisé :

C'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.

C / Le grignon partiellement dénoyauté :

Résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation.

- Il est dit « gras » si son huile n'est pas extraite par solvant.
- Il est dit « dégraissé » ou « épuisé » si son huile est extraite par solvant.

D / La pulpe d'olive :

C'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été séparé de la pulpe préalablement à l'extraction de l'huile.

Elle est riche en eau (60%) et de conservation très difficile.

E / Les margines :

C'est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile par centrifugation ou sédimentation après le pressage

F / Les feuilles collectées à l'huilière :

Ce ne sont pas les résidus de la taille mais des feuilles obtenues après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilière. Leur quantité est estimée en Grèce à environ 5% du poids des olives.

1/ 2- Estimation des quantités de sous produits obtenus :

Ces quantités peuvent varier selon la période de fabrication. Les valeurs estimées moyennes sont résumées dans le tableau 2. en adoptant la valeur moyenne de 35% pour le pourcentage de grignon brut par rapport aux olives traitées on peut estimer la production mondiale de grignon brut à environ 2.900.000 tonnes.

Tableau III – 2 : Mode d'obtention des différents types de grignons et composition physique

procédé	quantité	Sous-produits	Composition physique %	
Pressage	100Kg	Olive	Eau : 48.6	
			Huile : 27	
			Noyaux secs : 14.1	
			Amandons : 1.3	
			Mésocarpes+épicarpe : 9	
Extraction par solvant	33Kg (1) (33%)	Grignon brut	Eau : 24.3	
			Huile : 9.1	
			Noyaux secs : 42.4	
			Amandons : 3	
			Mésocarpes+épicarpe : 21.2	
Tamisage- ventilation	16.7 Kg (2)	Grignon tamisé	Eau : 37.7	
			Huile : 16.8	
			Noyaux secs : -	
			Amandons : 5.6	
			Mésocarpes+épicarpe : 39.9	
	7.41 (3) (44%)	Grignon épuisé	tamisé	Eau : 4.5
				Huile : 4.2
				Noyaux secs : -
				Amandons : 11.1
				Mésocarpes+épicarpe : 80.2

(1) une partie du mésocarpe et de l'épicarpe sont perdus dans les margines.

(2) il ya environ 5% de pertes au tarage sous forme de poussière.

(3) A la sortie de l'extraction, le grignon contient environ 17% d'eau et est déshydraté de nouveau.

NB : lorsque les grignons bruts sont épuisés sans être dénoyautés les grignons épuisés représentent alors environ 77% des grignons bruts et ont la composition suivante :

- eau : 15% -huile : 4% -coques : 55% -pulpe : 26%

2/ Les grignons d'olives :

2/1- Caractéristiques physiques : [44]

Les grignons bruts renferment la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, environ 25% d'eau et encore une certaine quantité d'huile qui favorisent leur altération rapide.

Les grignons épuisés diffèrent essentiellement par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus de l'extraction.

Les grignons épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés.

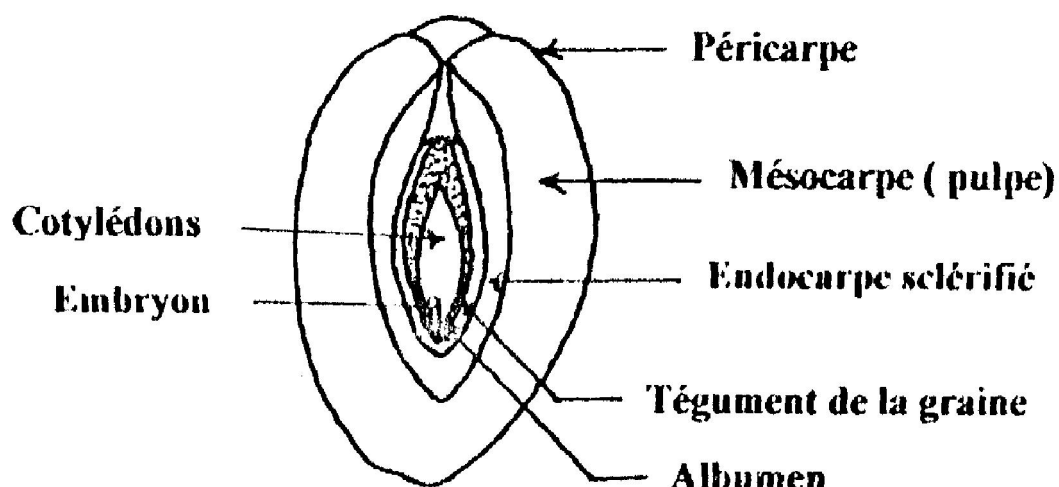


Figure III – 1 : Coupe schématique du fruit de l'olivier [45]

2/2- Caractéristiques chimiques : [44]

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matière azotée et riches en cellulose brute.

Ils restent relativement riches en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs.

Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute (tableau 3).

La pulpe du fait de la séparation totale du noyau avant pression ; ont la valeur la plus faible en cellulose brute.

Tableau III – 3: Composition chimique des différents types de grignon

type	Matières sèches	% de matière sèche			
		Matières minérales	Matières Azotées totales	Cellulose brute	Matières grasses
Grignon brut	75 – 80	3 – 5	5 – 10	35 – 50	8 – 15
Gr. Gras partiellement dénoyauté	80 – 95	6 – 7	9 – 12	20 – 30	15 – 30
Gr. Epuisé	85 – 90	7 – 10	8 – 10	35 – 40	4 – 6
Gr. Epuisé partiellement dénoyauté	85 – 90	6 – 8	9 – 14	15 – 35	4 – 6
Pulpe grasse	35 – 40	5 – 8	9 – 13	16 – 25	26 – 33

Les valeurs indiquées ci – dessus sont très variables principalement pour les grignons bruts et les grignons gras partiellement dénoyautés et ne peuvent être considérés que comme indicatives.

Il est à noter que ces différents grignons proviennent d'olives d'origines variées et ont subi des traitements différents ce qui explique l'hétérogénéité de certains résultats.

A / La cellulose brute :

Comme mentionné ci – dessus, le taux de cellulose brute est élevé pour les grignons non dénoyautés. Le dénoyautage partiel réduit considérablement cette teneur mais même la pulpe pure contient autour de 20% de cellulose brute.

B / Les matières azotées totales :

Leurs teneurs varient selon le type de grignon (tableau3) mais reste relativement modeste. L'azote protidique constitue plus de 95% de l'azote total et sa solubilité est particulièrement faible. (1.5% de l'azote total selon Zelter. 1968, 3% selon Nefzaoui. 1983). D'ailleurs une grande partie des protéines (80 à 90%) est liée à la fraction lignocellulosique.

C / Les lipides :

La matière grasse des grignons est très riche en acide gras en C₁₆ et C₁₈ insaturés qui constituent 96% du total des acides gras.

Les grignons sont très vulnérables à l'oxygène atmosphérique responsable en grande partie de l'altération des propriétés organoleptiques.

D / Les lignines : [46]

La lignine est l'une des matières qui n'appartient pas aux éléments cellulosiques de la cellulose brute, est un dérivé aromatique polymérisé qui constitue la majeure partie de la fraction ligneuse des végétaux, provenant de la copolymérisation de trois alcools spécifiques.

Les grignons d'olives sont particulièrement riches en lignine et pauvres en contenu cellulosique.

E / Matières minérales (cendres) : [47]

Les grignons, en plus des matières grasses, azotées, pariétales, comprennent aussi des matières minérales dites cendres brutes qui sont normalement faibles (3 à 5%). Les teneurs élevées qu'on peut rencontrer sont dues à l'absence de lavage.

2/3- Conditions de conservation des grignons : [44]

Le problème principal qui se pose pour la conservation des grignons bruts est leur teneur relativement élevée en eau et la présence d'une quantité encore importante de matière grasse.

Il est estimé que les grignons bruts obtenus par centrifugation, plus humides, se détériorent après 4 – 5 jours, les grignons obtenus par pression après environ 15 jours, ces mêmes grignons déshydratés ne se conservaient guère plus de 45 jours.

Par contre les grignons épuisés qui ont de plus été déshydratés au cours de l'extraction pourraient se conserver plus d'un an.

La déshydratation est actuellement un procédé coûteux compte tenu du coût élevé de l'énergie nécessaire. De plus, dans le cas des grignons bruts encore riches en matière grasse, son efficacité comme mode de conservation semble très limité.

Les quelques essais effectués à petite échelle de conservation par ensilage laissent prévoir une possibilité de conservation plus simple, plus économique et plus efficace en utilisant la méthode

des silos – taupinières qui permet de stoker des quantités très variables de quelques tonnes à plusieurs centaines de tonnes.

2/4- Perspectives d'utilisation des grignons d'olives :

La valorisation des sous produits de l'olivier constitue bien une source potentielle de revenus complémentaires. Elle permet de résoudre en grande partie les problèmes posés par les effluents qui ont un pouvoir polluant très élevé.

A / Cas de l'utilisation des grignons d'olive dans l'alimentation des animaux :

Les grignons d'olives, sous leurs différentes formes sont utilisés traditionnellement dans la plupart des pays producteurs.

Les grignons bruts sont utilisés en Tunisie en mélange à du son ou même du cactus pour alimenter les dromadaires sur une bonne partie de l'année ou les ovins pendant les périodes difficiles mais très peu d'essais ont été effectués avec ce type de grignons.

Pour ce qui est de grignons gras partiellement dénoyautés, des grignons partiellement dénoyautés épuisés et des grignons partiellement dénoyautés épuisés traités aux alcalis, des expériences sur ovins et bovins ont révélés des améliorations significatives en terme de :

- gains de poids.
- Meilleur ingestion et meilleure croissance.
- Bonne qualité de carcasse.
- Effet positif sur la teneur de matière grasse du lait de vaches.
- Amélioration de l'indice de consommation.

B / Le grignon comme charbon actif : [48]

La fabrication du charbon actif de grignon d'olive a été faite en 1992 à EL TEJAR dans une station pilote en phase de validation selon les normes européennes.

Le charbon actif est utilisé dans tous les secteurs de l'industrie pour de nombreux procédés de filtration et d'adsorption des molécules organiques (épuration des eaux, décoloration, raffinage des produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques... etc.)

II - Généralité sur les noyaux de dattes :

Partie A : La datte

1/ Définition de la datte :

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie, généralement de forme allongée, oblongue ou arrondie. Elle est composée d'un noyau, ayant une consistance dure, entourée de chaire.

La partie comestible de la datte, dite chaire ou pulpe, est constituée de [49] :

- un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau.
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.
- Un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau.

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 8cm de longueur et d'un poids de 2 à 8g selon les variétés.

Leur couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambre, rouges, brunes plus ou moins foncées [50].



Figure III – 2 Le fruit de datte et le noyau.

2/ Les variétés de dattes :

Elles sont très nombreuses, seulement quelques unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par leur saveur, consistance, forme, couleur, poids et dimensions [51]

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes [52] les principales variétés cultivées sont :

2/1- La Deglet – Nour : variété commerciale par excellence. C'est une datte demi- molle, considéré comme étant la meilleure variété de la datte du fait de son aspect. Son onctuosité et sa saveur. A maturité, la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse [53]

2/2- Les variétés communes : ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet – Nour. Les plus répondues sont : Ghars, Degla – Beida et Mech – Degla. [53]

Les variétés de dattes dominantes en Algérie sont : Degla – Beida, Mech – Degla et Deglet – Nour.

3/Classification des dattes :

D'après (Espiard, E., 2002), [49] la consistance de la datte est variable. Selon cette caractéristique, les dattes sont réparties en trois catégories :

3/1- Dattes molles : Ahmar (Mauritanie), Kashram et Miskani (Egypte et Arabie- Saoudite).

3/2- Dattes demi- molles : Deglet – Nour (Tunisie, Algérie), Mehjoul (Mauritanie), Sifri et Zahidi (Arabie- Saoudite).

3/3- Dattes sèches de consistance dure : Degla – Beida et Mech – Degla (Tunisie et Algérie), Amersi (Mauritanie).

4/ Production des dattes :**4/1- En Algérie :**

La production réalisée dans la campagne agricole (2000/2001) est de 4.18 millions de quintaux [9]

Tableau III – 4 : Production des dattes en Algérie de la campagne agricole (2000/2001) en quintaux

willaya	Deglet - Nour	Ghars et analogues (dattes molles)	Degla – Beida et analogues (dattes sèches)	total
Adrar	0	0	572.000	572.000
Laghouat	350	1990	2070	4410
Batna	210	1430	4870	6510
Biskra	769.620	134.760	292.280	1196.660
Bechar	0	0	94890	94890
Tamanrasset	0	0	47930	47930
Tébessa	4620	4000	1740	10360
Djelfa	250	100	50	400
M'sila	0	0	2500	2500
Ouargla	434.110	207.760	66.740	708610
El – Bayadh	0	8750	0	8750
Illizi	90	620	8000	8710
Tindouf	0	500	0	500
El- Oued	895.450	234.920	105.820	1236190
Khenchela	1610	4880	1480	7970
Nâama	0	1690	190	1880
Ghardaïa	106.000	38.600	131.400	276.000
Total	2.212.310	640.000	1.331.960	4.184.270

D'après le tableau III – 4, près de 88.14% de la production nationale de dattes est réalisée par les deux willayas suivantes : El – Oued (29.54%) et Biskra (28.6%).

La variété Deglet – Nour, occupe la première place et présente 52.87% de la production totale des dattes.

4/2- Dans le monde :

Les principaux pays producteurs de dattes sont : l’Egypte, l’Irak, l’Iran, l’Arabie- Saoudite, l’Emirats Arabes Unis, le Pakistan, l’Algérie et le Soudan. La production mondiale de dattes réalisée en 2004 est de 5.85 million de tonnes [44]

Tableau III – 5 : Production de dattes par pays, en 2004.

Pays	Production, en tonnes
Egypte	1100000
Iran	880000
Arabie – Saoudite	830000
Emirats Arabes Unis	760000
Pakistan	650000
Algérie	450000
Soudan	330000
Oman	238611
Libye	140000
Tunisie	110000
Maroc	54000
Yémen	33000
Mauritanie	24000
Tchad	18000
U.S.A	18000
Bahreïn	17000
Qatar	16500

Du point de vue quantitatif, la production Algérienne représente 7% de la production mondiale, mais du point de vue qualitatif elle occupe le premier rang grâce à la variété Deglet – Nour, la plus appréciée mondialement.

5 / Composition biochimique de la datte :**5/1- Composition biochimique de la partie comestible « pulpe » :****A / Constituants majeurs :**

**** l’eau :**

La teneur en eau est en fonction des variétés, du stade de maturation et du climat. Elle varie entre 8 et 30% du poids de la chaire fraîche avec une moyenne d’environ 19% [53]

**** les sucres :**

Les sucres sont les constituants prédominants de la datte. L’analyse des sucres de la datte a révélée essentiellement la présence de trois types de sucres : le saccharose, le glucose et le fructose. [54, 55]. Ceci n’exclut pas la présence d’autres sucres en faible proportion tels que : le galactose, le xylose et le sorbitol

La teneur en sucres totaux est très variable, elle dépend de la variété et du climat. Elle varie entre 60 et 80% du poids de la pulpe fraîche [56, 57]

****les fibres :**

La datte est riche en fibres, elle en apporte 8.1 à 12.7% du poids sec [58]. Selon (**Benchabane A., 1996.**) [59] les constituants pariétaux de la datte sont : la pectine, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

B / Constituants mineurs :**** les protéines :**

Les dattes sont caractérisées par une faible teneur en protéine. Elle varie entre 0.38 et 2.5% du poids sec Malgré cette faible teneur, les protéines de la datte sont équilibrées qualitativement [60]

**** les lipides :**

La datte renferme une faible quantité de lipides. Leur taux varie entre 0.43 et 1.9% du poids frais [56]. Cette quantité est en fonction de la variété et du stade de maturation. Selon (**Yahiaoui, 1998**), [60] la teneur en lipides passe de 1.25% au stade Hababouk à 6.33% au stade Kimiri. Cette teneur diminue progressivement au stade Routab pour atteindre une valeur de 1.97% de matière sèche au stade Tamar.

**** les éléments minéraux :**

L'étude de 58 variétés de dattes cultivées dans la région des Zibans faite par (**Acourene et al, 2001**), [61] montre que le taux de cendre est compris entre 1.10 et 3.69% du poids sec. La datte est l'un des fruits les plus riches en éléments minéraux essentiellement le Potassium, le Magnésium, le Phosphore et le Calcium.

**** les vitamines :**

En général, la datte ne constitue pas une source importante de vitamines notamment liposolubles. La fraction vitaminique se caractérise par des teneurs appréciables à presque toutes les cellules vivantes où elles jouent un rôle primordial [62].

**** les compositions phénoliques :**

La datte renferme des substrats dits composés phénoliques. Leurs teneurs varient selon les variétés et les régions de cultures. L'analyse qualitative des composés poly phénoliques de la datte a révélé la présence des acides cinnamiques, des flavones, des flavavones et des flavonols [63].

5/2- Composition biochimique de la partie non comestible « noyau » : (voir partie B)**Partie B : Les noyaux de dattes****1/ Introduction :**

Le noyau représente environ 10% de la datte entière. Il a longtemps été utilisé comme aliment de bétails des dromadaires et chameaux dans les déserts.

La connaissance approfondie de sa composition lui ouvra d'autres perspectives industrielles notamment en cosmétique, en alimentation, en médecine et dans la production de charbon actif.

2/ Présentation du noyau :

Le noyau de forme allongée est de grosseur variable. En poids, il représente 7 à 30% de celui de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et carné, protégé par une enveloppe cellulosique de couleur brune. l'amande ou albumen contient une cellulose dite cylase [49]. Leurs dimensions sont très variables selon les variétés, elles sont en général de 2.5cm de longueur et de 0.9cm de largeur. (Fig III -3)

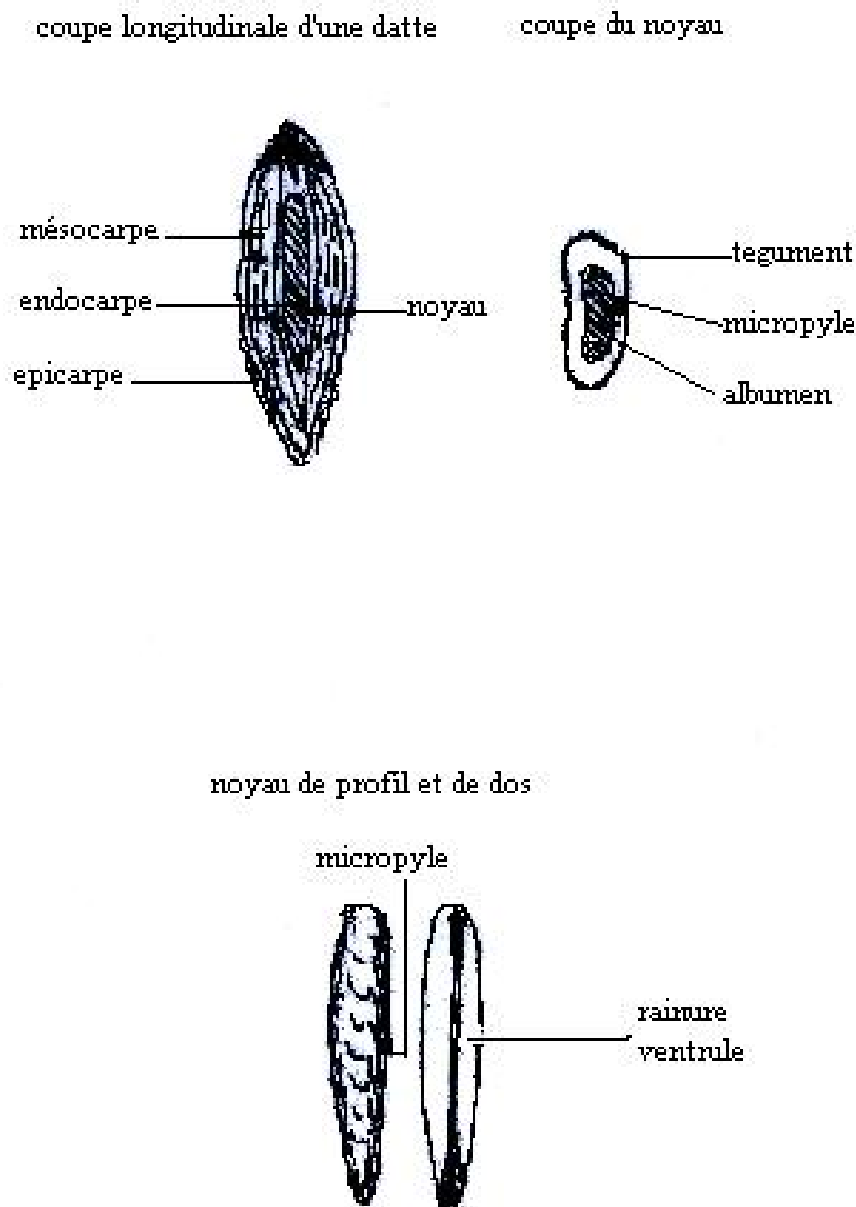


Figure III – 3 : Datte et noyau du palmier dattier [51]

3/ Composition biochimique du noyau de datte :

Plusieurs auteurs ont étudié la composition chimique des noyaux de dattes [64, 65, 66]

Tableau III – 6 : Composition biochimique des noyaux de dattes.

Constituants	Munier, 1973	Besbes et al, 2004
Eau	6.46	8.6 – 9.4
Glucides	62.51	81 – 83.1
Protides	5.22	5.17 – 5.56
Lipides	8.49	10.19 – 12.67
Cellulose	16.20	–
Cendre	1.12	1.12 – 1.15

Selon Djerbi (1994),[50] les noyaux constituent un sous produit intéressant. En effet, de ces derniers, il est possible d'obtenir une farine dont la valeur fourragère est équivalente à celle de l'orge.

Selon Hamada J.S. et al (2002) [64] le noyau de datte contient jusqu'à 13.2% de matière grasse. Cette dernière contient 14 types d'acides gras alors que seulement 8 sont présents dans la pulpe à des teneurs très faibles [67]

4/ Composition en éléments minéraux : [68]

L'analyse des éléments minéraux, montre que le Potassium est le plus abondant dans le noyau de dattes suivi par le Phosphore, le Magnésium puis le Calcium et enfin le Sodium. Alors que parmi les micro – éléments, le Fer a la teneur la plus élevée (tableau III – 7).

Tableau III – 7 : Composition en éléments minéraux des noyaux de dattes

Valeurs	Mg/100g de matière sèche
Eléments	
Potassium	230 – 290
Magnésium	50 – 60
Calcium	30 – 40
Phosphore	60 – 70
Sodium	10 – 11
fer	2 – 2.5

Source : (Besbes et al, 2004)

La composition chimique du noyau de datte indique que les sous – produits présentent un intérêt certain.

Chapitre IV
Préparation et caractérisation des matériaux
adsorbants d'origine naturelle
(Synthèse bibliographique)

1/ Préparation et caractérisation des matériaux adsorbants d'origine naturelle :

Plusieurs travaux et études ont été réalisés dans ce domaine.

1.1/ Travaux réalisés par Badie S. Girgis et al [69] :

Badie S. Girgis et al, ont étudié les noyaux de dates en tant que précurseur pour la production de charbon actif poreux par voie chimique à l'aide d'une solution d'acide phosphorique. Le matériau a été imprégné par le H_3PO_4 à différentes concentrations (30-70%) suivit de pyrolyse à 300, 500 ou 700°C.

La caractérisation de la texture du produit a été réalisée par adsorption de N_2 à 77K ainsi que l'indice d'Iode, de phénol et de bleu de méthylène. Le H_3PO_4 n'avait pas d'effet sur le charbon obtenu à 300°C qui avait une porosité très faible avec une forte capacité de rétention des molécules polluantes de la solution. Cela était lié à la contribution des bondes chimiques insaturées initiées dans le matériel décomposé partiellement. L'effet d'acide à 700°C était élevé.

Les charbons obtenus à 500 et 700°C étaient d'excellents adsorbants. Ils étaient microporeux avec une contribution de la méso porosité.

La concentration optimale d'activant pour obtenir un meilleur charbon adsorbant, varie entre 50 et 60% qui correspond à un rapport massique précurseur/acide de 1.20-1.44. Un excès d'acide conduit à une formation d'une couche solide protectrice qui réduit l'activation du matériau.

Les noyaux de dattes imprégnés par l' H_3PO_4 indiquent un effet de décomposition élevé changé à de températures élevées en comparant avec le déchet à l'état natif.

L'acide phosphorique est suggéré produire des modifications chimiques et physiques sur la structure botanique par pénétration, enflamment des particules, dissolution partielle de la biomasse, rupture de liaisons et la réformation de nouvelles structures polymériques résistantes à la décomposition thermique. En plus les noyaux de dattes sont proposés à être composés d'une faible porosité et une structure cellulosique compacte qui nécessite une concentration élevée en acide et température pour atteindre un effet optimum qui est obtenu normalement à de faibles températures pour d'autres matériaux d'origine botanique.

1.2/ Travaux réalisés par J.F.Blais et al [70] :

J.F.Blais et al, ont cherché à comparer l'efficacité de divers adsorbants naturels pour la récupération du Plomb extrait par lessivage basique de chaux usée d'incinérateur de déchets municipaux. Les tests d'adsorption effectués en fioles agitées ont permis d'obtenir les résultats suivants :

• Comparaison des adsorbants non traités :

L'adsorption du Plomb à partir d'un lixiviat basique de chaux usées ($pH_i = 13.35$ et $[Pb]_i = 108\text{mg/l}$) en présence de 20g/l des différents adsorbants non traités après seulement 1h indique que les concentrations en Plomb sont très faibles dans le cas des solutions contenant les écorces de pin gris (2.97mgPb/l), les écorces de cèdre (0.98mgPb/l) et les écailles de cacao (2.24mgPb/l).

La tourbe de sphaigne et les écailles d'arachides se sont avérées moins efficaces avec les concentrations en Plomb en solution après 1h de respectivement 12.2 et 33.1mgPb/l.

Une précipitation du Plomb a été mesurée dans les fioles contrôles lors de la première heure avec une concentration de Plomb soluble de 92.4mgPb/l. Après 24h, la concentration du Plomb en solution n'était que 33.4mgPb/l, soit un rendement de précipitation de 69.0% qui est

toute fois plus faible que ceux mesurés en présence des écorces de pin gris (98.1%) et de cèdre (99.2%), des écailles de cacao (99.2%) et de la tourbe de sphaigne (96.5%). Pour les écailles d'arachide, le rendement était plus faible (83.8%).

Une baisse notable du pH du lixiviat a été constatée lors de l'utilisation de tous les adsorbants avec un pH final se situant entre 7.1 et 7.4. La cinétique de la chute du pH est très variable selon l'adsorbant. Ainsi une réduction brusque du pH a été notée dans le cas des fioles contrôles sans adsorbants ($pH_f = 9.45$) ce qui pourrait être attribué à la précipitation du Plomb sous forme d'hydroxyde. Dans le cas de l'utilisation des adsorbants, la chute de pH pourrait aussi être causée par le phénomène d'échange d'ions entre le Plomb et les protons H^+ .

En plus de l'échange avec les protons, le plomb peut aussi s'échanger avec d'autres métaux tels que Ca, Mg et K, présents naturellement sur les adsorbants.

En ce qui concerne la nature des groupements fonctionnels impliqués dans les processus d'échange ionique, il est reconnu que les métaux peuvent se fixer sur les groupements carboxyles, hydroxyles, sulfates, phosphates et amines présents dans les matériaux celluloses.

- **Comparaison des adsorbants traités par l'acide :**

Dans les mêmes conditions que précédemment ($pH_i = 13.35$, $[Pb]_i = 108\text{mg/l}$ et 20g d'adsorbants /l) différents sorbants ayant subi un traitement à l'acide sulfurique 0.75M ont été étudiés.

Un enlèvement très rapide du Plomb a été mesuré. Ainsi après 1h les concentrations de Plomb en solution sont très faibles ($< 1.5\text{mgPb/l}$) pour tous les adsorbants à l'exception des écailles d'arachides (9.1mgPb/l).

Après 24h les rendements d'enlèvement du Plomb sont excellents pour les écorces de pin gris (99.3%) et de cèdre (98.3%), des écailles de cacao (100%) et de la tourbe de sphaigne (98.3%). Un rendement plus faible était obtenu pour les écailles d'arachides (91.5%).

Le traitement acide ne présente toute fois pas un grand intérêt pour une application à grande échelle considérant que des rendements comparables ont été obtenus, même après seulement 1h pour les écorces de pin gris, les écorces de cèdre et les écailles e cacao n'ayant subi aucun traitement.

La variation du pH au cours du temps lors des tests d'adsorption avec les adsorbants traités à l'acide est similaire aux essais obtenus avec les adsorbants non traités.

1.3/ Travaux réalisés par Fawzi Banat et al [13] :

Fawzi Banat et al, ont fait l'étude des cinétiques et isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) sur un déchet solide agricole qui est le noyau de dates activé thermiquement (NDA) et à l'état natif (NDN).

L'effet de la température d'activation, température de solution, pH de solution, la taille des particules de l'adsorbant et la salinité de la solution sur l'élimination de BM a été étudié.

1.4/ Travaux réalisés par M. Molina .Sabio et al [71] :

M. Molina .Sabio et al, ont utilise des matériaux lingocellulosiques comme les grignons d'olive et les noyaux de pêches comme précurseur de charbon actif granulaire traité chimiquement par l'acide phosphorique, le $ZnCl_2$ et le KOH. Cependant, ces trois réactifs chimiques produisent un large développement de microporosité.

Il y a un degré d'activation spécifique pour chaque produit et qui permet de développer un volume maximal de micropores sans une appréciable contribution de mésoporosité.

Ces valeurs sont : $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour KOH, $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour ZnCl_2 et $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour H_3PO_4 . il y a une faible augmentation en porosité à des degrés élevés et la distribution de la taille des pores devient plus hétérogène. La différence entre l'effet des produits apparaît plus clairement. KOH produit uniquement une microporosité élevée à plus de micropores hétérogènes alors que le ZnCl_2 développe plus de micropores et moins de mésopores et H_3PO_4 aussi développe de larges mésopores et macropores uniformes.

Ces résultats sont expliqués par la différence en mode d'activation pour chaque réactif.

Des disques monolithiques de charbon activé avec le ZnCl_2 et H_3PO_4 ont été préparés par une simple conformation du précurseur imprégné avant le traitement thermique.

Le volume occupé par le squelette du carbone est similaire dans tous les disques, ce qui est fonction de température atteinte en traitement thermique.

Le volume des vides et les macropores est aussi négligeable à cause de la déformation des particules imprégnées durant l'étape de conformation. Lors de l'augmentation du volume des micropores avec la teneur des produits chimiques les meilleures conditions étaient sélectionnées pour préparer des disques par combinaison d'un volume élevé en mésopores (qui sont adéquats pour l'adsorption du méthane) avec une très faible contribution des mésopores. La meilleure valeur atteinte était de 131 V/V .

D'un autre côté il a été montré que la microporosité et la quantité de méthane adsorbée sont reliés mais la corrélation n'est pas parfaite à cause de la distribution de la taille des micropores qui affecte aussi la rétention.

Pour un très grand nombre de charbons, le volume des micropores était divisé en deux gammes : étroite et large et la densité expérimentale du méthane adsorbé dans chaque rang était calculée. La densité augmente rapidement en micropores étroits avec l'augmentation de la pression devenant stable aux alentours de 2.5 Mpa à 0.25 g/cm^3 . La densité est plus faible en micropores larges mais aussi elle augmente avec la pression à environ 0.09 g/cm^3 quand la pression est de 3.4 Mpa .

1.5/ Travaux réalisés par GHARIB Houcine et al [72] :

GHARIB Houcine et al, ont valorisé un sous produit de l'industrie d'extraction de l'huile en Tunisie qui est le grignon d'olive en le transformant en charbon actif par une voie thermochimique, utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation. Cette étude est menée dans un réacteur à lit fixe à une échelle de laboratoire. Ils ont analysé l'influence des principaux paramètres opératoires : taux de concentration de la solution d'imprégnation de H_3PO_4 , la durée d'imprégnation, la température d'activation et le temps de séjours dans le réacteur. Ils ont localisé les conditions opératoires conduisant aux meilleures caractéristiques du charbon actif granulaire. La sorptiométrie à l'azote à 77K , l'indice d'iode et l'indice du phénol sont les techniques utilisées pour caractériser la texture interne du solide.

1.6/ Travaux réalisés par M. L. Martinez et al [73] :

M. L. Martinez et al, ont préparé et caractérisé un charbon actif à partir de deux matériaux abondants produits en Argentine. Le charbon actif était préparé à partir des grignons d'olives (GO) et les coquilles de noix (CN) par un traitement avec 50 et 75% de KOH. Les deux types de charbon actif obtenus étaient évalués par l'adsorption d'Iode. La caractérisation de la surface des charbons était performée par la microscopie à balayage électronique (MEB). Les résultats étaient comme suit :

La plus grande partie de la masse perdue du matériau était due à la carbonisation.

La quantité de KOH (50 et 75%) utilisée affecte le rendement du carbone. Pour le GO et le CN, le rendement maximal était obtenu pour une concentration en KOH de 75%. Une

augmentation de 25% de concentration de KOH cause une augmentation du rendement de charbons de 120% pour la CN et 55.2% pour le GO.

La capacité d'adsorption d'Iode était affectée par les caractéristiques des matériaux de base, la variation de concentration en agent d'activation et la taille des particules de charbon actif. En général, le charbon actif obtenu à partir des GO était plus effectif en sa capacité d'adsorption d'Iode que les CN bien que ces résultats soient dépendant de la taille des particules du charbon. La réduction de la taille des particules augmente la capacité d'adsorption en Iode. Ce paramètre était remarquable pour le GO, quand le charbon en poudre obtenu à 75% de KOH avait une isotherme d'adsorption similaire à un charbon commercial.

1.7/ Travaux réalisés par Galitsatou et al [74] :

Selon Galitsatou et al, Les pores du charbon actif sont classés en trois groupes dépendant de la taille des pores : des micropores ($d < 20 \text{Å}$), mésopores transitionnels ($20 \text{Å} < d < 500 \text{Å}$) et macropores ($d > 500 \text{Å}$).

Durant l'adsorption, les macros et les mésopores permettent un transport rapide de l'adsorbat à l'intérieur du charbon pour une diffusion ultérieure dans le volume des micropores. Par conséquent un meilleur développement du réseau poreux pour tous les types de pores conduits à une amélioration en propriété adsorptive du charbon.

La microscopie électronique à balayage indique que la texture du charbon et le développement de porosité était nettement affecté par les caractéristiques du matériau de base. Les charbons obtenus des CN avaient une structure homogène avec prédominance des macropores avec un diamètre de $12 \mu\text{m}$.

Les charbons actifs à base de GO avaient une structure rugueuse avec des surfaces hétérogènes et une grande variété de taille des particules distribuées d'une façon hétérogène. La comparaison entre le CGO et le CCN obtenus à différentes concentrations de KOH n'indique pas une grande différence en leurs caractéristiques de surface externe.

1.8/ Travaux réalisés par Ruth Ubago-Pétrez et al [75] :

Ruth Ubago-Pétrez et al, ont préparé différents charbons actifs par activation des grignons d'olives carbonisés à l'aide d'une solution de KOH, en variant le rapport massique KOH/charbon et la taille des particules de grignon d'olive carbonisé. Les meilleurs caractéristiques de la texture étaient obtenus pour le rapport massique KOH/charbon de 2/1 et pour une taille de particules allant de 0.63 à 0.8mm. Avant ce rapport massique l'augmentation de la surface spécifique (S_{BET}) n'était pas significative en comparaison avec la quantité des agents activateurs.

Ce charbon actif était après, activé par la vapeur ce qui a produit une augmentation en S_{BET} et un élargissement en micropores.

D'autres charbons actifs étaient directement préparés par l'activation du grignon d'olive à l'état natif avec la solution du KOH.

Le charbon actif ainsi obtenu avait une S_{BET} plus élevée et une large microporosité que le même charbon actif obtenu des grignons d'olives carbonisés. Cependant le charbon obtenu était de taille très fine à cause de la cassure des particules de grignon d'olive après leur imprégnation avec la solution de KOH. Cela est dû aux fragmentations et la solution de la lignine et l'hémicellulose produites par l'attaque des ions hydroxyle nucléophyloxy puissants.

Le charbon obtenu était utilisé pour produire différents monolithes par une haute pression et mélange de charbon et de l'alcool polyvinyle qui agit comme liant.

Les caractéristiques de la surface des monolithes dépendent essentiellement de la proportion du liant dans le mélange et en faible étendue de la gamme de la pression utilisée.

Les monolithes ont été utilisés pour éliminer le toluène du fluide air/toluène.

Il est à noter que les quantités adsorbées en saturation étaient assez élevées que d'autres reportées dans la littérature et qui ont été obtenus par l'utilisation de différents charbons actifs. Les résultats obtenus étaient très intéressants pour l'application pratique des charbons actifs monolithiques pour l'élimination des composés organiques volatils de l'air.

Cette étude indique que différents charbons actifs granulaires et en poudre peuvent être obtenus par une activation des grognons d'olives par la solution de KOH et le charbon en poudre peut être utilisé pour préparer le charbon actif monolithique.

1.9/ Travaux réalisés par Z. Reddad et al [76] :

Z. Reddad et al, ont valorisé les sous produits de l'industrie sucrière dans le traitement des effluents chargés en éléments métalliques.

Les études réalisées sur la pulpe de betterave ont permis de déduire que ce produit a une capacité d'adsorption intéressante vis à vis des ions métalliques (0.36mmol/g pour le Pb(II) et 0.22mmol/g pour le Cd(II)). Tous les cations métalliques se fixent très rapidement.

La pulpe de betterave est un polysaccharide naturel abondant dont les fonctions de surface (CES = 575 μ eq/g) développent des propriétés de fixation intéressantes vis à vis des ions métalliques.

Chapitre V

Adsorption

Adsorption

1/ Définition :

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide, le phénomène est général pour les surfaces. Selon Weber : « tout solide est un adsorbant potentiel ». [77]

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier. L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré. [78] Les procédés d'adsorption sont employés généralement dans beaucoup de domaines comme : [79] La décoloration des jus sucrés.

- La séparation de composés chimiques.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels.
- La teinturerie...etc.

2/ Les types d'adsorption :

Selon la nature des forces impliquées, l'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique.

2/1- L'adsorption physique (physisorption) :

Les forces de Vander Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mol.

Cette énergie est de l'ordre celle des processus où domine la diffusion. Aucune énergie d'activation n'intervient mais des forces électrostatiques peuvent s'immiscer [80].

2/2- L'adsorption chimique (chimisorption) :

Un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant et qui résulte d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les atomes de la surface d'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol. Le processus est généralement irréversible, on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption. Etant donné que chimisorption nécessite une énergie d'activation, la chaleur favorise la vitesse du processus.

Cependant, du fait du principe de Le Chatelier – Van't Hoff, l'adsorption est quantitativement favorisée par une température faible car l'adsorption physique et chimique sont toutes deux exothermiques [80].

3/ les isothermes d'adsorption : [77]

D'assez nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e).

Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes :

Soit :

x : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

m : masse d'adsorbant (g).

x/m : concentration dans la phase solide (mg/g ou mmol/g).

c : concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l ou mmol/l).

3/1- Classifications des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbant – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et coll. [79].

En quatre principales classes (figure V – 1). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [81].

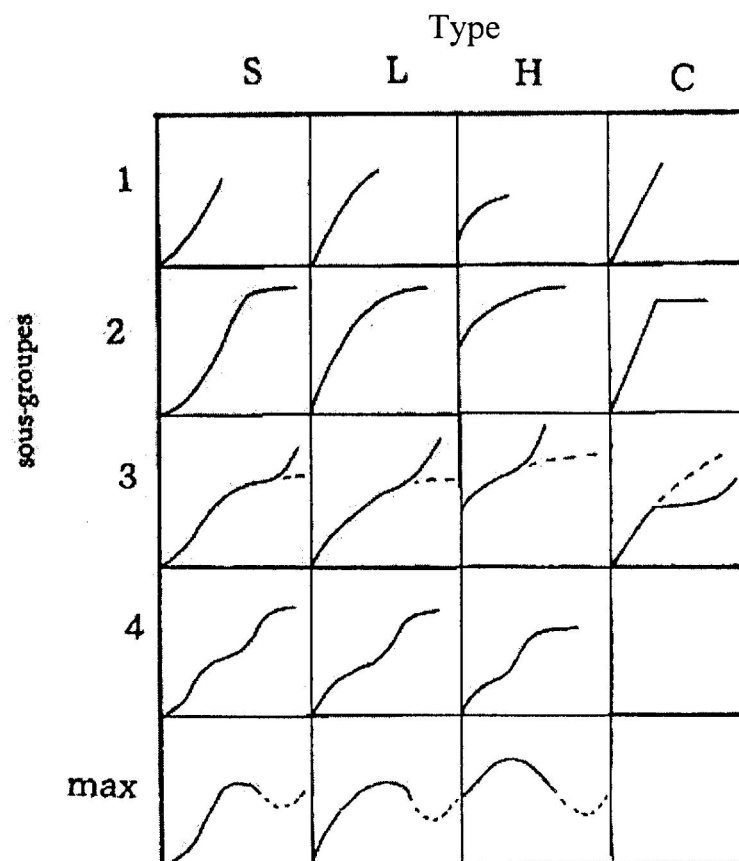


Figure V – 1 : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll [79].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les plus importantes sont les suivantes : [79].

- La forme de l'isotherme.
- L'existence des paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

A / Isothermes de type « S » :

Indiquent une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (exp : phénol sur alumine).

S'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire à un seul groupement.

L'adsorption du solvant est importante, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente.

B / Isothermes de type « L » : (dites Langmuir)

Indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Elles sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement croît.

C / Isothermes de type « H » :

Ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, indiquent une haute affinité souvent observé pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale. Elles résultent d'une chimisorption. On rencontre ce type d'isothermes dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses. Dans ce cas, l'affinité du solvant pour le solide est beaucoup plus faible que celle du soluté.

D / Isothermes de type « C » :

Sont sous forme de lignes droites. Signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant).

Elles concernent des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les solvants.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées. Dans le sens d'un serrement qui pourrait donner lieu à la formation d'un film compact condensé, ou bien à la formation de multicouches.

Les expériences ont montré que dans le cas d'une adsorption en phase liquide, la couche physisorbée pouvait être le plus souvent que monomoléculaire, car au-delà de la première couche, les interactions soluté – solvant l'emporte sur les interactions soluté – surface.

4/ Les principales équations des isothermes d'adsorption :

Une isotherme est obtenue à partir des résultats expérimentaux effectués à température constante. On introduit des quantités connues d'adsorbants dans les volumes de fluides à traiter.

Au bout d'un temps de contact suffisant, on mesure la concentration résiduelle de polluant en solution. On cherche à établir une relation entre la phase liquide et la phase solide.

La masse de polluant adsorbé sera égale à :

$$X = (C_0 - C_e) V \dots \dots \dots (1)$$

X : masse d'impureté adsorbée (mg).

C₀ : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

V : volume de solution (litre).

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de **x/m** en fonction de **C_e**. « m » étant la masse d'adsorbant utilisé.

Les trois isothermes les plus connues sont celles de LANGMUIR, de FREUNDLICH et de BRUNAUER – EMMET – TELLER (B.E.T). [82]

4/1- Isothermes de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir proposée en 1918, repose sur les hypothèses ci – dessous :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour un type de soluté
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas interactions entre molécules adsorbées.
- L'équation de LANGMUIR est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (2)$$

a, b : constantes déterminées expérimentalement.

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

x : quantité d'impuretés fixées (mg ou mmol/l).

m : masse de matériaux adsorbant.

Si on inverse l'équation (2) on obtient l'équation linéarisé suivante :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e} \quad (3)$$

On constate que l'équation (3) est celle d'une droite d'ordonnée (m/x) et d'abscisse (1/C_e).

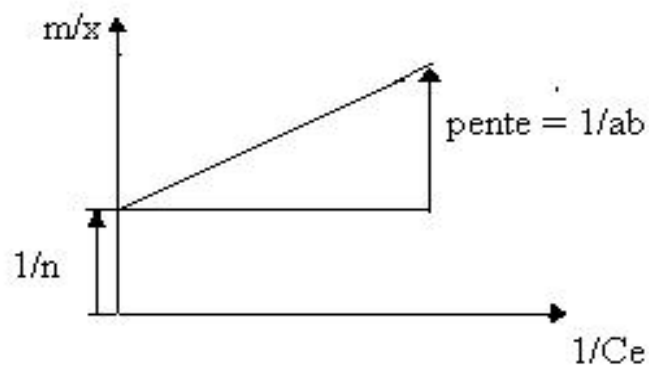


Figure V- 2 : Isotherme d'adsorption de LANGMUIR

4/2- Isothermes de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents,
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules,
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de Freundlich est la suivante :

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n} \quad (4)$$

Où **K** et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température. Elles sont associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Cette expression est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit : [82].

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnées : $\log x/m$ et abscisse : $\log C_e$). La valeur de $1/n$ est habituellement comprise entre 0.3 et 0.7 [79].

L'équation de Freundlich est considérée comme un cas particulier de l'équation de Langmuir. Elle représente assez bien la physisorption et la chimisorption sur de nombreux solides.

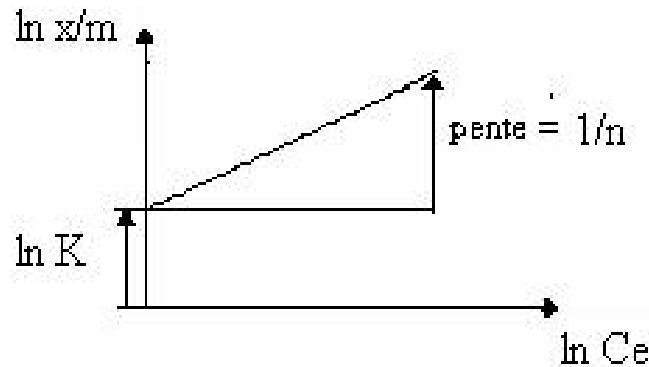


Figure V – 3: Isotherme de Freundlich

4/3- Isothermes de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T) :

L'isotherme de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T), proposée en 1938, a été conçue comme une extension du mécanisme d'adsorption de Langmuir à un nombre de couches pouvant aller jusqu'à l'infini.

Cette théorie admet la formation de multicouches d'adsorbat et rend compte également du phénomène de saturation. Elle repose sur les hypothèses suivantes : [77, 82].

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Le modèle de BET fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration C_s de saturation [77].

L'équation générale est représentée sous la forme suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K C_e X_0}{(C_s - C_e) \left[1 + (K - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (6)$$

X_0 : masse d'impuretés adsorbées par la première couche, par unité de masse d'adsorbant.

C_s : concentration de saturation.

A : constante déterminée empiriquement.

On peut écrire l'équation (6) de la façon suivante :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) x/m} = \frac{1}{K X_0} + \frac{K - 1}{K X_0} \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (7)$$

Si on pose :

$$y = \frac{C_e}{(C_s - C_e)x/m} \quad \text{et} \quad x = \frac{C_e}{C_s}$$

On aura :

$$y = \frac{K-1}{K X_0} \cdot x + \frac{1}{K X_0}$$

L'isotherme de B.E.T a peu d'application en phase aqueuse et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux.

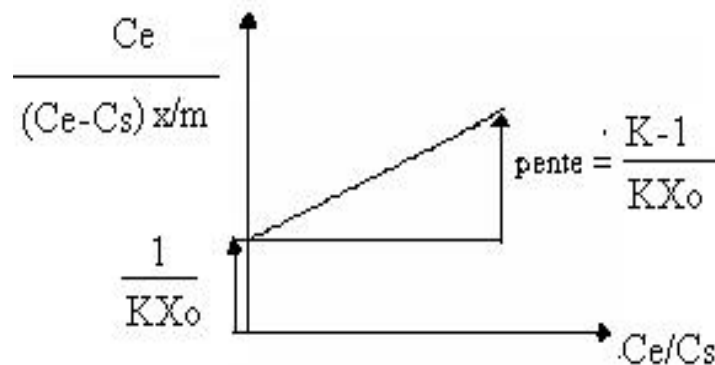


Figure V- 4 : Isotherme d'adsorption de B.E.T

5/ Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci – après.

5/1- Facteurs liés à l'adsorbant :

A / Origine de l'adsorbant :

La capacité d'adsorption de tout charbon actif dépend essentiellement de la nature de la matière première, cela a été étudié par (J.F.Blaie et al. 2002) qui ont fait une comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb [70]

Les charbons actifs de bonne qualité peuvent être fabriqués à partir de diverses matières premières (bois, noix de coco, lignite, résidus agro – alimentaires). [79].

B / Surfaces spécifique :

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g).

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption [77].

Certains solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques élevées variables avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés).

Ainsi certaines argiles comme les bentonites, ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 100 m^2/g . [83].

C / La distribution de la taille des pores :

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. L'activation chimique peut augmenter la distribution des pores ainsi que la surface spécifique de l'adsorbant en utilisant différents activateurs chimiques, ce qui a été étudié par [Ahmadpour et Do., 1997; Gurses et al, 2006 et Mohanty et al., 2005]. Ainsi que [M.Molina – Sabio et F.Rodriguez – Reinoso, 2004.] [84, 85, 86]

La nature du précurseur, du matériau adsorbant ainsi que les méthodes et conditions utilisées pour la fabrication du charbon, déterminent la distribution de la taille des pores finale ainsi que les propriétés d'adsorption du matériau. [69]

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption de composés organiques aromatiques. C'est ainsi que **C – T Hsieh et Coll [87]**, ont étudié l'influence de la distribution de la taille des pores du charbon actif sur l'adsorption du phénol en milieu aqueux. En considérant des charbons actifs de structure poreuse différente, ils ont montré que la capacité d'adsorption de ces charbons n'est pas proportionnelle à leurs surfaces spécifiques (S_{BET}). Ces résultats démontrent clairement l'influence de l'hétérogénéité de la surface du charbon qui peut être attribuée aux différences d'énergies liées aux différences de tailles des micropores.

D / La distribution de la taille des grains :

La distribution de la taille des particules est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites, d'où la règle : « toujours appliquer la granulation minimale possible ».

E / Surface chimique :

L'existence d'une grande variété de groupements fonctionnels de surface fait que l'activité des charbons va dépendre essentiellement de leur origine et de type d'activation [88] Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et le potentiel électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [89]

5/2- Facteurs liés à la nature de l'adsorbat :**A / Solubilité :**

D'après Lundelius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [80].

B / Dimension moléculaire :

Selon Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. Ceci est dû à la dimension des molécules et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne. [90]

C / Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire. [77]

5/3- Facteurs liés aux conditions opératoires :**A / Température :**

L'adsorption est un phénomène exothermique d'où les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de température du type d'Arrhenius [77].

B / pH :

L'adsorption est maximum au point isoélectrique car les liaisons avec l'eau sont minimum. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

C / Cas des mélanges :

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption. [77].

6/ Types d'adsorbants :

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques d'adsorption.

Il s'agit de produits naturels employés tels quels (terre ou foulon). Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice. Les autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique).

En outre on distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. [91]

Tableau V – 1 : Les différents types d'adsorbants. [91]

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	- Charbon ou matériau végétal	- préparés par pyrolyse. - plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolites	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M, n SiO_2)$. (M est un métal ou alcalino-terreux, $n \geq 1$).	- cristaux de synthèse. - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les alumines activées	$Al_2O_3, 0,5 H_2O$.	- produit de synthèse. - surface couverte de groupements Al OH - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique 150 à 300 m^2/g .
Les gels de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	- procédé hydrothermal. (formation du $[Si(OH)_4]$ puis polycondensation progressive) - surface couverte de groupements Si OH. - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - surface spécifique 350 à 800 m^2/g .
Le noir animal	Os d'animaux	- carbonisation en absence d'air - surface spécifique de l'ordre de 120 m^2/g .
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolites.	- produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - structure cristalline différente de celle des zéolites.

7/ Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Il est admis que le processus d'adsorption, se produit principalement en trois étapes : [81]

1. le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat à la surface de la particule d'adsorbant ;
2. le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
3. l'adsorption proprement dite, considérée comme extrêmement rapide.

Sur le plan cinétique, la vitesse d'adsorption d'un soluté est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

Chapitre VI
Généralité sur le Cadmium

1/ Généralité sur le cadmium :

1/1- Introduction :

Les premiers effets toxiques chez l'homme ont été rapportés dès 1858. Un comité mixte d'experts de la FAO et de l'OMS a estimé qu'un apport hebdomadaire de 0.4 à 0.5 mg de cadmium serait provisoirement admissible. On a fixé la concentration maximale acceptable de cadmium dans l'eau potable à 0.005 mg/l (5µg/l) en fonction de critère sanitaire [92]

1/2- Définition :

Le cadmium est un métal blanc argenté, brillant mais qui se ternit, il est malléable et ductile et sa pression de vapeur est assez élevée. Il se manifeste presque toujours à l'état divalent ; chimiquement il ressemble beaucoup au zinc et le remplace isomorphiquement dans presque tous ses minerais [93]. On rencontre en général le cadmium à l'état de Sulfure *greenockite*, et il est souvent présent comme impureté dans le minerai de zinc appelé *sphalérite* (ZnS) son extraction est rentable seulement lorsqu'on grille ce minerai ou qu'on traite d'autres minerais métalliques non ferreux comme ceux du plomb et de cuivre. [94, 95]

D'un point de vue chimique, le cadmium se trouve dans le groupe IIb du tableau périodique. Il se trouve souvent associé dans les roches aux éléments du même groupe, comme le Zinc et le Mercure.

Il sert en électroplastie pour la protection d'autres métaux ou alliage contre la corrosion, il est largement employé dans la fabrication d'alliage à bas point de fusion, de cuivre à faible teneur en cadmium et comme composant de baguettes de soudage ou de brasage [94]

1/3- Propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques du cadmium sont présentées si dessous :

- Numéro atomique : 48
- Masse atomique : 112.4 g/mol.
- Masse volumique : 8.7 g/cm³ à 20°C.

- Electronegativité de Pauling : 1.7
- Température de fusion : 321°C.
- Température d'ébullition : 767°C.
- Rayon atomique (Vander Waals) : 0.154 nm.
- Rayon ionique : 0.097.
- Isotopes
- Configuration électronique : [Kr] 4d¹⁰ 5s²
- Energie de 1^{ere} ionisation : 866 KJ. Mol⁻¹
- Energie de 2^{eme} ionisation : 1622 KJ.Mol⁻¹
- Potentiel standard : -0.402V.
- Découverte : 1817. son nom vient de la mine de Zinc de Kadmos près de Thèbes.

1/4- Présence dans l'environnement :

A – Source d'origine naturelle :

Le cadmium est un élément assez rare, il est réparti uniformément dans la croûte terrestre, où sa concentration moyenne serait de 0.15 à 0.2 mg/Kg [96]

On le trouve sous forme de divers composés minéraux et de complexes des chélateurs naturels.

Les processus naturels d'érosion et d'altération de la roche mère, ainsi que le transport par les fleuves et dans l'air des particules contribuent au cycle naturel du cadmium. Le volcanisme de surface et sous – marin, participe aussi à la libération du cadmium dans l'environnement [97]

B – Source d'origine anthropique :

Le cadmium est émis au cours d'activités humaines. Notons que les rejets peuvent provenir de deux sources principales.

D'une part par la production, l'utilisation et l'élimination de produits contenant du cadmium et d'autre part des rejets dus aux activités industriels et agricoles, mettant en jeu des matières contenant du cadmium à l'état de traces. [98]

La production de cadmium dépend plus de l'affinage du Zinc que d'un réel besoin du marché. en général, on estime que 3Kg de cadmium sont produits par tonne de Zinc affiné.

Les sources secondaires comme le recyclage, interviennent pour plus de 10% de la production annuelle de cadmium.[99].

Toujours selon l'OCDE (1994), [99]. Chaque année 15000 à 17000 tonnes de cadmium sont utilisées dans la production de batteries rechargeable (55% de la consommation annuelle).

De pigment pour plastique (20%), de stabilisateurs de chlorure de polyvinyle (10%), de revêtement métallique anti – corrosion maritime et aérospatiaux (8%) et pour certains alliages ou composants électroniques et optique (7%).

Quand à l'utilisation de produits contenant du cadmium, cette dernière n'entraîne pas de rejets directs de cadmium dans l'environnement et n'expose pas la pollution à un danger inconsidéré de contamination.

Le cadmium est émis majoritairement par l'industrie manufacturière (72% en 2004) et dans une moindre mesure par les usines d'incinération des ordures ménagères avec récupération d'énergie (environ 20%) [100]

1/5- Toxicité du cadmium :

Le cadmium est un des métaux les plus toxiques, il n'a aucun effet bénéfique connu [101].

A l'heure actuelle, on ne croit pas que le cadmium soit un élément indispensable à l'homme ou aux animaux. Toute fois des études préliminaires indiquent que la présence de faibles concentrations de cadmium dans la ration alimentaire peut stimuler la croissance des mammifères [102]

A / Effet sur la santé : [103]

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi le chlorure de cadmium soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble.

Les principales causes d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme. L'essentiel du cadmium ingéré provient de végétaux à feuillage vert, salades, choux, épinards ainsi que le foie, le champignon, les mollusques, les crustacées et les algues séchées.

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. La respiration du cadmium peut sérieusement endommager les poumons.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie. Là il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins où il s'accumule. De ce fait cet organe est considéré comme organe « cible ». [104, 105]

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont : [106]

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissement importants.
- Fracture des os.
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité.
- Problèmes au niveau du système immunitaire.
- Désordre psychologique.
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer.

B / Effets du cadmium sur l'environnement : [103]

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ la moitié de ce cadmium est libérée dans les rivières lors de l'usure de la roche et du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Après l'application de ces derniers, une partie de cadmium se retrouve dans le sol et le reste se retrouve dans les eaux de surface.

Les boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols. Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. La consommation du cadmium par les plantes est un danger potentiel pour les animaux qui en dépendent pour survivre. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait. Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensible à l'empoisonnement au cadmium et ceci à des conséquences pour la structure du sol.

Quand les concentrations du cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro – organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio – accumulé dans les moules, crevettes, les langoustines et les poissons.

Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce.

Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.

1/6- Techniques de traitement dans les effluents industriels :

La déminéralisation des eaux captées par la chaux ou par la coagulation au sulfate ferrique permet d'éliminer efficacement le cadmium qui y est contenu.

L'adoucissement à la chaux permet d'éliminer environ 90% d'une concentration initiale de cadmium de 0.03 mg/l d'eau d'un pH allant de 8.5 à 11.3 ; la coagulation au sulfate ferrique en élimine plus de 90% à un pH dépassant 8 mais seulement 30% au pH 7. La coagulation à l'alun élimine moins de 50% du cadmium d'une eau à un pH allant de 6.5 à 8.3. [107]

A l'échelle industrielle on a recours à l'échangeur d'ions pour éliminer le cadmium des eaux résiduaires et on a signalé qu'un adoucisseur d'eau domestique par échange d'ions éliminait 99% du cadmium présent dans l'eau potable.

L'osmose inverse permettrait également d'en éliminer 90% ou plus. [108]

Chapitre VII

Matériel et méthodes

1/ Caractérisation des adsorbants à différentes proportions préparés :

1/1-Taux d'humidité :

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans l'adsorbant, au Poids du même matériau sec.

Mode opératoire : On pèse 5g d'adsorbant qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit (m1) la masse d'adsorbant mis dans le creuset. On place ensuite l'échantillon dans une étuve (ou four) à 105° C jusqu'à un poids stable. On pèse de nouveau l'échantillon, soit (m2) la masse d'adsorbant sans le creuset (creuset préalablement pesé). Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$H = [(m1 - m2) / m1] \times 100$$

1/2- Taux de cendres :

Il permet de connaître la part de matière minérale qui entre dans la composition de l'adsorbant.

Mode opératoire : On pèse un gramme d'adsorbant sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit p1 le poids d'adsorbant mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600°C pendant 45 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit p2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation :

$$\%C = (p2 / p1) \times 100$$

1/3- Mesure du pH :

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère Acide, basique ou neutre d'une solution.

Mode opératoire : Dans un ballon muni à un réfrigérant, on met une masse d'adsorbant (2 g), à laquelle on ajoute de l'eau distillée. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 30min puis au refroidissement. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

1/4- Etude des propriétés acido-basiques :

Pour connaître les propriétés acido-basiques, une étude par pH métrie a été effectuée sur les adsorbants à différentes proportion préparés, mis dans l'eau distillée en fonction du temps. Les mesures de pH ont été prises sur pH-mètre EUROMATEST type CG825.

Mode opératoire : Une masse de 1g d'adsorbant est introduite dans 150 ml d'eau distillée. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique. L'électrode du pH-mètre est plongée dans la suspension et les lectures sont effectuées périodiquement après chaque 10 minute.

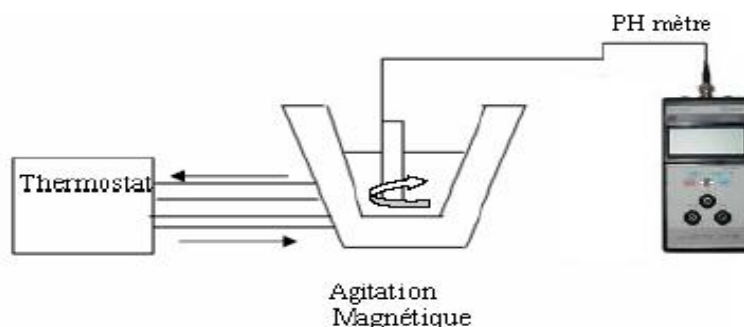


Figure VII -1 : Montage de pH mètre

1/6- Analyses structurales :

1/ 6-1 Analyse par fluorescence X :

Différents essais ont été réalisés au niveau du CETIM, sur un spectromètre de fluorescence X de marque BRUKER-AXS type SRS 3400. L'échantillon réduit en poudre et préparé (perle Boratée) est soumis à une source de rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de sa composition chimique. Le spectre obtenu dépend très peu de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément.

1/ 6-2 Analyse structurale par spectroscopie I R T F :

* La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels.

* Les analyses de spectroscopie I.R ont été effectuées au niveau de laboratoire de la faculté des sciences, université de Boumerdes à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type "Nicolet 560 FTIR" couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre [4000 et 400 cm^{-1}].



Figure VII - 2: Spectrophotomètre infrarouge

2/ Etude de la capacité d'adsorption des différents adsorbants obtenus :

Après la caractérisation physico-chimique de l'adsorbant, il est intéressant de mettre en œuvre ses performances dépolluantes vis-à-vis de certains polluants que l'on trouve habituellement dans les eaux résiduaires industrielles.

Comme essais élémentaires, nous avons choisi comme molécules polluantes types : le phénol et l'Iode. Ensuite, nous avons opté pour l'adsorption d'un sel de cadmium.

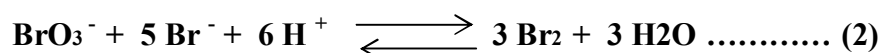
Ces essais, ont été réalisés dans leur majeure partie au niveau des laboratoires de recherche de technologie alimentaire de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur.

2/1- l'indice du phénol :

La technique repose sur la réaction de substitution du (**Br**) Brome moléculaire sur le Phénol selon la réaction suivante :

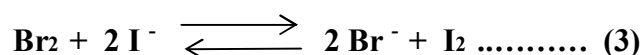


Le brome libre peut se former par la réaction rapide entre le bromate et le bromure de Potassium en milieu acide selon la réaction suivante :



La réaction du brome ainsi libéré sur le Phénol peut être observée par la disparition progressive de la coloration jaune de la solution (3).

Cependant, l'imprécision relative de ce titrage fait que le brome libre restant en excès est éliminée des ions iodures (KI) d'après la réaction suivante



L'iode libéré par cette réaction est dosé par une solution titrée de thiosulfate en présence d'une solution d'empois d'amidon (indicateur).



Mode opératoire: Dans un erlenmeyer, on met 1g d'adsorbant préparé. On ajoute ensuite 200 ml de la solution du Phénol à 200 mg/l en agitant environ 30 min. Après agitation. On procède ensuite à la filtration de l'échantillon pour la séparation des deux phases.

Au filtrat contenant normalement la quantité du Phénol n'ayant pas été adsorbée par l'adsorbant, on met 10 ml de HCl concentré puis progressivement une solution de bromure – bromate de potassium jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune qui disparaîtra par la suite. Le précipité blanc obtenu durant cette opération (tribromophénol) est récupéré par filtration puis lavé à l'eau distillée.

Dans le filtrat ainsi obtenu, on ajoute 8 ml de solution de KI (12,5 %) en agitant pendant environ deux minutes. On dose par la suite l'iode libre selon la méthode classique en présence d'amidon avec le thiosulfate de sodium.

Evaluation de l'indice de Phénol :

$$\text{I.I} = \left[\frac{[(V_t - V_e) \cdot 0,0127]}{p} \right] \cdot 1000$$

(V_t - V_e) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec l'adsorbant (en ml de thiosulfate 0,1 N).

p : poids d'adsorbant (exprimé en g).

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0.1 N.

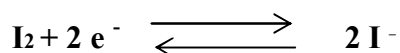
1000 : correspond à la conversion de grammes en milligrammes.

2/2- Indice d'iode

L'adsorption de l'iode aqueux est utilisée pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'indice d'iode (iodine number) est la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g d'adsorbant quand la concentration d'iode dans la solution résiduelle (filtrat) est de 0,02 N à partir de 100 ml d'une solution à 0.1N et pour des adsorbants destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode (exprimé en mg) adsorbée par 100g d'adsorbant séché à 105°C et passant entièrement au tamis de 1000 et 400µm.

La méthode analytique adoptée repose sur la technique volumétrique (iodométrique). Elle repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I₂ en I⁻ ou inversement.

L'iode élémentaire est réduit en I⁻ selon la réaction suivante :



Mode opératoire: Dans un erlenmeyer de 250 ml, on met 1g d'adsorbant. On y ajoute 10 ml de HCl à 5% en agitant et chauffant jusqu'à ébullition pendant une minute, puis on laisse refroidir. Ce traitement augmente la mouillabilité de l'adsorbant.

Dans un second temps, 100 ml d'une solution d'iode 0,1 N sont mis dans l'erlenmeyer

avec agitation pendant 30 mn. Après, on filtre immédiatement et on dose l'iode dans le filtrat en présence de quelques ml d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la coloration bleue. Ensuite, on dose l'iode libre par le thiosulfate.

Evaluation de l'indice d'iode :

$$I.I = \left[\frac{[(v_t - v_e) \cdot 0,0127]}{p} \right] \cdot 1000$$

$(V_t - V_e)$: différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec l'adsorbant (en ml de thiosulfate 0,1 N).

p : poids d'adsorbant (exprimé en g).

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0.1 N.

1000 : correspond à la conversion de grammes en milligrammes.

L'indice d'iode renseigne sur la capacité adsorptive d'adsorbant (sa microporosité).

2/3- Essais d'adsorption du cadmium :

2/3-1 influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Cadmium:

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 0.2g d'adsorbant dans un volume de 15 ml de la solution de métal à 350 tr/min jusqu'à que l'équilibre est atteint. La concentration de la solution synthétique du cadmium était d'environ 17 mg/l et le pH initial est de 5.6. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 μ m de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). La quantité du métal adsorbé par le poids sec d'adsorbant est calculée comme suit :

$$Q_t = (C_i - C_t) \times V / M$$

Où :

V : est le volume de la solution en (L).

C_i et C_t : sont respectivement, la concentration du métal à « t » initial et à l'instant « t » en (mg/l).

M : est le poids sec d'adsorbant en (g).

2/3-2 Etude cinétique :

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques importantes qui définit l'efficacité de l'adsorption.

Les résultats expérimentaux d'adsorption du Cd (II) étaient modélisés par les équations cinétiques du pseudo – premier ordre (Eq.(I)) [109] et pseudo – seconde ordre (Eq.(II)). [110]

$$\log (q_{e,1} - q_t) = \log q_{e,1} - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad \text{(I)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_{e,2}^2} + \frac{t}{q_{e,2}} \quad \text{(II)}$$

où q_e et q_t sont les quantités d'ions de Cd (II) adsorbées (mg g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant « t » respectivement ; k_1 (min^{-1}) et k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) sont les constantes cinétiques des équations du pseudo – premier ordre et pseudo – seconde ordre respectivement.

2/3-3 Influence du pH :

On effectue la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial de la solution de métal au moyen des solutions de NaOH (1N) et HCl (0.1N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (2, 3, 4, 5, 6, 7 et 9).

2/3-4 Influence de la température :

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de métal (15ml), de concentration égale à 17 mg/l et à pH égal à 5.6 plongées dans un bain marie (nûve bath) pour garder la température étudiée constante. Les valeurs de température étudiées étaient (10, 20, 30 et 40°C). Le dispositif est représenté sur la figure VII – 3.

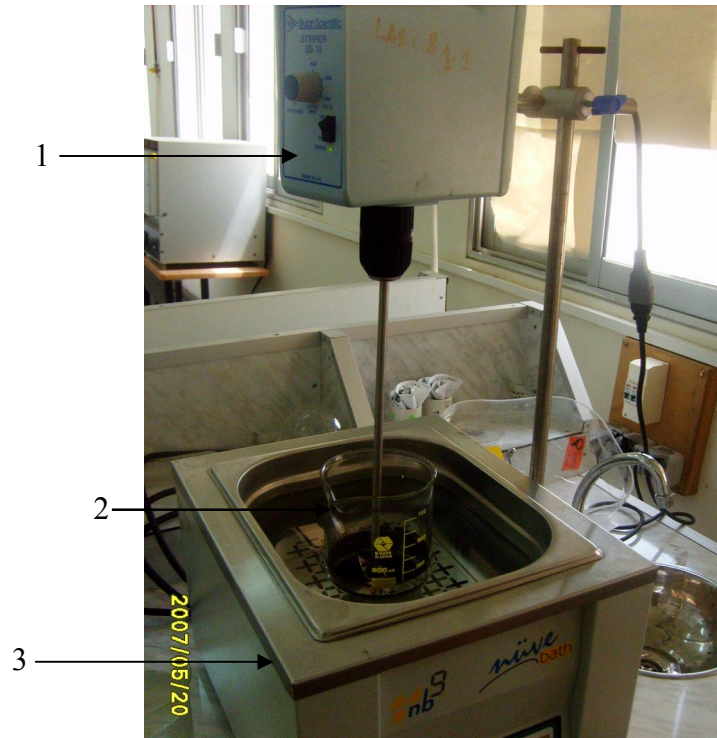


Figure VII – 3 : Dispositif en système batch pour étudier l'effet de la température 1 : Agitateur. 2 : mélange (métal+ adsorbant). 3 : bain marie.

2/3-5 Influence de la concentration initiale en métal :

L'effet des concentrations initiales en métal a été étudié par la même procédure que précédemment en variant la concentration initiale entre 17 mg/l et 81.85 mg/l et en fixant le temps de contact à 120mn. Le pH initial est de l'ordre de (5.6).

2/3-6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons étudié les isothermes d'adsorption du Cadmium sur les différents adsorbants à l'aide des modèles simples à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

2/3-7 Influence de la granulométrie d'adsorbant

Afin de déterminer l'effet de ce paramètre sur la quantité adsorbée du cadmium par unité de masse d'adsorbant, nous avons préparé des quantités d'adsorbants de granulométrie variant entre 0.05 et 1mm, tout en fixant les paramètres opératoires suivants :

- Volume de la solution $v = 15\text{ml}$
- Masse d'adsorbant $m = 0.2\text{g}$
- Concentration initiale $[Co] = 17\text{mg/l}$
- Température de la solution $T = 20^\circ\text{C}$
- Vitesse d'agitation $W = 350\text{tr/mn}$
- Temps de contact $t = 120\text{mn}$
- pH de la solution $\text{pH} = 5.5$

Chapitre VIII
Caractérisation des différents adsorbants
préparés

1/Matière première :**1/1- Grignons d'olive :**

Les grignons d'olives utilisés dans cette étude ont été prélevés au niveau de la région de Beni Amrane durant la période oléicole 2006-2007. L'échantillon prélevé est constitué de pulpes et de fragments de noyaux. Il a été conditionné dans des sacs en plastique.

1/2- Noyaux de dattes :

Pour les noyaux de dattes, ceux utilisés dans notre étude ont été prélevés au niveau de la région de Ouêrgla

2/ Préparation des différentes proportions d'adsorption :**2/1 Préparation de la matière première :****A- Le grignon d'olive :**

Les grignons d'olive formés de grains broyés au cours du procédé de production de l'huile d'olive, sont d'abord lavés plusieurs fois à l'eau courante afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis à l'eau distillée. Il sont ensuite épuisés par de l'hexane pour éliminer l'huile résiduel.

Le solide ainsi prétraité est séché.

La matière première ainsi lavée et séchée subit un broyage grossier avec un broyeur électrique.

B- Les noyaux de dattes :

Les noyaux de dattes subissent les mêmes étapes de préparations que les grignons d'olive

2/2 Activations chimiques :

Une fois séché, chacun des deux matériaux subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de différentes ouvertures de maille (200 μ à 1000 μ)

Le choix de la granulométrie désirée est compris entre 500 μ et 1000 μ . On procède à la préparation des différents échantillons avant de passer à l'étape d'activation. Pour cela on mélange les deux matériaux à des pourcentages variant de 0% à 100% de grignon. Ce qui nous permettra d'obtenir les échantillons suivants :

1. échantillon 1 : 0% de grignon d'olives + 100% de noyaux de dattes.
2. échantillon 2 : 10% de grignon d'olives + 90% de noyaux de dattes.
3. échantillon 3 : 30% de grignon d'olives + 70% de noyaux de dattes.
4. échantillon 4 : 50% de grignon d'olives + 50% de noyaux de dattes.
5. échantillon 5 : 70% de grignon d'olives + 30% de noyaux de dattes.
6. échantillon 6 : 90% de grignon d'olives + 10% de noyaux de dattes.
7. échantillon 7 : 100% de grignon d'olives + 0% de noyaux de dattes.

On fait subir à chacun de ces mélanges une activation chimique au moyen d'une solution aqueuse d'acides phosphoriques (3N) à un rapport massique égal à 2 g d'acide/g de matériaux, pendant 3 heures. La température de la solution est maintenue à environ 100°C avec un reflux total des vapeurs. Après traitement, le solide est séparé par filtration simple de la solution.

2/3 Lavage :

Après refroidissement, l'adsorbant produit est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée à chaud pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement à une valeur neutre.

2/4 Séchages :

L'étape finale consiste à sécher l'adsorbant à 105°C° jusqu'à poids constant. L'adsorbant obtenu est stocké dans un dessiccateur en vue de son utilisation.



Figure VIII – 1 : Dispositif d'activation chimique de l'adsorbant

3/ Caractérisation des adsorbants à différentes proportions préparés

3/1- Analyses physico-chimiques

Après avoir obtenu les adsorbants à différentes proportions, on procède à leur caractérisation via une série d'analyses physico-chimiques dont certains résultats sont donnés dans les tableaux suivants et comparés à un charbon actif type d'origine végétale

Tableau VIII-1 : Résultat d'analyses physico-chimiques (adsorbants à l'état natif)

propriétés	100% NDN+0 %GON	100% GON+0 %NDN	90% GON+1 0%ND N	70% GON+3 0%ND N	50% GON+5 0%ND N	30% GON+7 0%ND N	10% GON+9 0%ND N	CA type
Humidité %	1	3.6	3.3	2.7	2.5	1.6	1.3	< 5
Taux de cendre %	4	3	3.1	3.3	3.6	3.7	3.9	< 10
pH à 20°C	6.4	5.8	6.1	6.2	6.5	6.9	6.0	Variable

Tableau VIII-2 : Résultat d'analyses physico-chimiques (adsorbants à l'état imprégné)

propriétés	100% NDI+0 %GOI	100% GOI+0 %NDI	90% GOI+1 0%NDI	70% GOI+3 0%NDI	50% GOI+5 0%NDI	30% GOI+7 0%NDI	10% GOI+9 0%NDI	CA type
Humidité %	4.8	5.6	5.5	5.4	5.2	5	4.9	< 5
Taux de cendre %	4	3	3	3.2	3.6	3.8	3.8	< 10
pH à 20°C	5.5	6.2	5.5	5.4	5.3	6.3	5.7	Variable

D'après les résultats obtenu on constate que :

- L'humidité se situe dans la norme (< 5%),
- Le taux de cendres est dans les normes (< 10%),
- Le pH est légèrement acide.

3/2- Etude des propriétés acido-basiques :

Les graphes obtenus révèlent une cinétique stable aux alentours de pH =6 donc notre adsorbant est presque neutre.

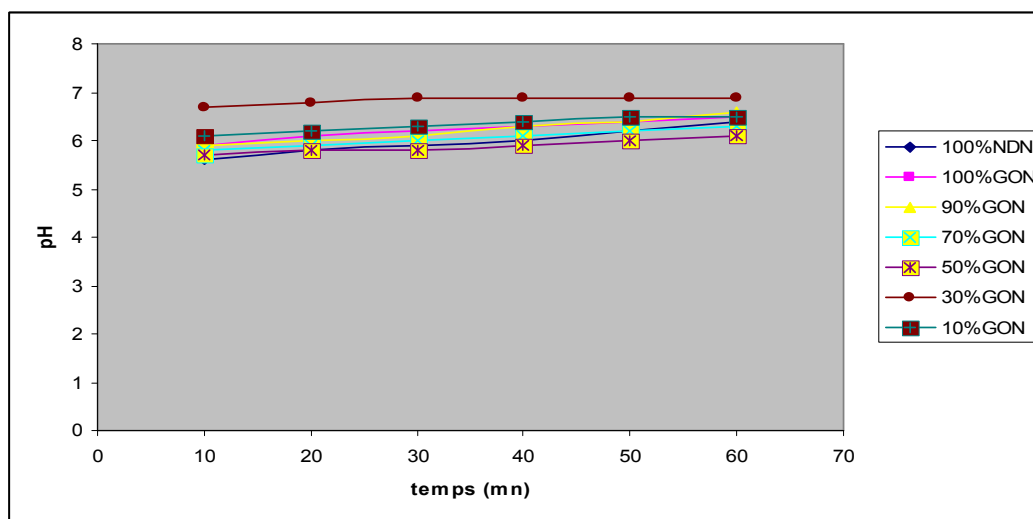


Figure VIII-2 : Evolution du pH des différents adsorbants à l'état natif en fonction du temps de contact

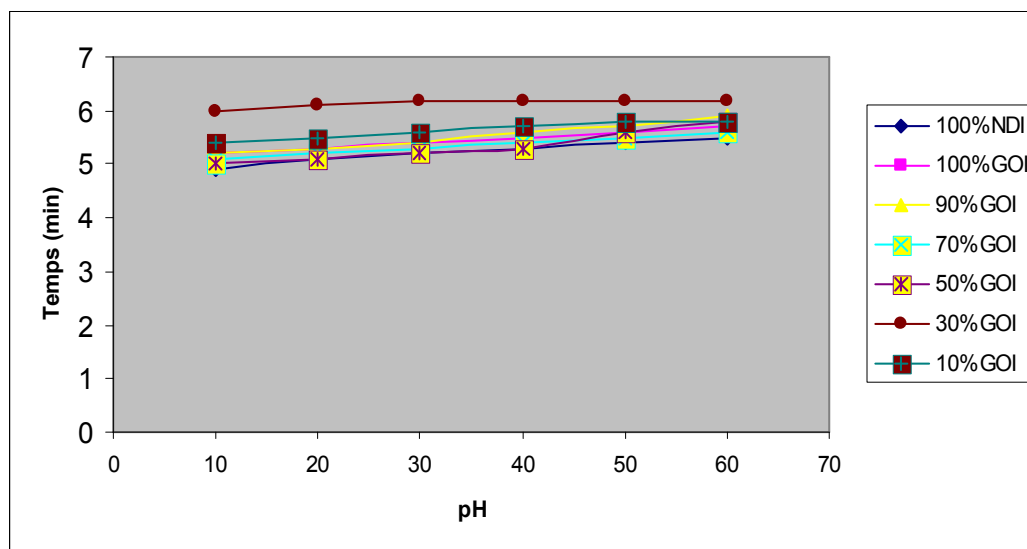


Figure VIII-3 : Evolution du pH des différents adsorbants à l'état imprégné en fonction du temps de contact

3.3/ Analyse par fluorescence X :

Les résultats obtenus montrent que les deux adsorbants contiennent d'autres éléments tels que le Fe, le Cu, le Ca, le K ... les pourcentages de ces éléments et leurs formules chimiques sont illustrés dans le tableau VIII-3.

Tableau VIII-3 : Résultats de l'analyse par fluorescence X des adsorbants à l'état natif

Eléments	pourcentage	
	100%NDN+0%GON	100%GON+0%NDN
CO ₂	94.5	96.9
Al ₂ O ₃	0.365	0.208
SiO ₂	0.900	0.446
P ₂ O ₅	0.680	0.06
SO ₃	0.624	0.163
K ₂ O	0.294	0.05
CaO	0.543	1.198
Fe ₂ O ₃	0.05	0.084
CuO	0.169	0.041
ZnO	0.055	0.024
Na ₂ O	0.430	0.224
MgO	1.319	0.578
Cl ₂	0.130	0.03
total	100.059	100.007

3.4/ Analyse structurale par spectroscopie I R T F :

Les spectres d'analyse par IR obtenus sur les différents adsorbants montre la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements hydroxyles C-N, C=O, C-H, -COOH, N-H... (Tableau VIII-4).

Ces résultats nous permettent de conclure que les ions métalliques vont se lier aux adsorbants par des interactions avec les groupements actifs OH et -COOH

Tableau VIII-4 : Résultats de l'analyse I.R des adsorbants à l'état natif et à l'état imprégné

Adsorbants	Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Attribution
100%NDN+0%GON	3500 2909.1 2840.9 1750 1136.36 863.64	(OH) lié / N-H C-H / OH C-H de CHO C=O C-OH / C-O / C=O C-H aromatique
100%GON+0%NDN	3409.1 2931.82 1727.27 1272.73 1022.73	(OH) lié / N-H C-H / OH C=O OH / C-OH / C-O / C=O C-OH alcool primaire/ C-N
90%GON+10%NDN	3431.82 2931.82 2386.36 1772.73 1659.1 1363.64 1250 1022.73	O-H lié / N-H C-H / OH triple liaison des nitriles C=O C=O O-H / (NO ₂) C-OH / C-O (ph-O) / C=O C-OH alcool primaire/ C-N
70%GON+30%NDN	3431.82 2931.82 2386.36 1772.73 1363.64 1250 1022.73	O-H lié / N-H C-H / OH triple liaison des nitriles C=O O-H / (NO ₂) C-OH / C-O (ph-O) / C=O C-OH alcool primaire/ C-N
50%GON+50%NDN	3431.82 2931.82 2840.91 1727.27 1659.1 1022.73 840.91	O-H lié / N-H C-H / OH C-H de CHO C=O C=O C-OH alcool primaire/ C-N C-H / N-H
30%GON+70%NDN	3431.81 2909.1 2318.18 1727.27 1227.27 1022.73	O-H lié / N-H C-H / OH triple liaison des nitriles C=O C-O C-OH alcool primaire/ C-N

10%GON+90%NDN	3386.36 1909.1 1818.18 1750 1659.1 1159.1 863.64 795.45	O-H lié / N-H C-H / OH C=O C=O C=O C-OH / C-O / C=O C-H aromatique C-H / N-H
100%NDI+0%GOI	3500 2909.1 2840.91 1727.27 1363.64 1250 1045.45 931.82 659.1	(OH) lié / N-H C-H / OH C-H de CHO C=O OH / NO ₂ C-OH / C-O (ph-O) / C=O C-OH / C-O / C-N C-H / C-N N-H
100%GOI+0%NDI	3409.1 2909.1 1727.27 1590.9 1250 1022.73 886.36 613.64	(OH) lié / N-H C-H / OH C=O C=C / C=O / N-H C-OH / C-O (ph-O) / C=O C-OH alcool primaire/ C-N C-H / OH ≡C-H / N-H
90%GOI+10% NDI	3386.36 2909.1 1727.27 1272.73 1022.73	O-H lié / N-H C-H / OH C=O OH / C-OH / C-O / C=O C-OH alcool primaire/ C-N
70%GOI+30%NDI	3363.64 2909.1 2840.91 1727.27 1272.73 1045.45	O-H lié / N-H C-H / OH C-H de CHO C=O OH / C-OH / C-O / C=O C-OH / C-O / C-N
50%GOI+50%NDI	3477.27 3363.64 2863.64 1750 1659.1 1386.36 1250 1068.18 863.64 795.47	O-H lié / N-H O-H lié / N-H C-H / C-H de CHO C=O C=O O-H C-OH / C-O (ph-O) / C=O C-OH / C-O / C-N C-H aromatique C-H / N-H

30%GOI+70%NDI	3386.36 2886.36 2818.18 1022.73 886.36 795.45	O-H lié / N-H C-H / C-H de CHO C-H de CHO C-OH alcool primaire/ C-N C-H / OH C-H / N-H
10%GOI+90%NDI	3477.27 3363.64 2931.82 2863.64 1750 1386.36 1068.18 1000 863.64 795.45 636.36	O-H lié / N-H O-H lié / N-H C-H / OH C-H / C-H de CHO C=O O-H C-OH / C-O / C-N C-OH alcool primaire C-H aromatique C-H / N-H ≡C-H / N-H

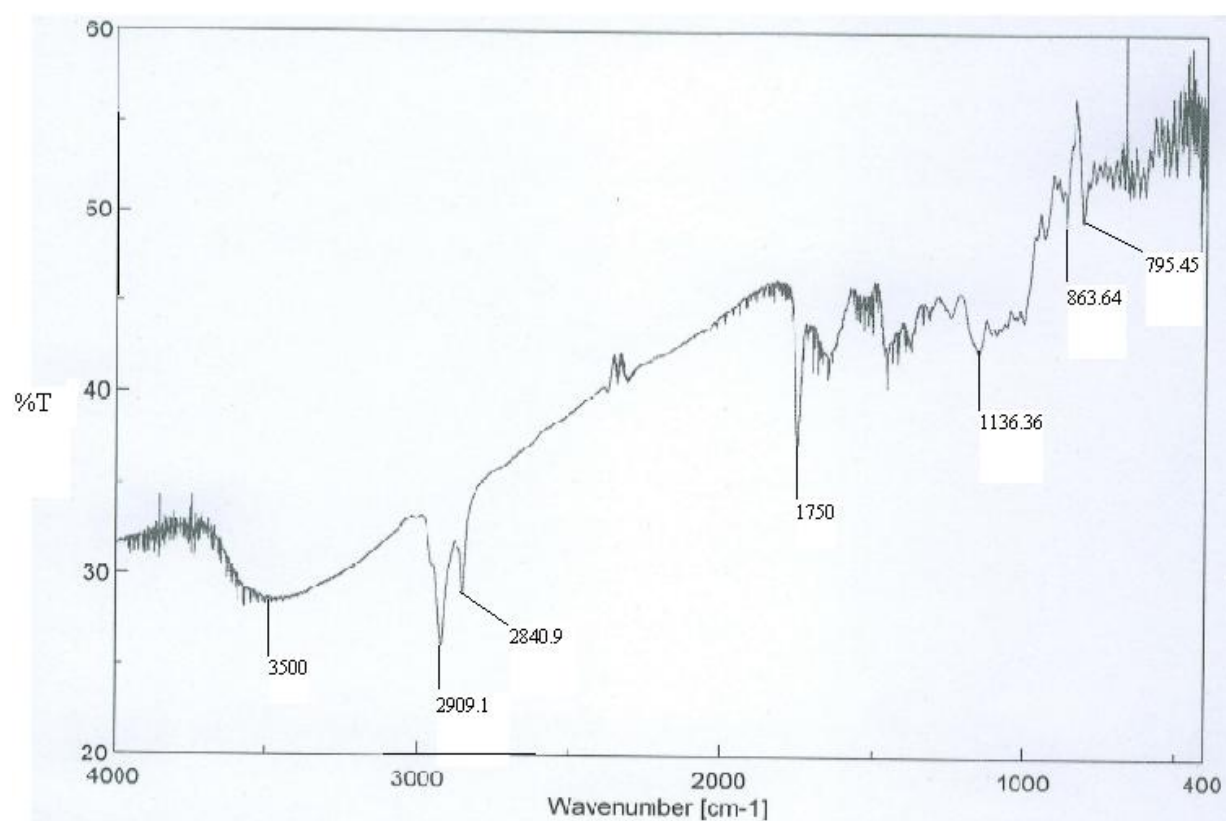


Figure VIII-4 : Spectre IR de 100% NDN

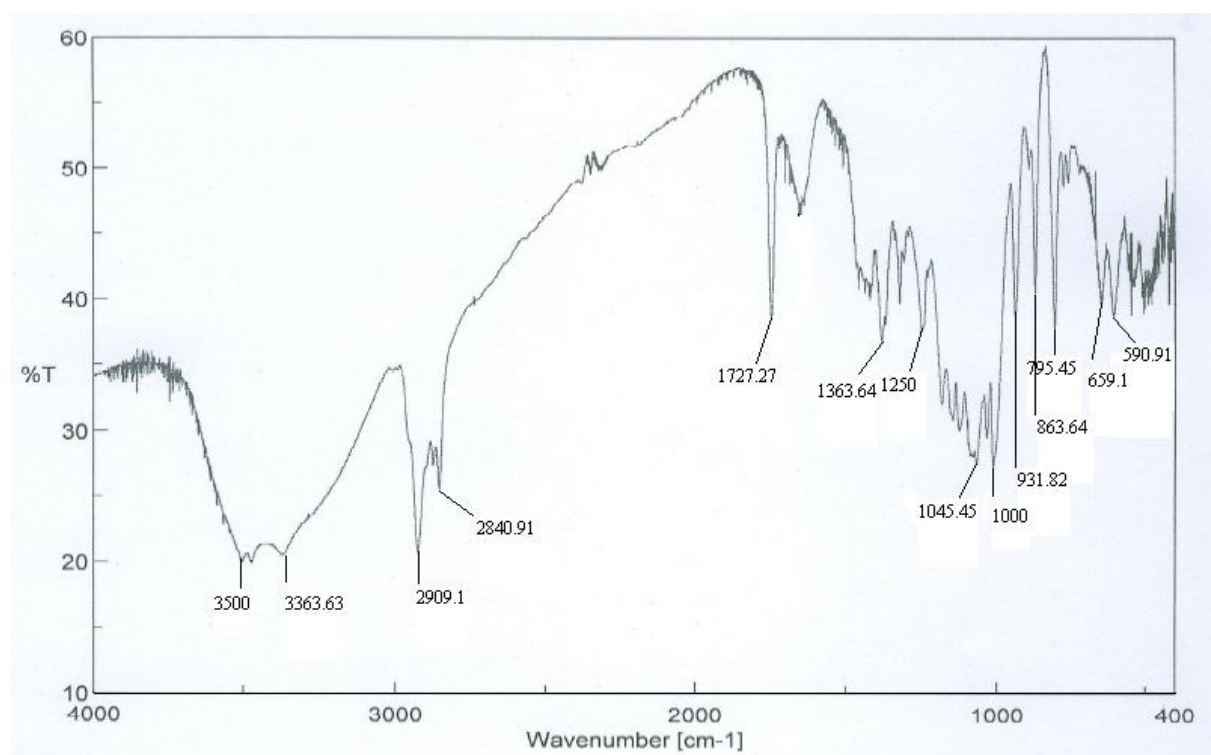
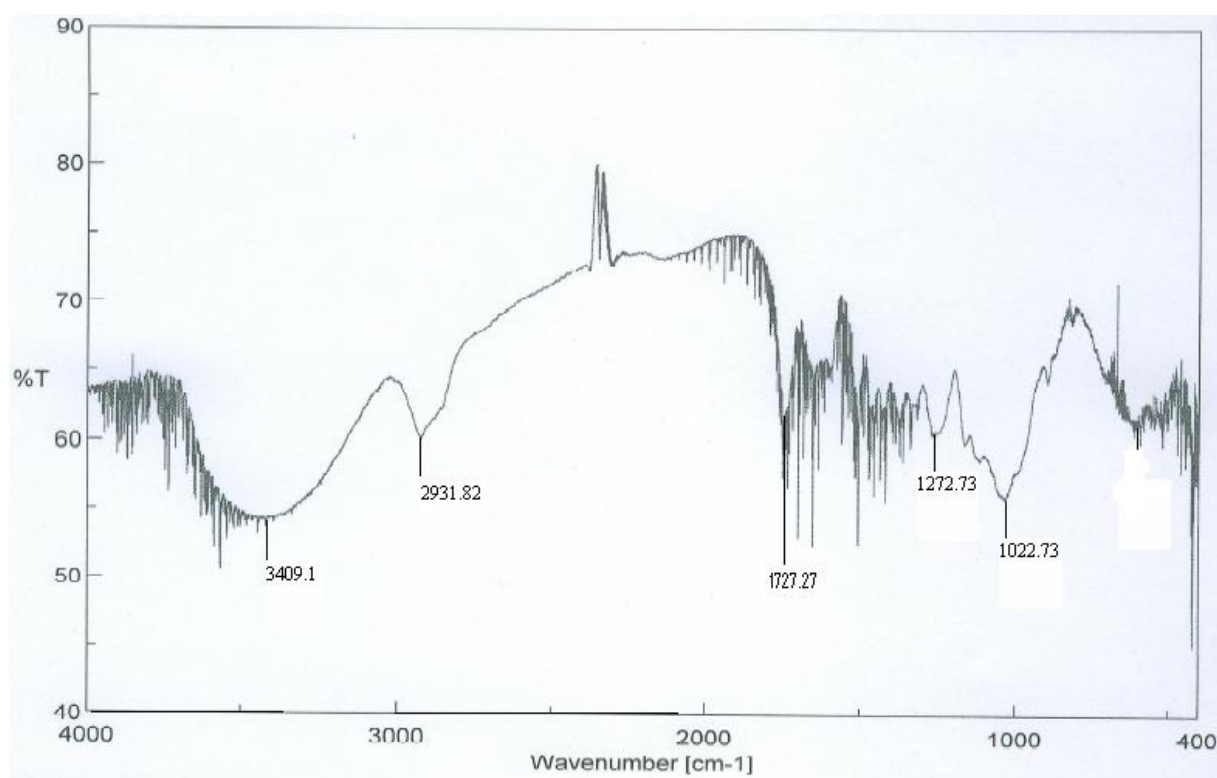
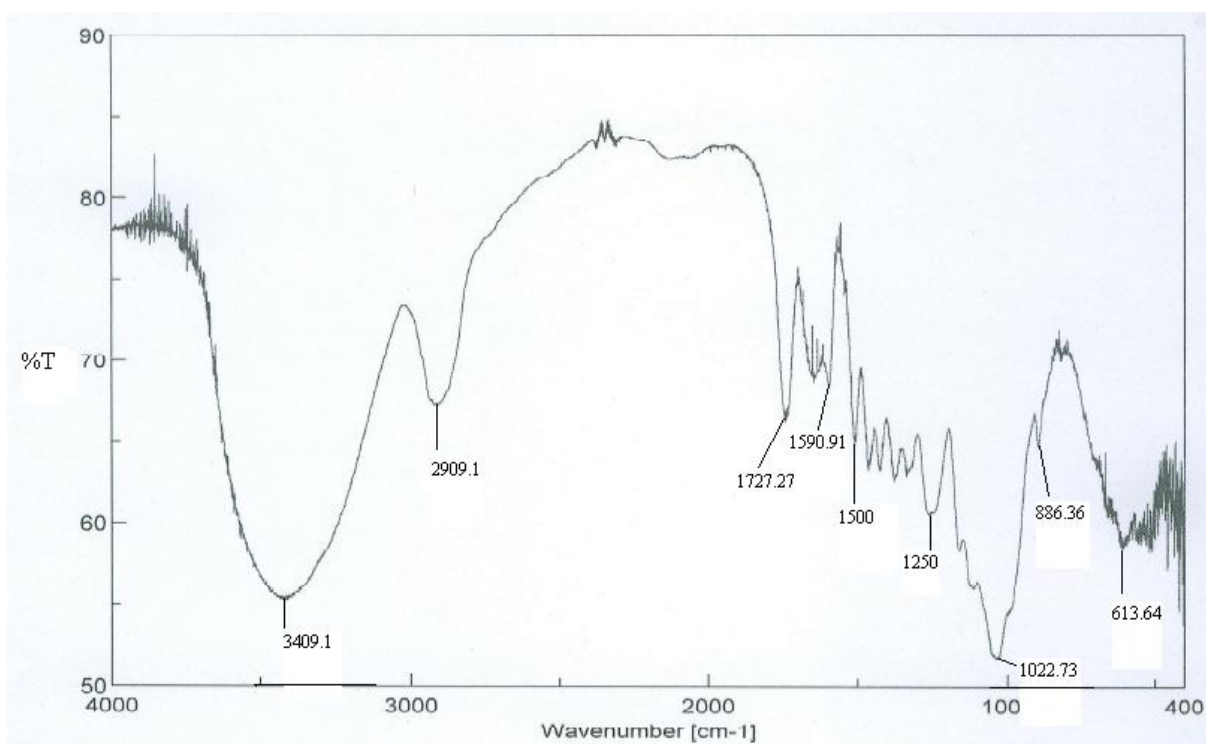


Figure VIII-5 : Spectre IR de 100%NDI



0

Figure VIII-6 : Spectre IR de 100%GON**Figure VIII-7 : Spectre IR de 100%GOI**

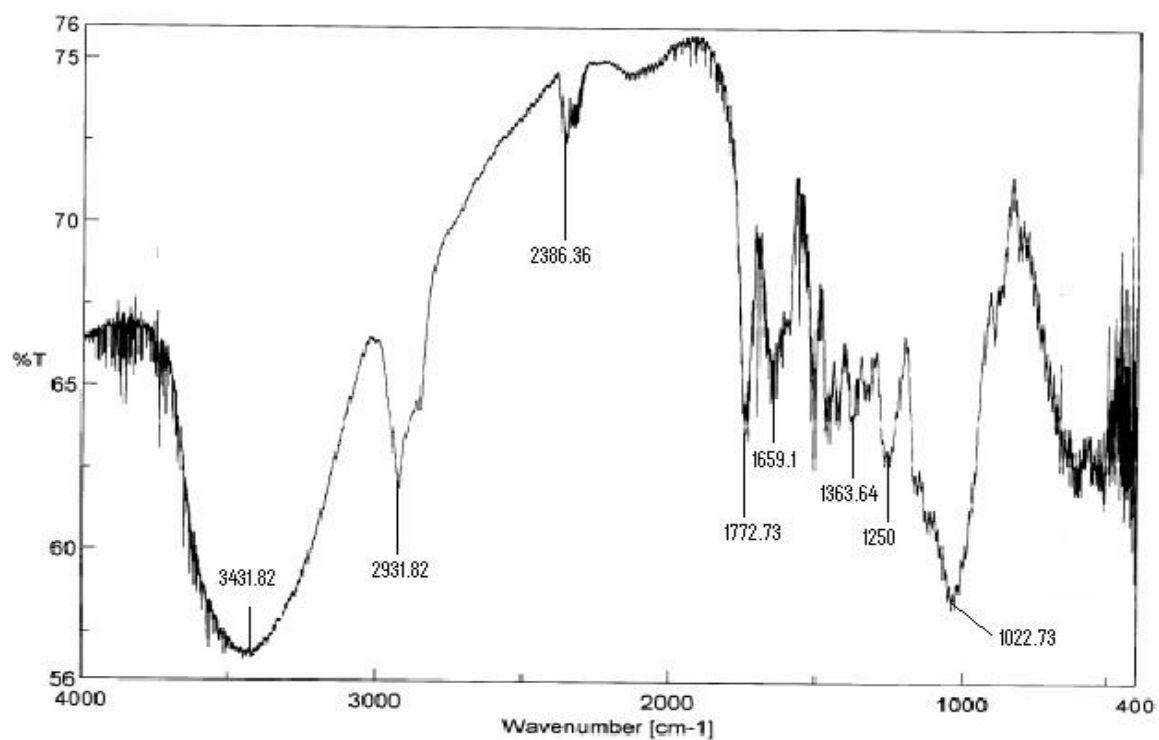


Figure VIII-8 : Spectre IR de 90%GON

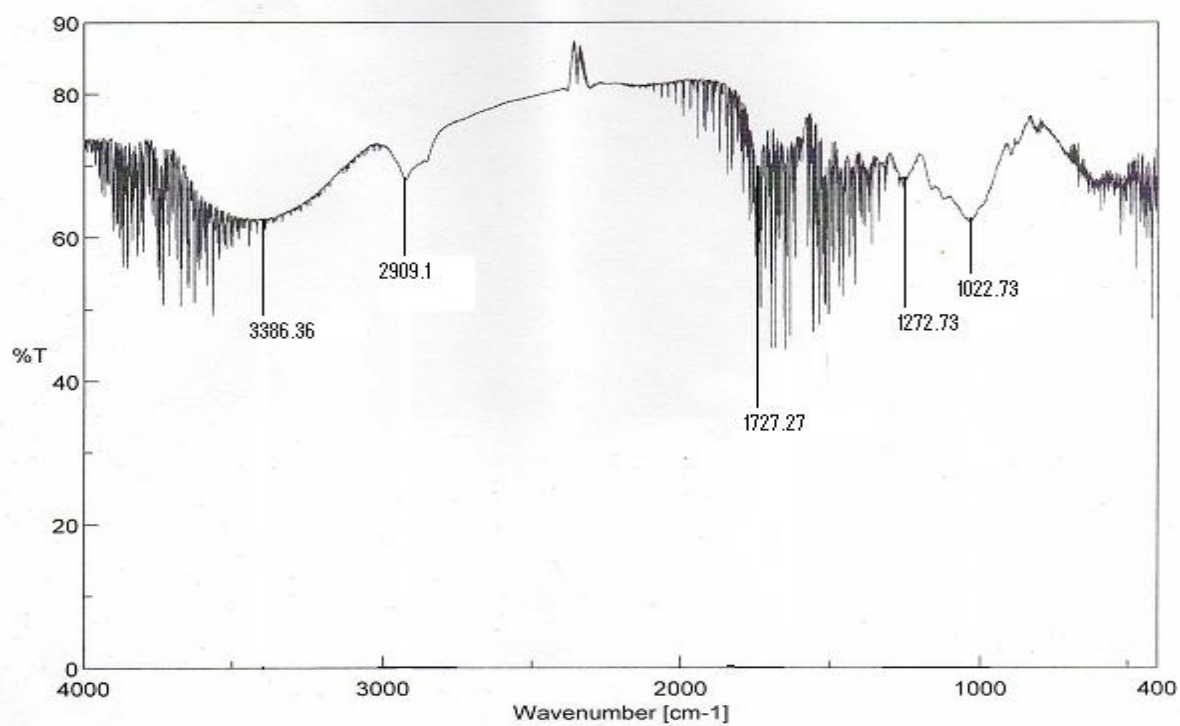


Figure VIII-9 : Spectre IR de 90%GOI

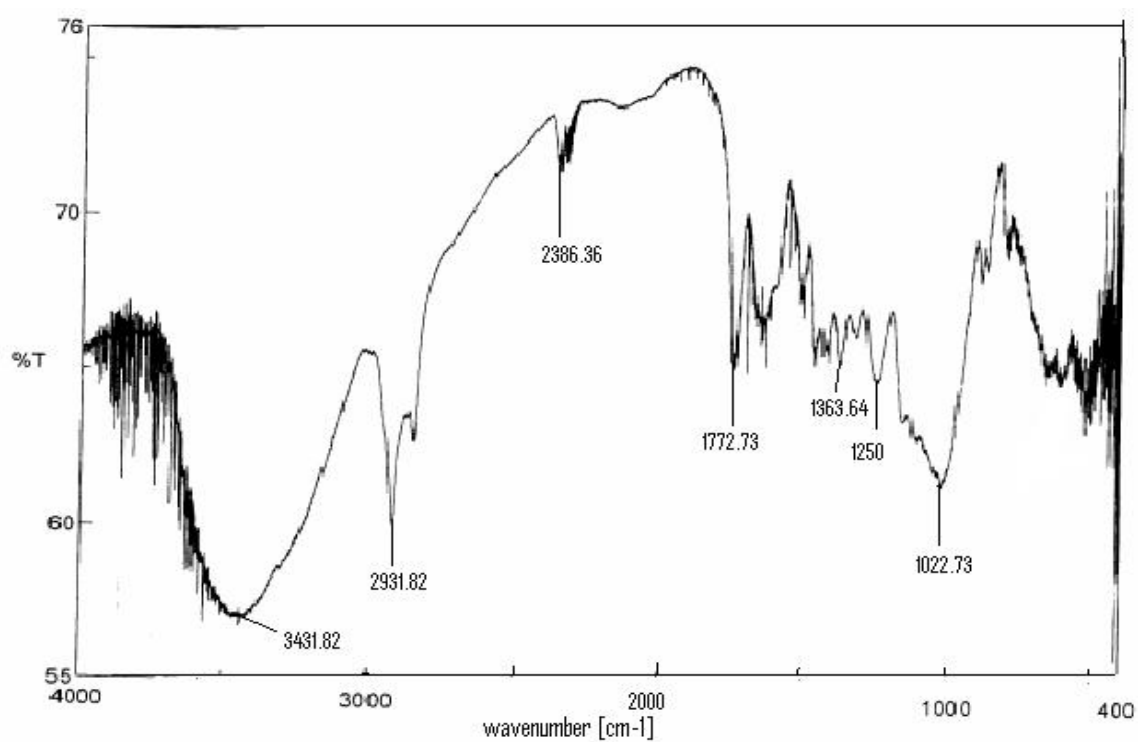


Figure VIII-10 : Spectre IR de70%GON

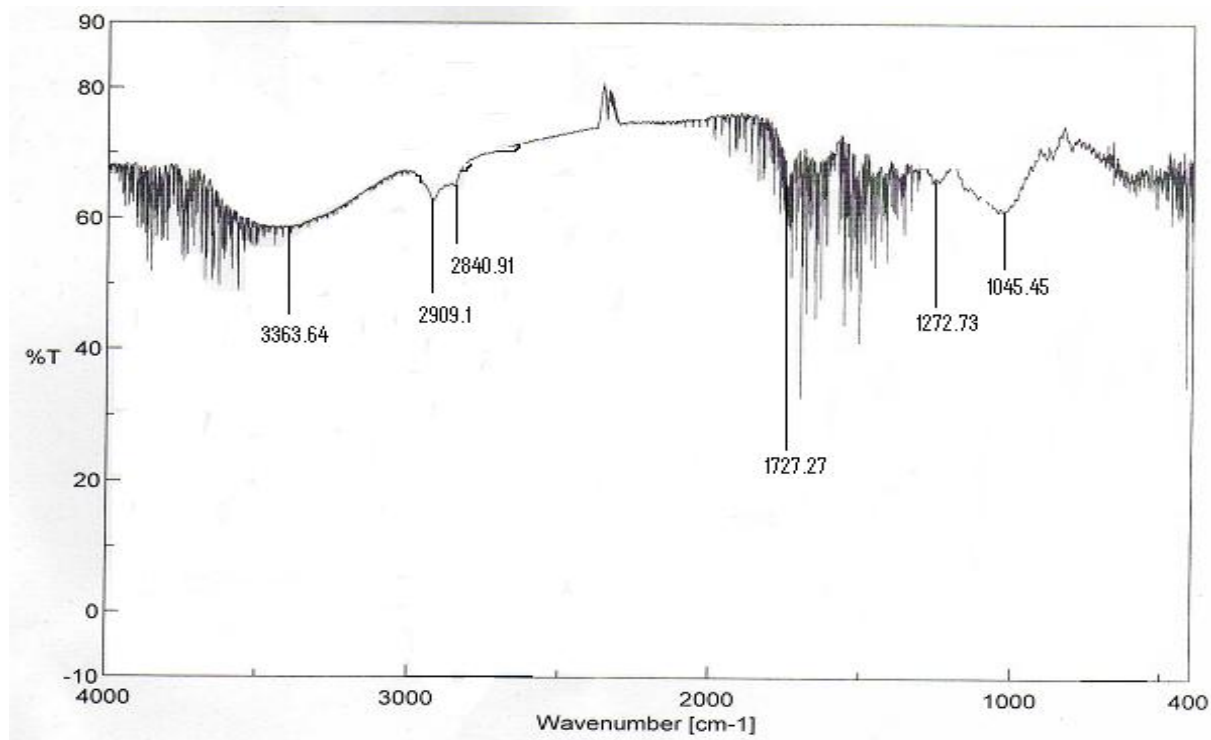


Figure VIII-11 : Spectre IR de70%GOI

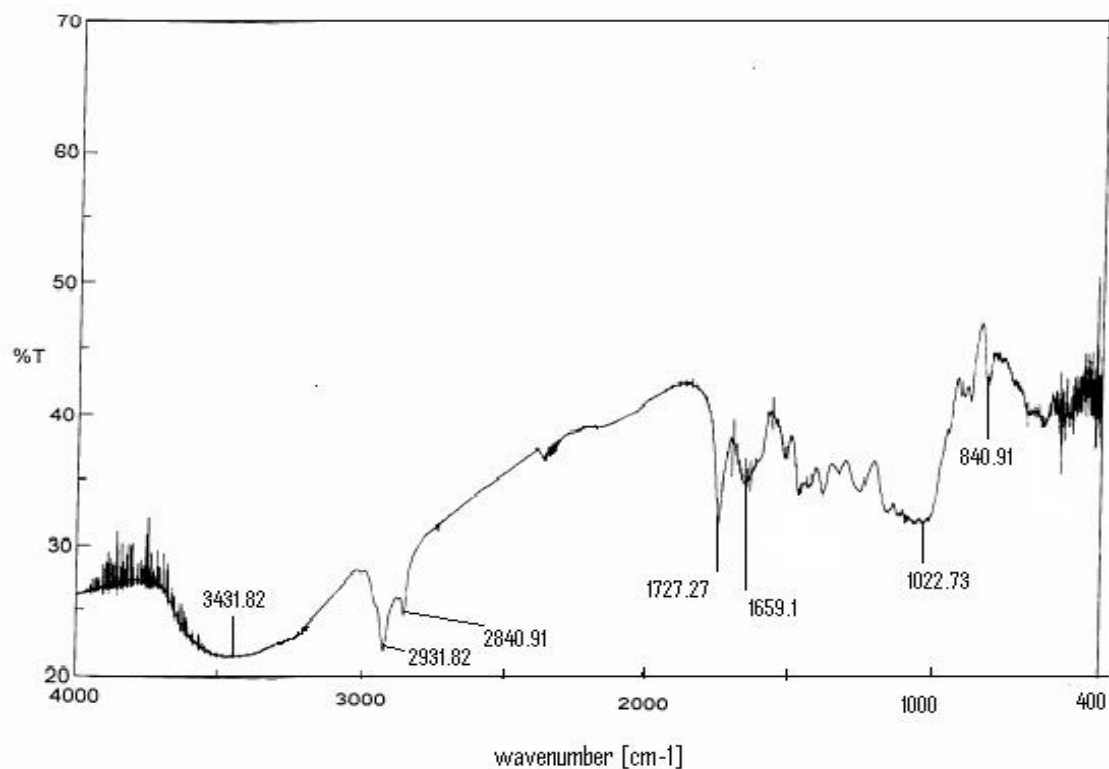


Figure VIII-12 : Spectre IR de 50%GON

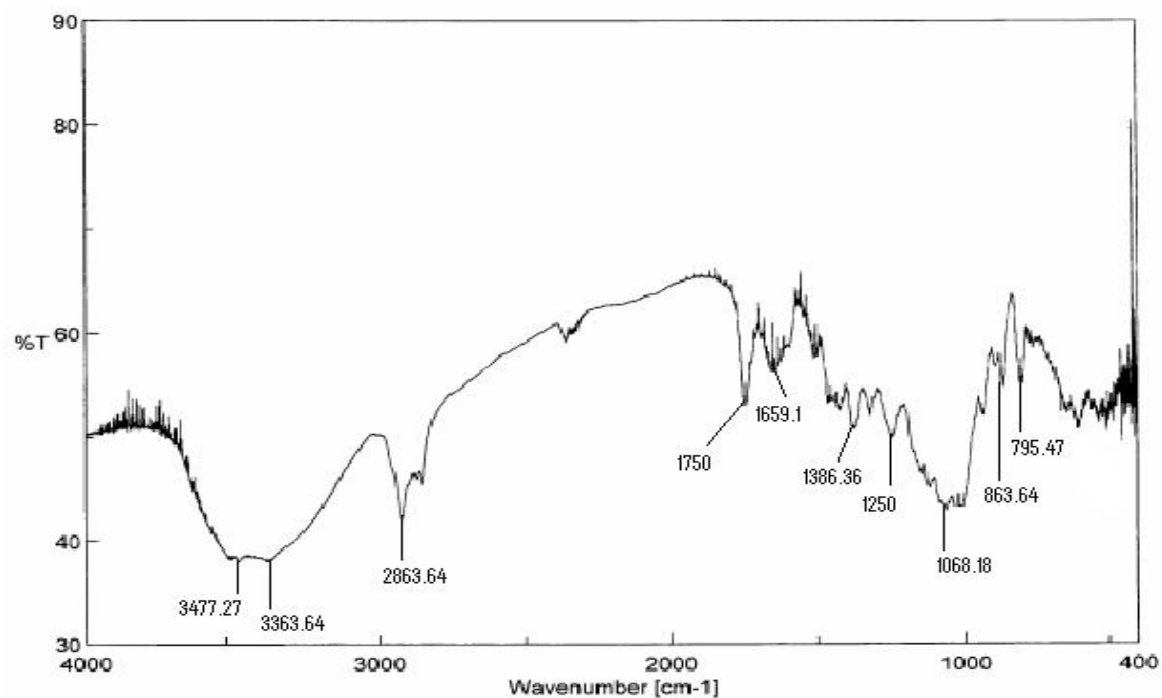


Figure VIII-13 : Spectre IR de 50%GOI

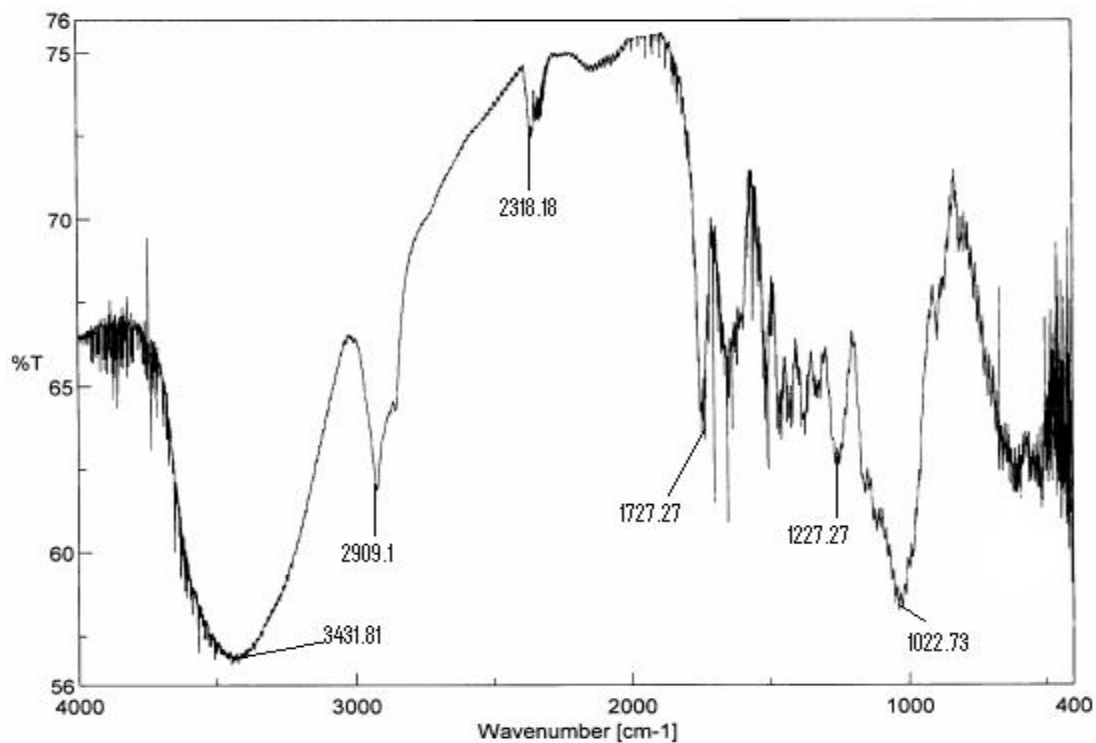


Figure VIII-14 : Spectre IR de30%GON

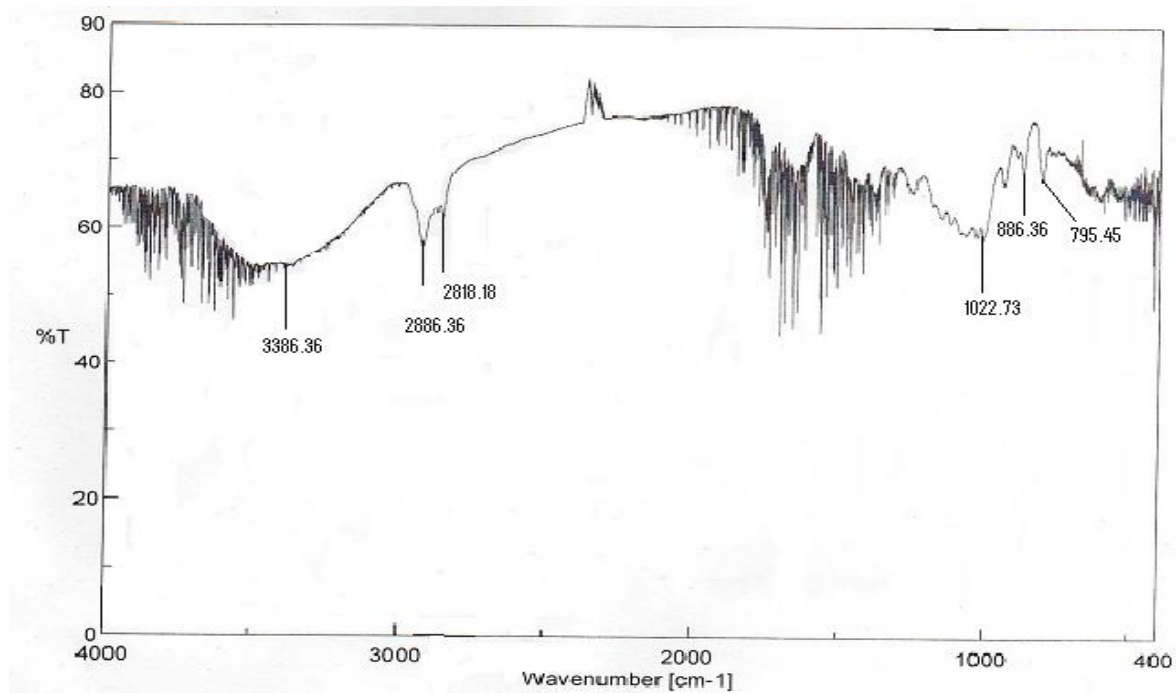


Figure VIII-15 : Spectre IR de30%GOI

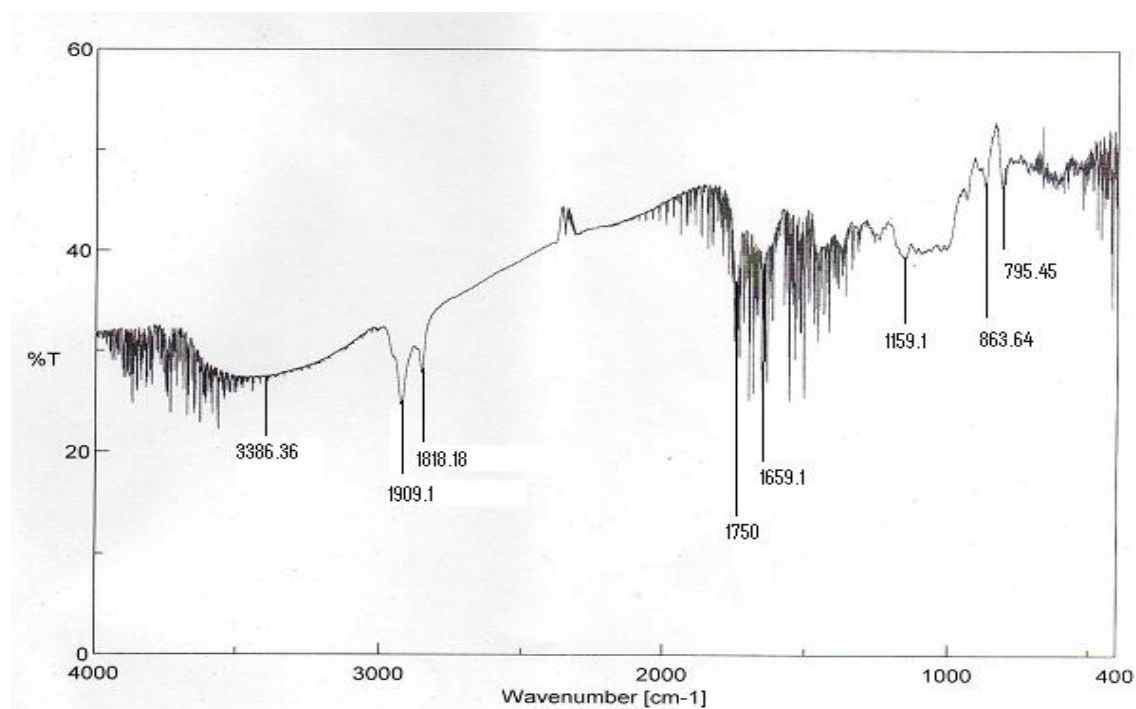


Figure VIII-16 : Spectre IR de10%GON

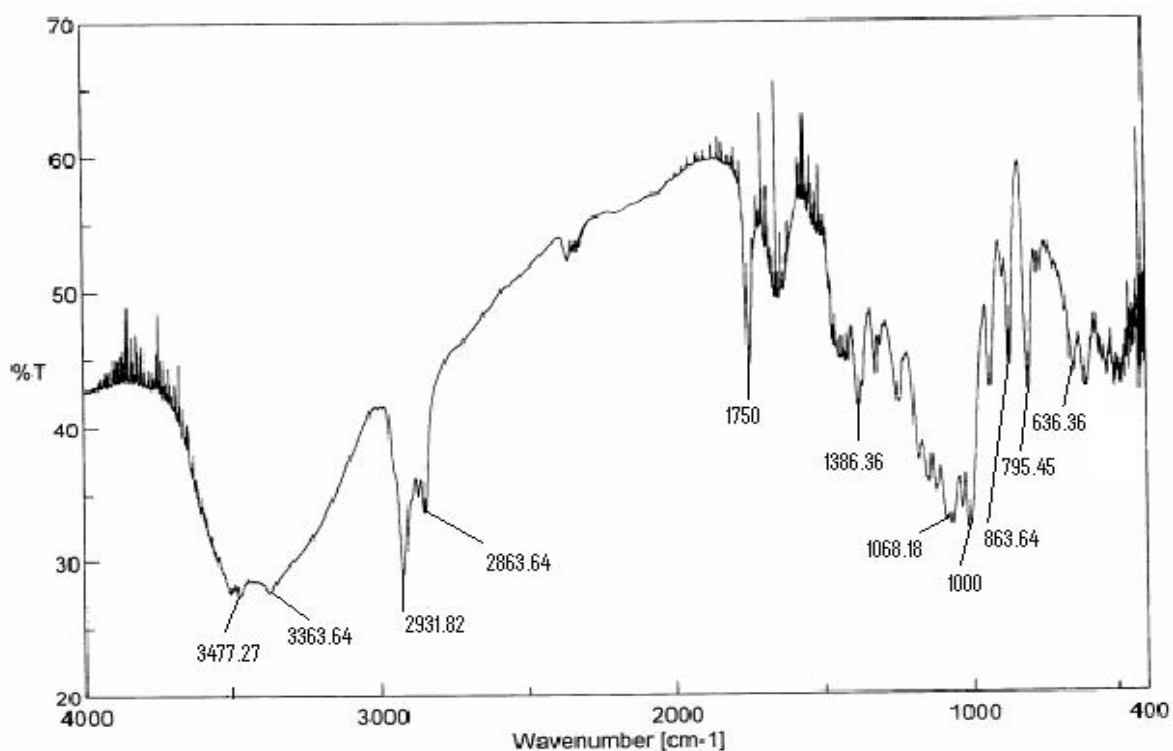


Figure VIII-17 : Spectre IR de10%GOI

4/ Etude de la capacité d'adsorption des différentes proportions d'adsorbants préparés :

4/1- L'indice du phénol :

Les résultats obtenus pour les différents adsorbants sont présentés dans les tableaux VIII-5 et VIII-6 ci-dessous avec leur comparaison à un charbon actif habituellement utilisé

Tableau VIII-5 : Valeurs d'indice de phénol pour les adsorbants à l'état natif

propriétés	100% NDN+0 %GON	100% GON+0 %NDN	90% GON+1 0%ND N	70% GON+3 0%ND N	50% GON+5 0%ND N	30% GON+7 0%ND N	10% GON+9 0%ND N	CA type
Indice de phénol (mg/g)	34.29	24.13	44.45	50.8	58.42	39.37	31.75	30 - 32

Tableau VIII-6 : Valeurs d'indice de phénol pour les adsorbants à l'état imprégné

propriétés	100% NDN+0 %GON	100% GON+0 %NDN	90% GON+1 0%ND N	70% GON+3 0%ND N	50% GON+5 0%ND N	30% GON+7 0%ND N	10% GON+9 0%ND N	CA type
Indice de phénol (mg/g)	26.67	22.86	54.61	55.88	50.8	36.83	38.1	30 - 32

D'après les résultats obtenus on remarque que les valeurs d'indice de phénol sont satisfaisantes pour la majorité des adsorbants (varient entre 22.86 et 58.42mg/g) en les comparant au charbon actif commercial (30 à 32mg/g).

4/2- L'indice d'Iode:

Il renseigne sur la capacité adsorptive du matériau adsorbant (sa microporosité). L'évaluation de l'indice d'iode des adsorbants utilisés donne des valeurs représentées dans les tableaux VIII-7 et VIII-8 avec comparaison à un charbon actif commercialisé.

Tableau VIII-7 : Valeurs d'indice d'Iode pour les adsorbants à l'état natif

propriétés	100% NDN+0 %GON	100% GON+0 %NDN	90% GON+1 0%ND N	70% GON+3 0%ND N	50% GON+5 0%ND N	30% GON+7 0%ND N	10% GON+9 0%ND N	CA type
Indice d'Iode (mg/g)	128.27	393.7	368.3	609.6	787.4	147.32	123.19	964-1060

Tableau VIII-8 : Valeurs d'indice d'Iode pour les adsorbants à l'état imprégné

propriétés	100% NDN+0 %GON	100% GON+0 %NDN	90% GON+1 0%ND N	70% GON+3 0%ND N	50% GON+5 0%ND N	30% GON+7 0%ND N	10% GON+9 0%ND N	CA type
Indice d'Iode (mg/g)	660.4	622.3	749.3	533.4	113.03	558.8	113.03	964-1060

Les résultats obtenus indiquent que la majorité des adsorbants ont une faible capacité d'adsorption par rapport au charbon actif commercialisé.

Chapitre VIII
Essais d'adsorption du Cadmium

1/ Essais d'adsorption du cadmium :

1/1- L'effet du temps de contact sur l'adsorption du Cadmium:

Le temps de contact choisis était entre 10 et 420min à une température ambiante de 20°C. Le pH initial mesuré était de 5.6 et il a été maintenu constant durant tout l'essai. La concentration d'adsorbant était de 17mg/l.

D'après les figures VIII-1 et VIII-2 on constate que l'adsorption du Cd (II) par les différents adsorbants était initialement faible et l'équilibre pour les différentes concentrations était atteint après 60min. Donc le temps de contact de 120min était considéré comme un temps idéal pour la rétention du Cd(II) sur les différents adsorbants et la capacité maximale observée était pour le 30%de GON (1.081mg/g).

La cinétique d'adsorption était initialement très rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des différents adsorbants. Ensuite elle est devenue plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre et cela peut être dû à la diminution de la surface de contact après occupation de la majorité des sites actifs par les ions de Cd(II) et donc les ions restant en solution deviennent concurrents entre eux mêmes.

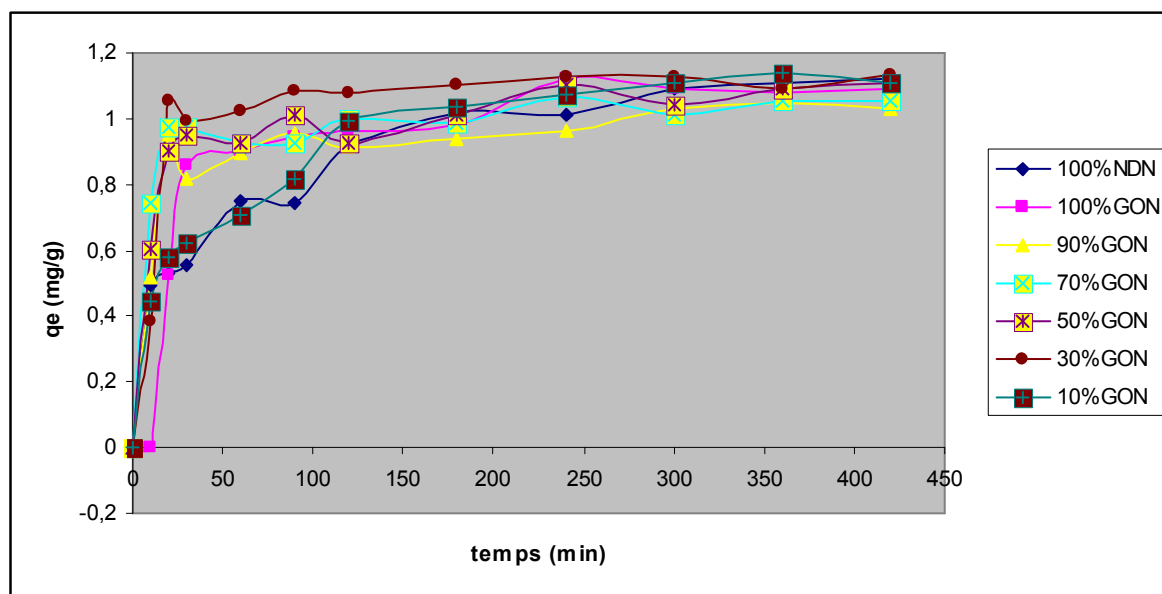


Figure VIII-1 : Capacité d'adsorption du cadmium en fonction du temps de contact (adsorbant à l'état natif) ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $w = 350 \text{ tr/ mn}$).

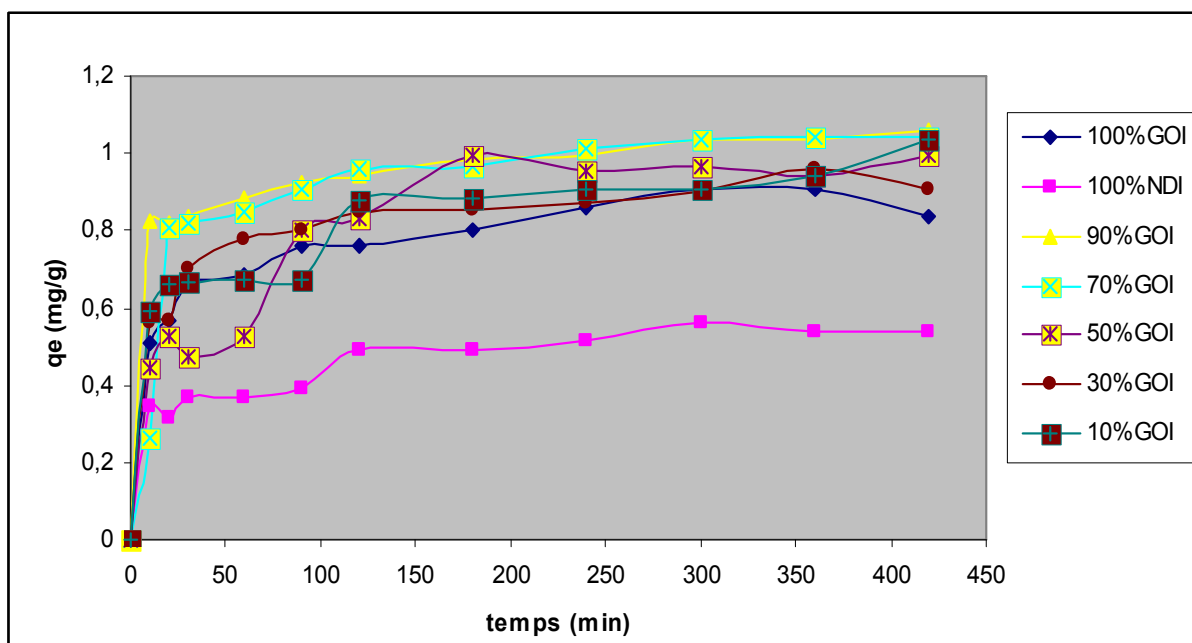


Figure VIII-2 : Capacité d'adsorption du cadmium en fonction du temps de contact (adsorbant à l'état imprégné) ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $w = 350 \text{ tr/ mn}$).

1/2- Effet d'interactions entre adsorbants sur la capacité d'adsorption en Cadmium

Les résultats obtenus ci-dessous indiquent que l'effet d'interaction est négligeable dans le cas des adsorbants non traités chimiquement alors qu'il est meilleur par rapport à celui sans interaction dans le cas des proportions d'adsorbants traitées chimiquement et cet effet est supérieur pour la proportion d'adsorbant de 10% GOI où la capacité d'adsorption au temps d'équilibre ($t = 120 \text{ mn}$) dans le cas sans interaction est de 0.517 mg/g alors qu'elle atteint une valeur de 0.817 mg/g dans le cas d'interaction.

Cela peut être dû à des interactions ou modifications des sites actifs d'adsorbants mélangés, pendant le traitement chimique ce qui augmente leur uniformité et améliore leur capacité adsorptive.

Etat natif :**Tableau VIII-1 :** Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GON+10%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t(mn)	90%GON+10%NDN avec interaction (mg/g)	90% GON+10%NDN sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,516	0,049
20	0,949	0,525
30	0,816	0,831
60	0,897	0,885
90	0,954	0,924
120	0,912	0,955
180	0,939	0,986
240	0,96	1,109
300	1,032	1,09
360	1,047	1,083
420	1,028	1,093

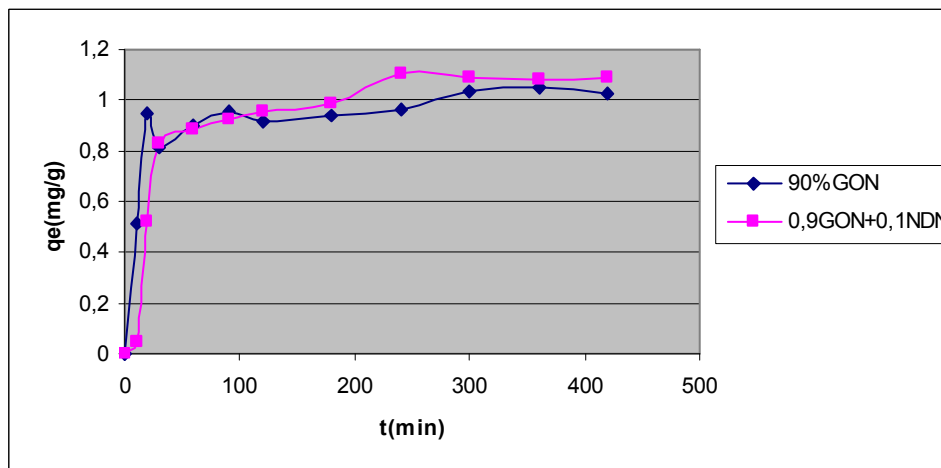
**Figure VIII-3 :** Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GON+10%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-2 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GON+30%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t(mn)	70%GON+30%NDN avec interaction (mg/g)	70% GON+30%NDN sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,745	0,148
20	0,977	0,527
30	0,973	0,769
60	0,925	0,855
90	0,925	0,884
120	0,997	0,946
180	0,987	0,993
240	1,066	1,087
300	1,013	1,09
360	1,054	0,66
420	1,055	1,099

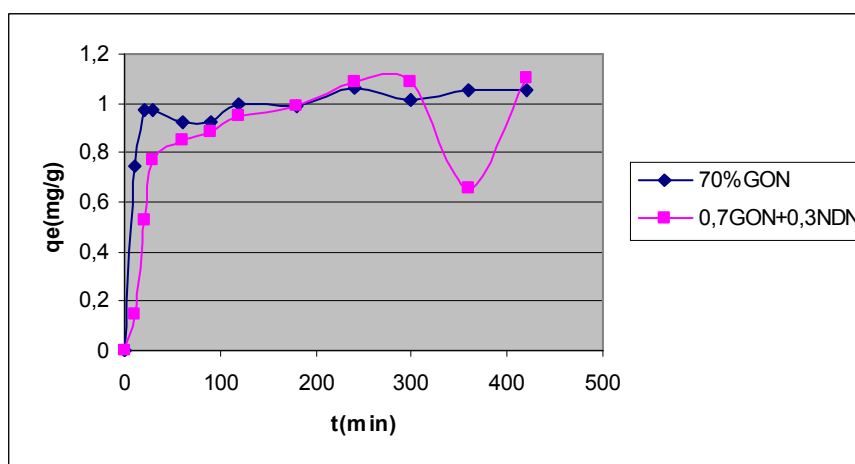


Figure VIII-4 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GON+30%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-3 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GON+50%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t(mn)	50%GON+50%NDN avec interaction (mg/g)	50% GON+50%NDN sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,604	0,247
20	0,904	0,528
30	0,952	0,708
60	0,929	0,825
90	1,011	0,843
120	0,925	0,937
180	1,012	1,001
240	1,105	1,065
300	1,041	1,09
360	1,09	1,095
420	1,111	1,105

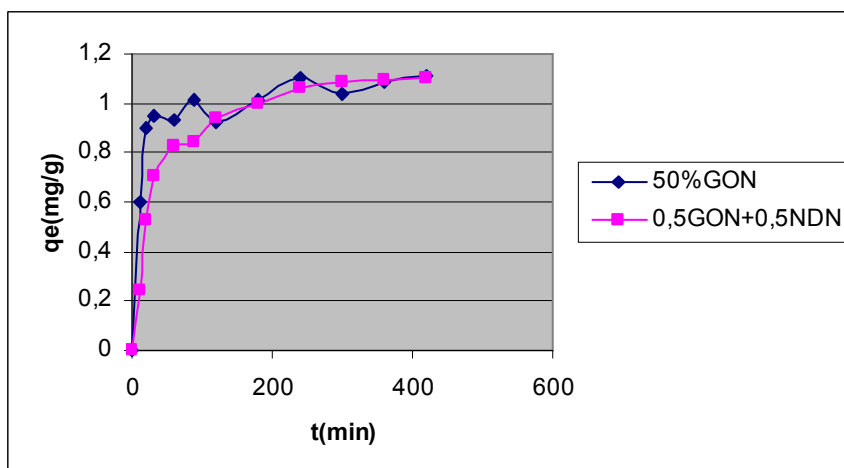


Figure VIII-5 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GON+50%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-4 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GON+70%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t(mn)	30%GON+70%NDN avec interaction (mg/g)	30% GON+70%NDN sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,382	0,346
20	1,053	0,529
30	0,993	0,76
60	1,024	0,795
90	1,087	0,802
120	1,081	0,928
180	1,104	1,009
240	1,128	1,043
300	1,124	1,09
360	1,088	1,101
420	1,134	1,111

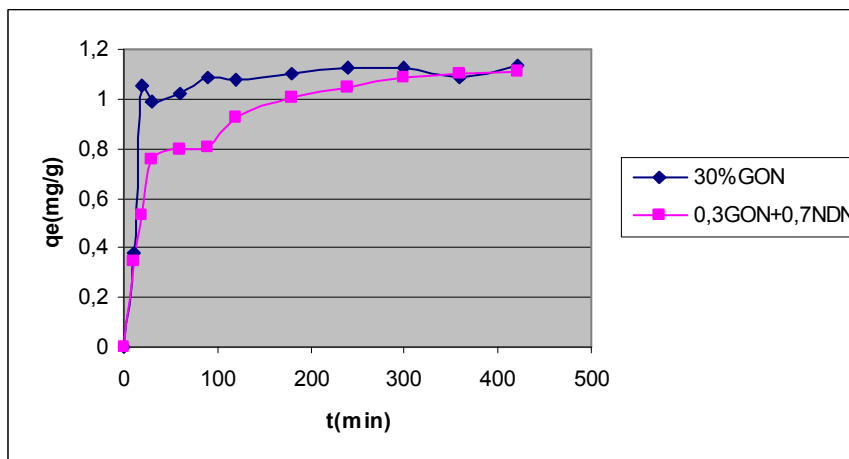


Figure VIII-6 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GON+70%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-5: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GON+90%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t(mn)	10%GON+90%NDN avec interaction (mg/g)	10% GON+90%NDN sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,446	0,445
20	0,577	0,531
30	0,619	0,535
60	0,707	0,765
90	0,817	0,762
120	0,994	0,919
180	1,034	1,016
240	1,071	1,021
300	1,11	1,09
360	1,14	1,107
420	1,111	1,117

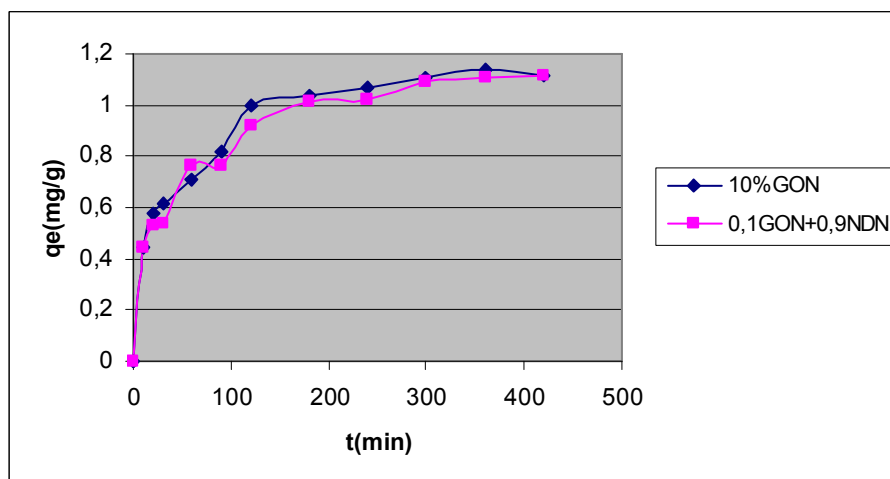


Figure VIII-7: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GON+90%NDN sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Etat imprégné :**Tableau VIII-6:** Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GOI+10%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t(mn)	90%GOI+10%NDI avec interaction (mg/g)	90% GOI+10%NDI sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,825	0,493
20	0,817	0,545
30	0,84	0,631
60	0,885	0,665
90	0,922	0,723
120	0,945	0,733
180	0,982	0,771
240	0,997	0,823
300	1,035	0,872
360	1,035	0,87
420	1,057	0,81

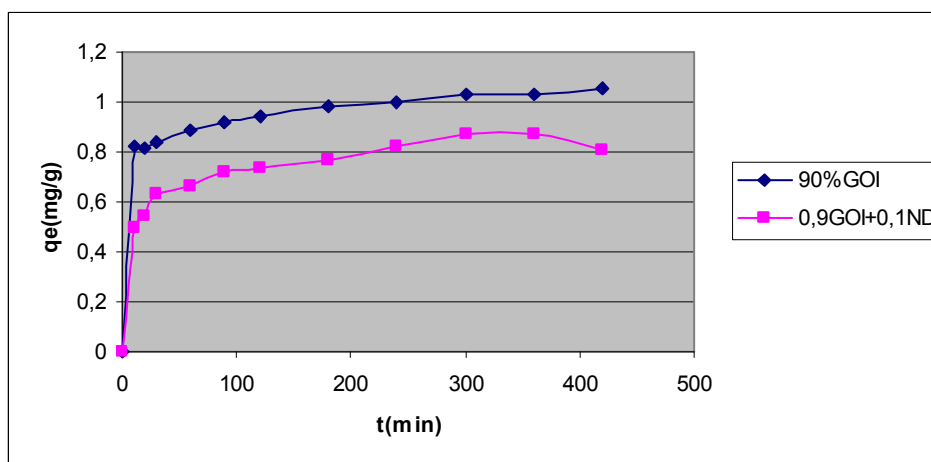
**Figure VIII-8:** Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 90%GOI+10%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-7: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GOI+30%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t (mn)	70%GOI+30%NDI avec interaction (mg/g)	70% GOI+30%NDI sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,262	0,46
20	0,81	0,417
30	0,817	0,572
60	0,847	0,591
90	0,907	0,65
120	0,96	0,679
180	0,967	0,708
240	1,012	0,755
300	1,035	0,804
360	1,042	0,797
420	1,042	0,75

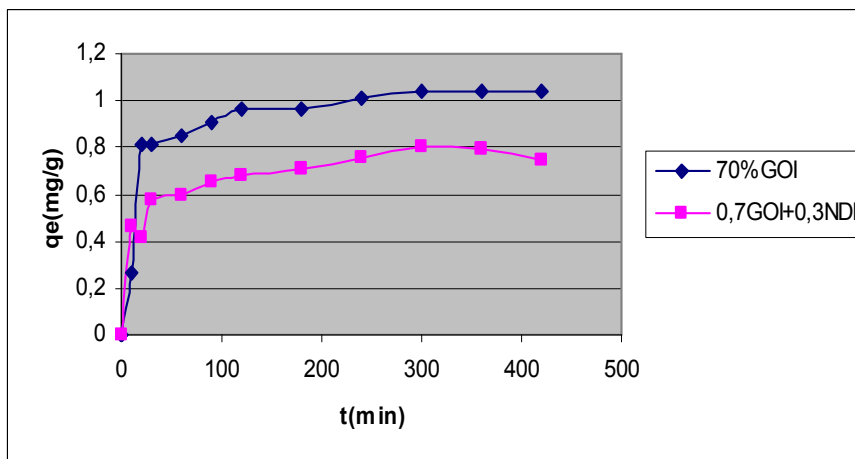


Figure VIII-9: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 70%GOI+30%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-8: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GOI+50%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t (mn)	50%GOI+50%NDI avec interaction (mg/g)	50% GOI+50%NDI sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,442	0,426
20	0,525	0,444
30	0,472	0,514
60	0,525	0,527
90	0,802	0,576
120	0,832	0,625
180	0,997	0,646
240	0,952	0,686
300	0,967	0,734
360	0,945	0,723
420	0,997	0,69

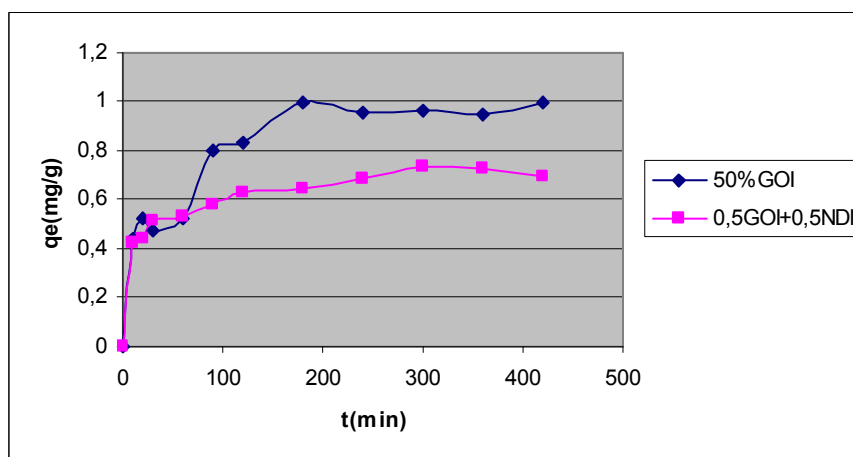


Figure VIII-10: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 50%GOI+50%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-9 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GOI+70%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t (mn)	30%GOI+70%NDI avec interaction (mg/g)	30% GOI+70%NDI sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,562	0,393
20	0,57	0,394
30	0,705	0,456
60	0,78	0,464
90	0,802	0,502
120	0,847	0,571
180	0,855	0,584
240	0,87	0,617
300	0,9	0,665
360	0,96	0,65
420	0,907	0,639

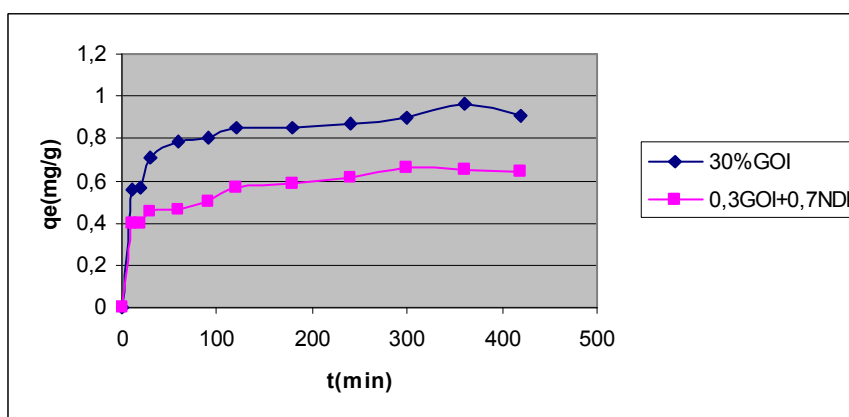


Figure VIII-11: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 30%GOI+70%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

Tableau VIII-10 : Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GOI+90%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact

t (mn)	10%GOI+90%NDI avec interaction (mg/g)	10% GOI+90%NDI sans interaction (mg/g)
0	0	0
10	0,592	0,36
20	0,66	0,343
30	0,667	0,397
60	0,675	0,4
90	0,675	0,429
120	0,877	0,517
180	0,885	0,521
240	0,907	0,549
300	0,907	0,597
360	0,945	0,577
420	1,035	0,57

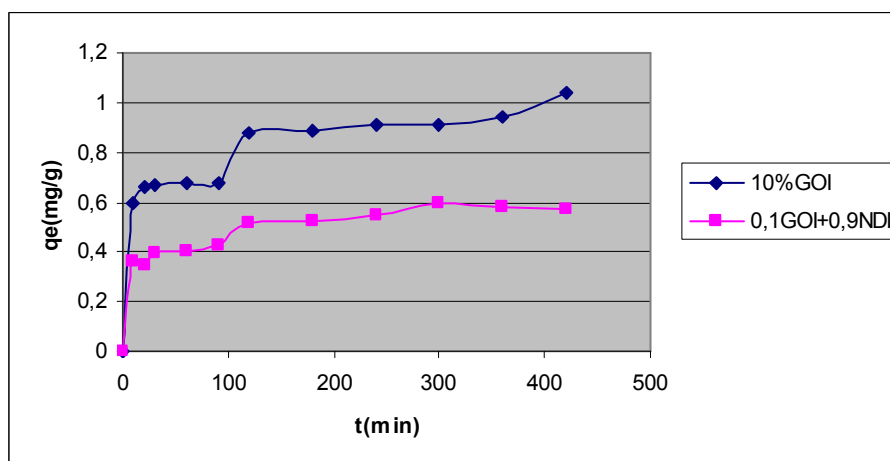


Figure VIII-12: Comparaison entre l'effet d'interaction et l'effet sans interaction d'adsorbant de proportion 10%GOI+90%NDI sur la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact ($C_0=17\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.5$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

1.3/ Etude de la cinétique d'adsorption du cadmium :

Les valeurs des paramètres de l'équation linéaire du pseudo – premier ordre et l'équation du pseudo – second ordre ainsi que leurs coefficients de corrélation sont récapitulés dans le tableau ci dessous :

Tableau VIII-11 : Paramètres cinétiques des équations du pseudo – premier et seconde ordre

types d'adsorbants	Equation du pseudo second ordre		
	qe,2 (mg/g)	k ₂	R ²
100%NDN+0%GON	1,053	0,055	0,9953
100%GON+0%NDN	1,1104	0,0944	0,9952
90%GON+10%NDN	1,0454	0,1053	0,9974
70%GON+30%NDN	1,059	0,1712	0,9986
50%GON+50%NDN	1,1102	0,1006	0,997
30%GO N+70%NDN	1,1202	-0,154	0,9522
10%GON+90%NDN	1,181	0,0368	0,9944
100%NDI+0%GOI	0,5633	0,1011	0,9936
100%GOI+0%NDI	0,9132	0,0602	0,9891
90%GOI+10%NDI	1,0514	0,1238	0,9983
70%GOI+30%NDI	1,0748	0,0676	0,9973
50%GOI+50%NDI	1,0364	0,0407	0,9893
30%GOI+70%NDI	0,939	0,1006	0,9972
10%GOI+90%NDI	1,2418	0,0087	0,4706

Les coefficients de corrélation de l'équation cinétique du pseudo – seconde ordre, sont élevés sauf dans le cas de 10% de GOI ($R^2 = 0.4706$) et les valeurs théoriques $q_{e,2}$ obtenus à partir de cette équation sont proches de celles expérimentales ce qui nous permet de suggérer que l'adsorption du Cadmium sur les différents adsorbant est mieux représentée par le processus cinétique du pseudo – seconde ordre.

Comme on le constate les valeurs de la capacité d'adsorption dans le cas du mélange d'adsorbant sont meilleures pour la majorité des proportions en les comparant avec les deux adsorbants séparés. La capacité maximale obtenue est pour les proportions d'adsorbants de 30% GON et 10% GOI (1.1202 mg/g et 1.2418 mg/g respectivement).

Cela nous permet de conclure que le mélange entre les deux adsorbants améliore leur capacité d'adsorption.

1/4- L'effet du pH de la solution :

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. Les figures VIII-13 et VIII-14 nous montrent l'effet du pH sur l'adsorption du cadmium. On constate d'après ces deux figures que la capacité d'adsorption pour les différents types d'adsorbants augmente avec l'augmentation du pH de la solution.

Les résultats montrent que le pH acide est défavorable pour l'adsorption des ions de cadmium. Ces résultats corroborent les travaux menés par Francesca Pagnanelli et al [28] qui ont fait l'étude de la biosorption des métaux sur un déchet d'agriculture, le grignon d'olive.

A pH acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une répulsion électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant causées par les protons H^+ et les charges positives du cadmium. Entre pH 5 et 7 on remarque une augmentation en capacité d'adsorption des ions métalliques ce qui peut être expliqué par la dissociation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant et qui deviennent

chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution. Au delà du pH 7 on constate une diminution de capacité de rétention du cadmium due à la précipitation des ions de cadmium sous forme de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Aussi on constate que le mélange des deux adsorbants permet l'amélioration de leur capacité adsorptive. La quantité adsorbée maximale obtenue était à un pH de 7 pour la proportion d'adsorbant 50% GON et 50%GOI et qui est de l'ordre de 1.207 mg/g et 1.196mg/g respectivement.

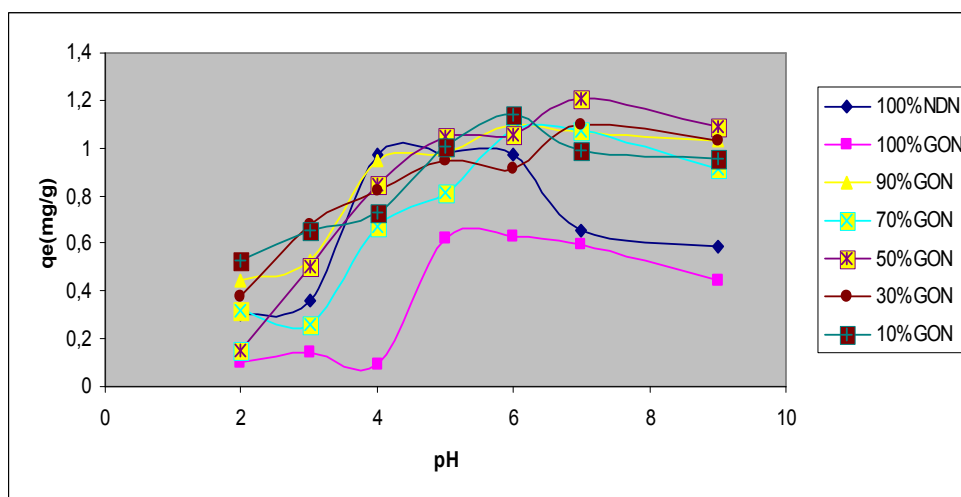


Figure VIII-13 : Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ($C_0=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

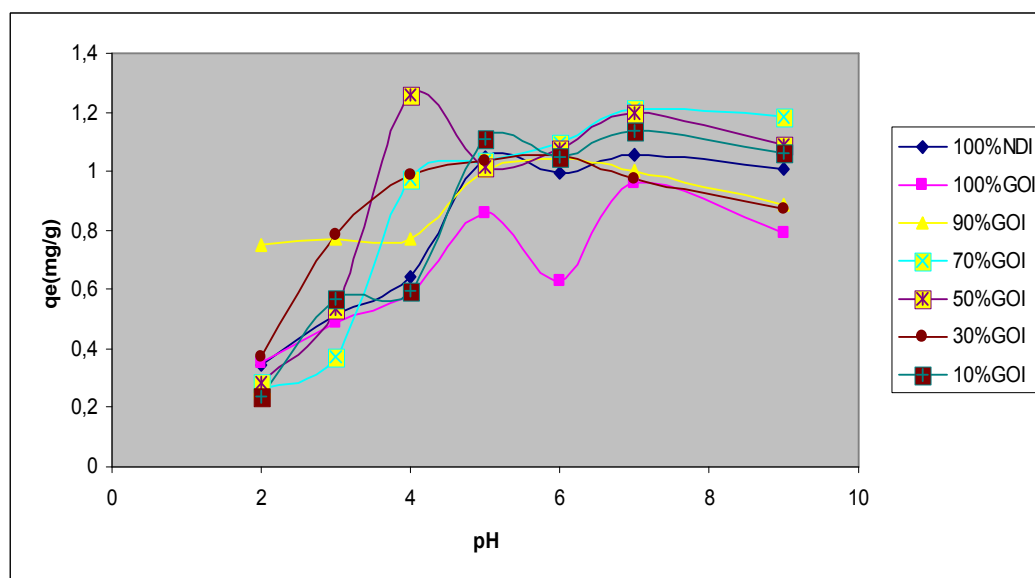


Figure VIII-14 : Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($C_0=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$)

1/5- L'effet de la température:

Etat natif :

La figure VIII-15 montre un effet marqué de la température sur le taux d'adsorption des différents adsorbants. Nous constatons que l'augmentation de température entre 10 à 20 C° induit une augmentation de la capacité d'adsorption pour la majorité des adsorbants, entre 20 à 30°C on remarque une diminution pour quelques adsorbants (100%GON, 90%GON, et 10%GON) et une augmentation pour d'autres (100%NDN, 70%GON, 50%GON et 30%GON). Au delà de 30°C on constate une augmentation de capacité d'adsorption pour tous les adsorbants. La capacité d'adsorption maximale est obtenue à une température de 40°C pour 50% GON (1.2mg/g) et qui est supérieure à celle de 100%NDN et 100%GON (1.168mg/g et 1.177mg/g respectivement).

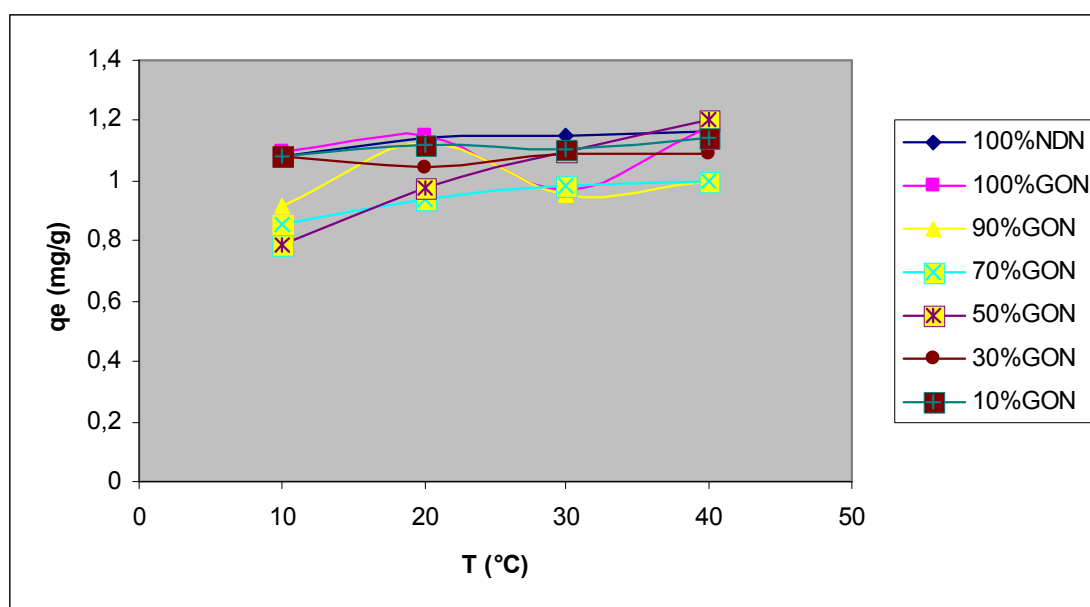


Figure VIII-15: Effet de la température sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ($C_0=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH} = 5.5$)

Etat imprégné :

Les résultats obtenus sont représentés par la figure VIII-16. L'augmentation de température entre 10 à 20 C° induit une augmentation de la capacité d'adsorption pour certains adsorbants (100%GOI, 90%GOI, 50%GOI et 10%GOI) et une diminution pour d'autres (100%NDI, 70%GOI et 30%GOI).

Entre 20 à 30°C on remarque une diminution pour la majorité des adsorbants à l'exception de 100%NDI et 30%GOI où on remarque une augmentation. Au delà de 30°C on constate une augmentation en capacité d'adsorption pour tous les adsorbant. La valeur maximale d'adsorption obtenue est pour 100% NDN (1.235mg/g) à une température de 40°C suivie de celle de 50%GOI (1.231mg/g) à une température de 20°C.

La comparaison des résultats obtenus à l'état natif et après traitement nous permettent de constater que l'effet du traitement chimique est faible dans le cas d'adsorbants séparés alors qu'il y a une amélioration de capacité adsorptive pour la majorité des proportions d'adsorbant après traitement chimique, (0.974 mg/g et 1.231mg/g pour 50%GON et 50%GOI respectivement à température ambiante, 20°C)

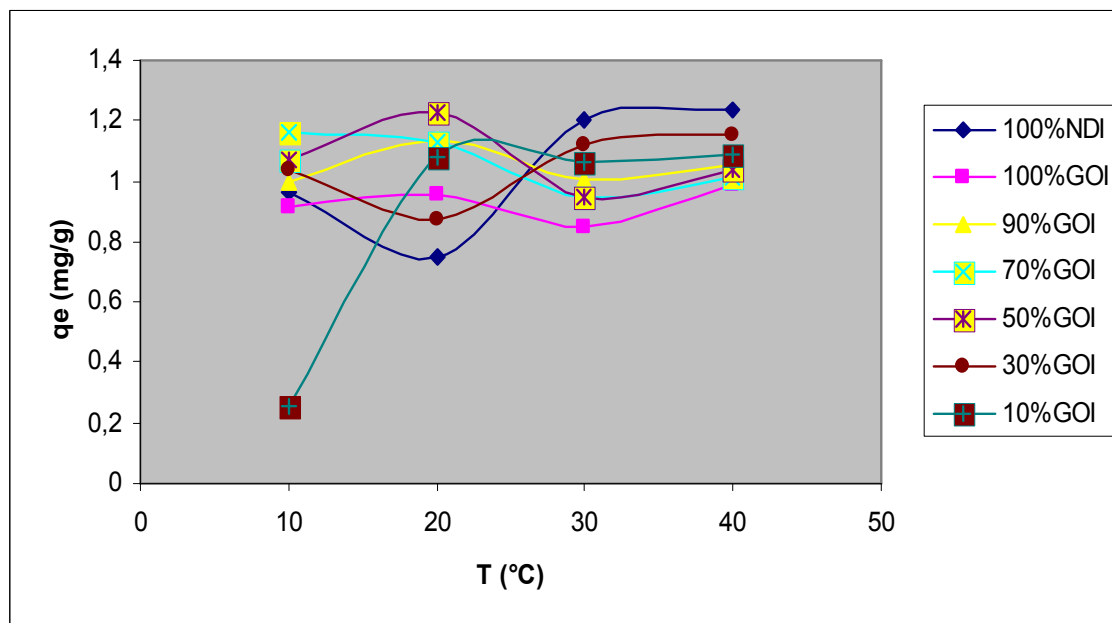


Figure VIII-16: Effet de la température sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($C_0=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH} = 5.5$).

1/6- L'effet de la concentration initiale en Cadmium:

L'effet de la concentration initiale en Cd(II) était étudié à un pH constant (5.5), dose d'adsorbant de 13.33g/l et une température ambiante de 20°C.

Les résultats présentés par les figures VIII-17 et VIII-18 indiquent qu'avec l'augmentation de la concentration initiale en Cd(II), le pourcentage de réduction de cet ion métallique diminue alors que sa quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) augmente.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale en ions de Cd(II) peut être due à l'augmentation de la surface spécifique d'adsorption

D'après les résultats obtenus dans le cas d'adsorbant non traités chimiquement on constate que le mélange des deux adsorbants permet d'améliorer leur capacité adsorptive tel que pour 50% GON (3.257 mg/g) par rapport à 100%NDN et 100%GON (2.979mg/g et 3.154mg/g respectivement). Alors que pour les adsorbants traités chimiquement les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas d'adsorbant séparés (3.2 mg/g pour 100%NDI et 2.97mg/g pour 100%GOI)

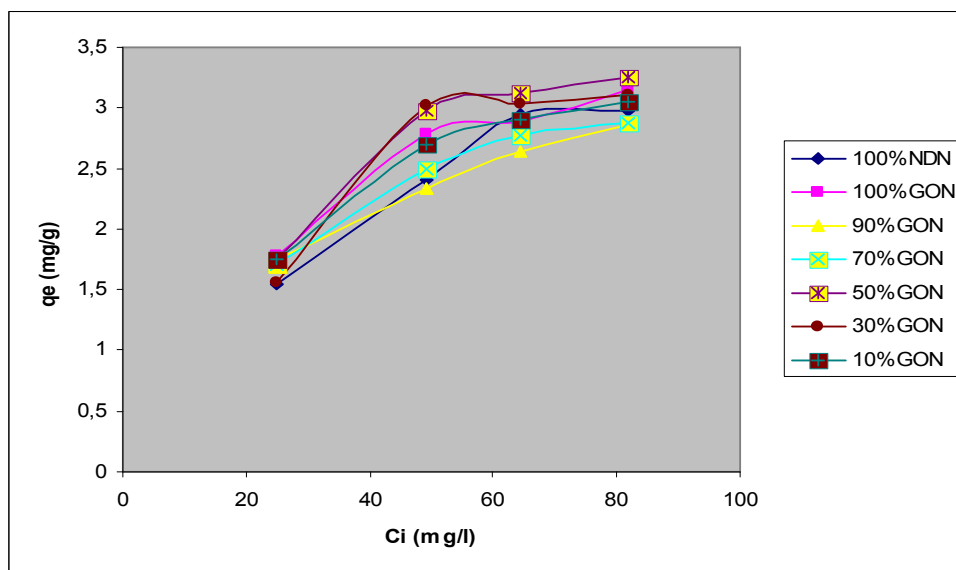


Figure VIII-17 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur des adsorbants à l'état natif. ($T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 120$ mn, $w = 350$ tr/mn, $\text{pH} = 5.5$).

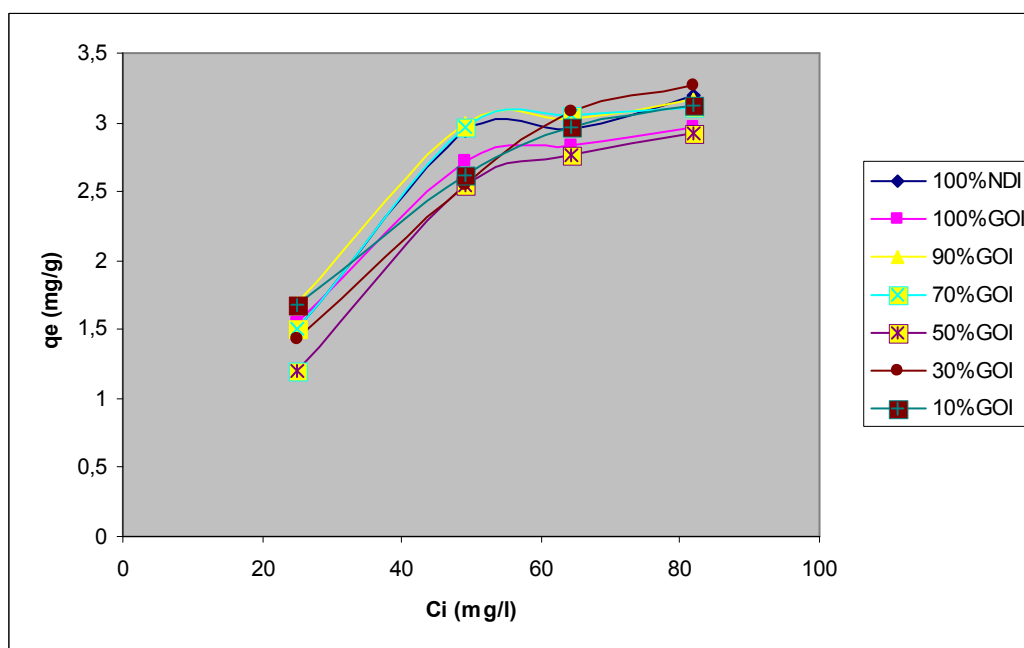


Figure VIII-18 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 120$ mn, $w = 350$ tr/mn, $\text{pH} = 5.5$).

1/7- Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'isotherme obtenue est du type L correspondant à une adsorption d'une couche monomoléculaire, d'où la possibilité d'appliquer aussi bien la loi de LANGMUIR que celle de FREUNDLICH.

- Application du modèle de Langmuir

A/ A l'état natif :

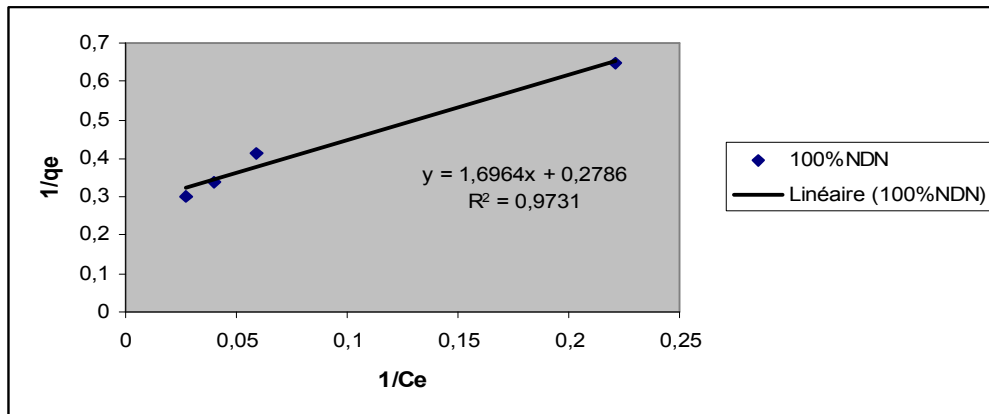


Figure VIII-19 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDN

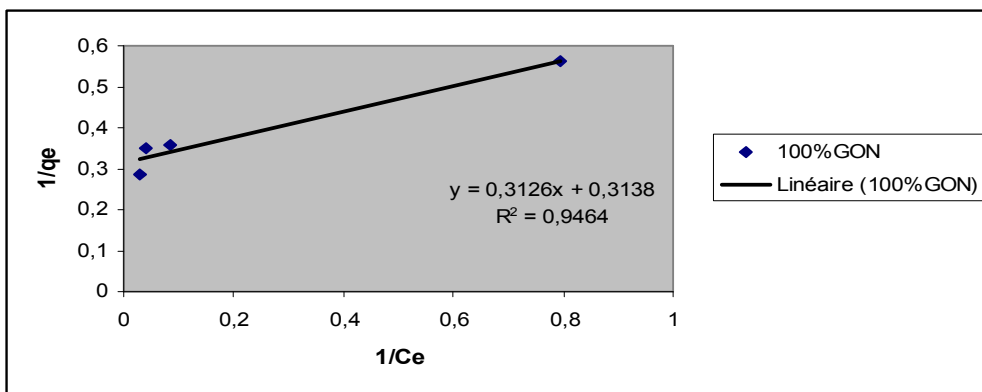


Figure VIII-20 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GON

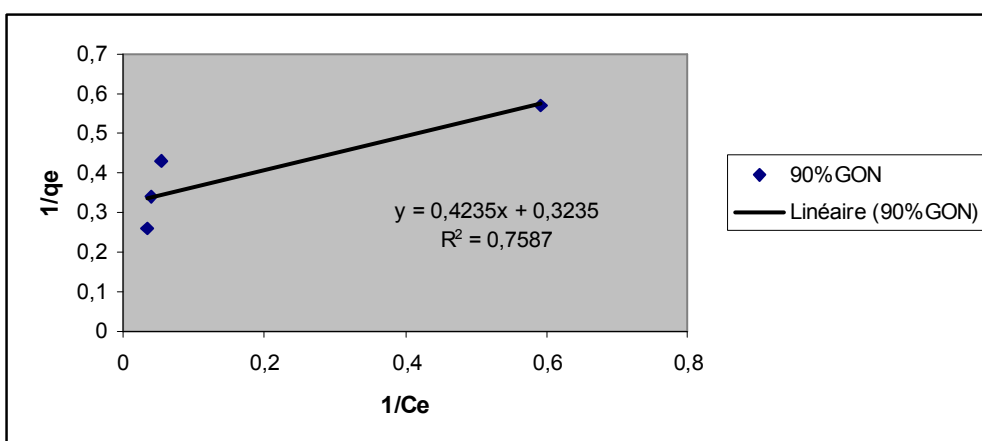


Figure VIII-21 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GON

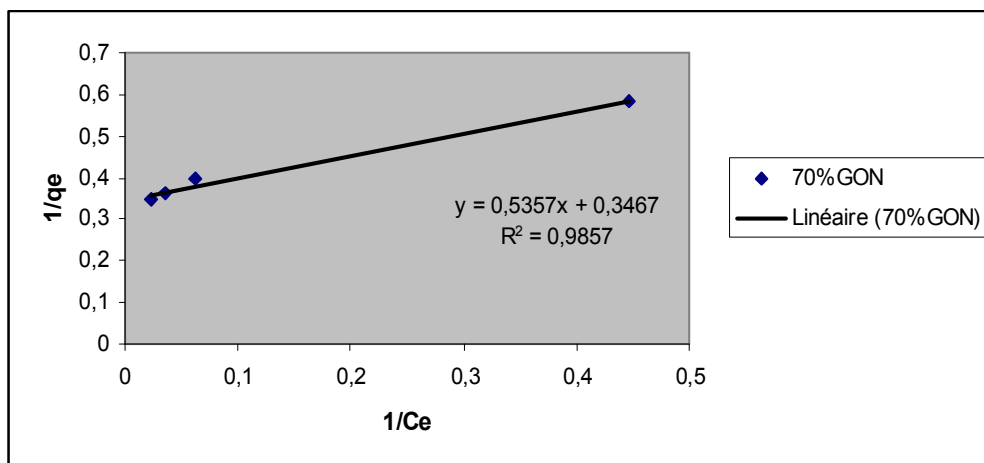


Figure VIII-22 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GON

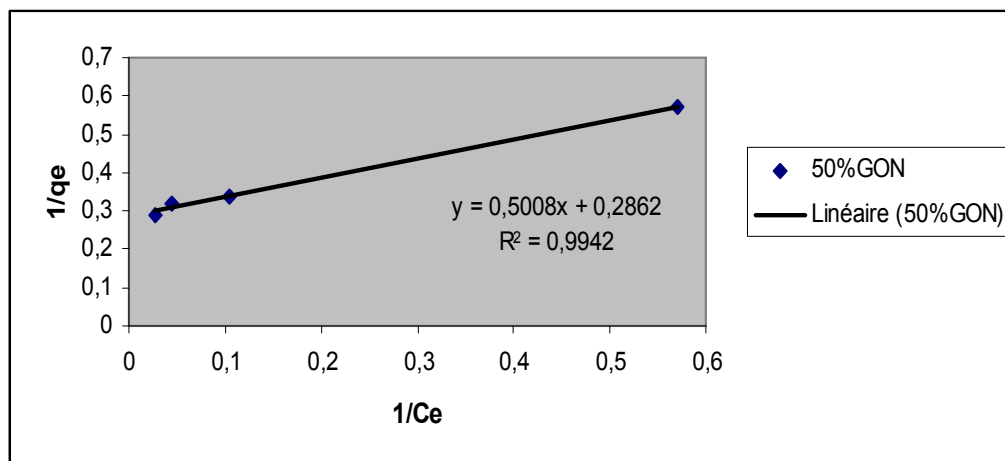


Figure VIII-23 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GON

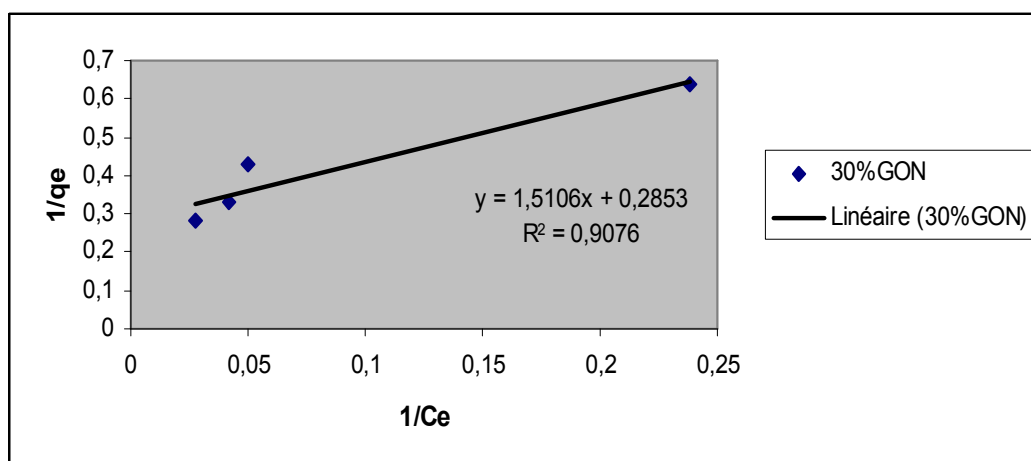


Figure VIII-24: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GON

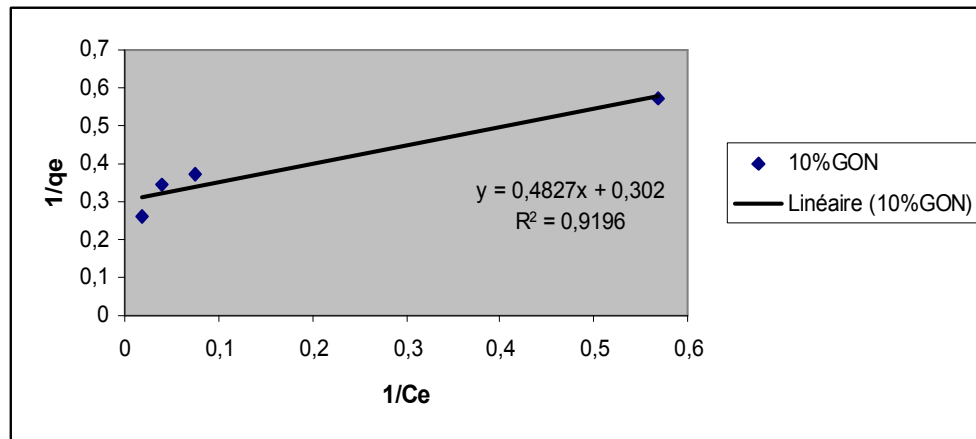


Figure VIII-25 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GON

B/ L'état imprégné :

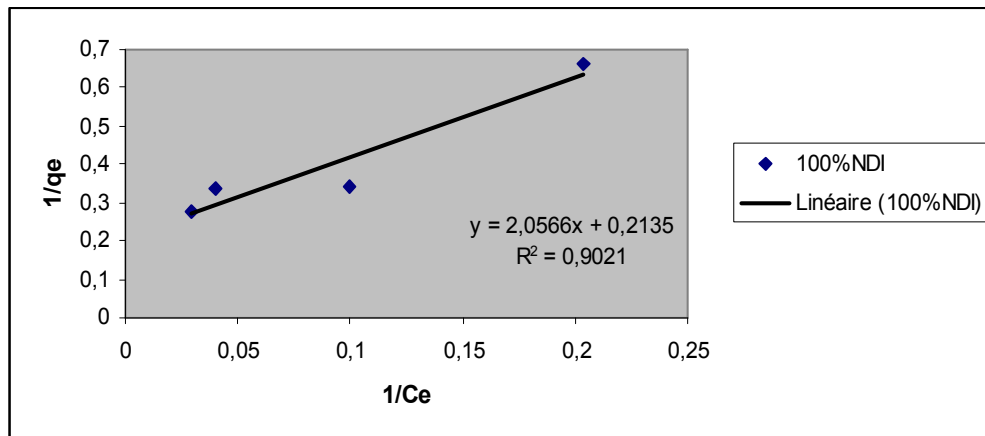


Figure VIII-26 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDI

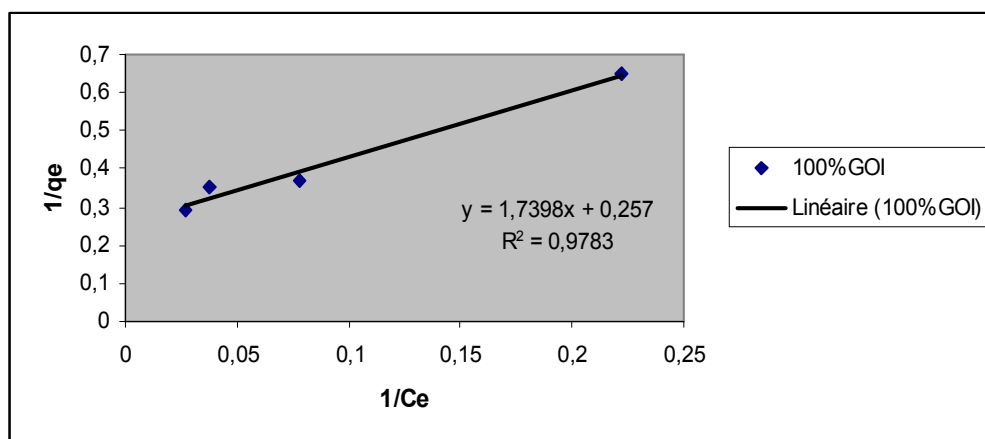


Figure VIII-27 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GOI

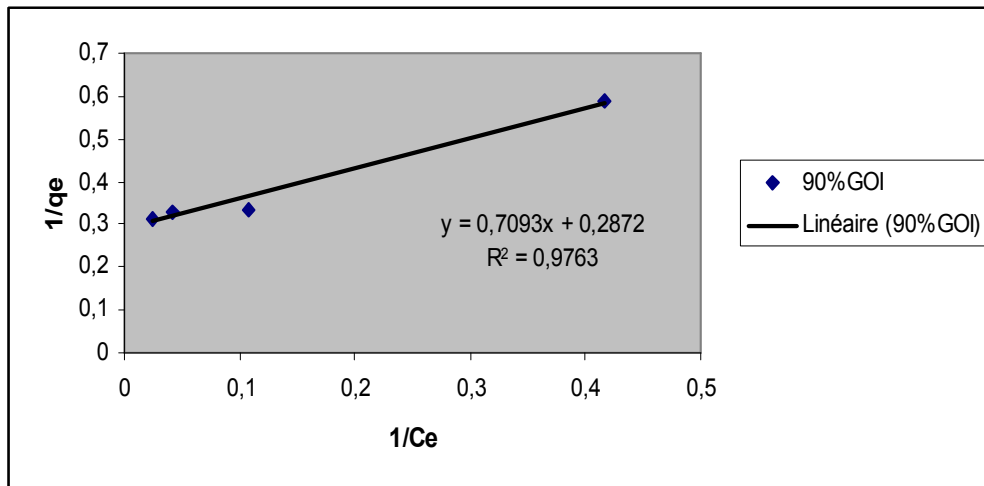


Figure VIII-28: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GOI

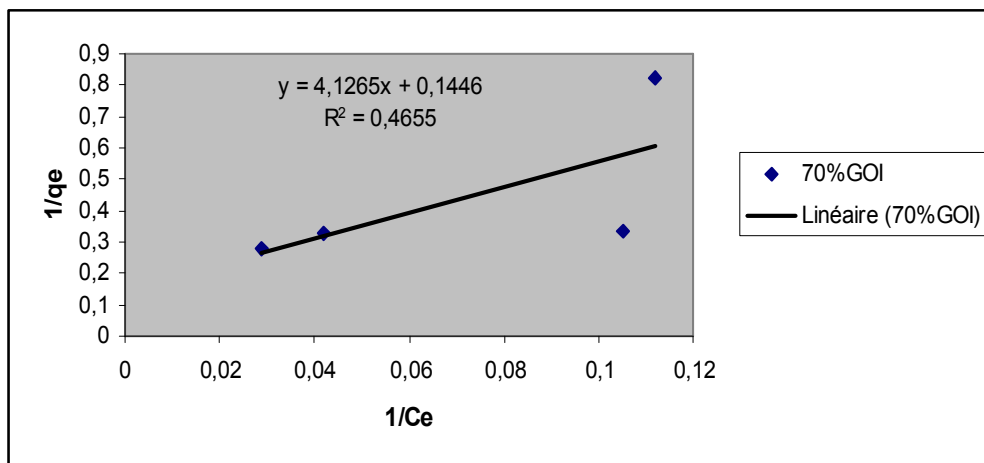


Figure VIII-29 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GOI

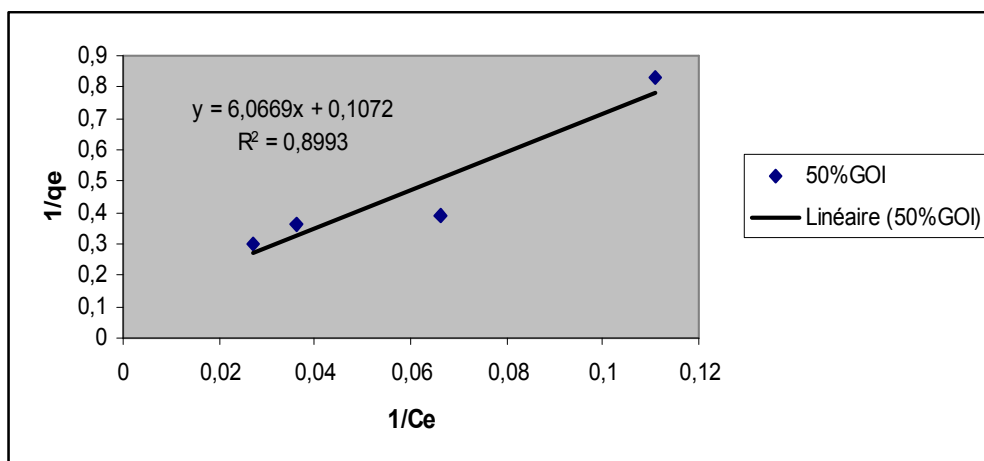


Figure VIII-30 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GOI

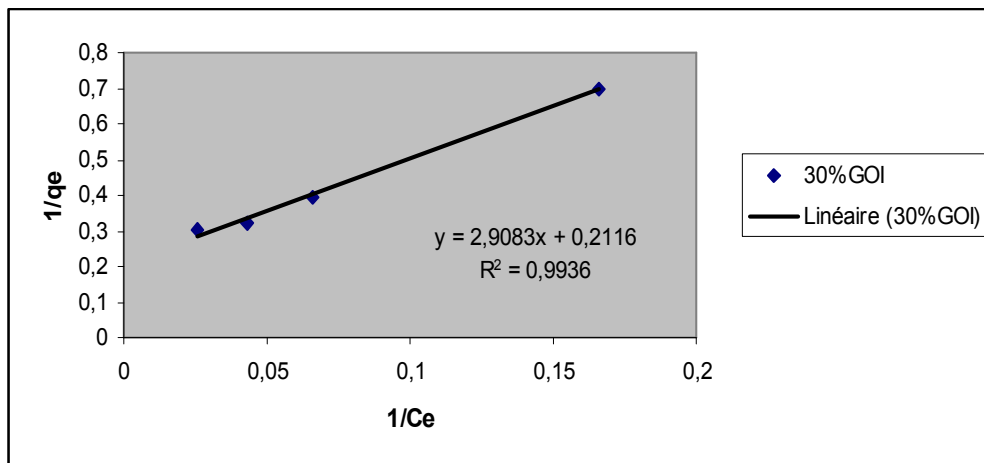


Figure VIII-31 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GOI

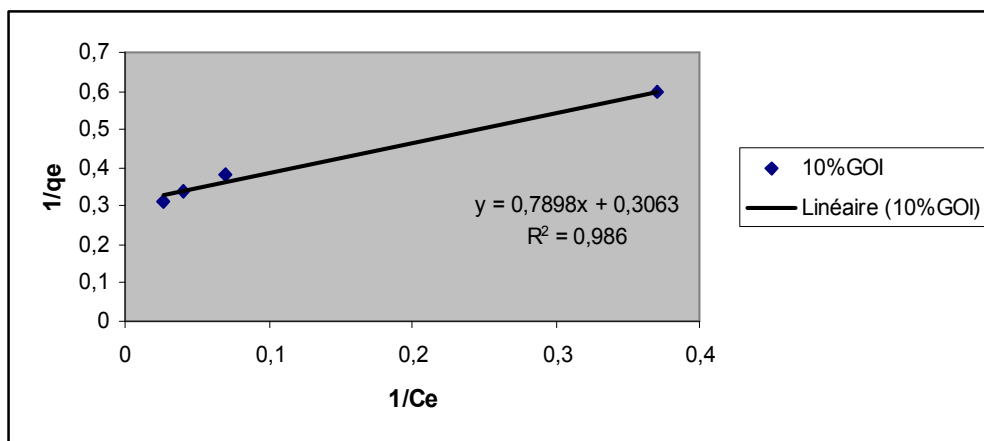


Figure VIII-32 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GOI

- **Application du modèle de Freundlich**

A/ A l'état natif :

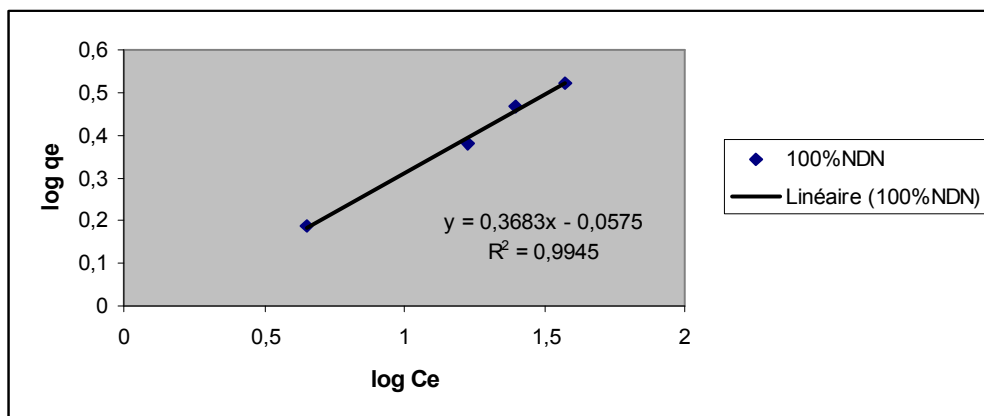


Figure VIII-33 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDN

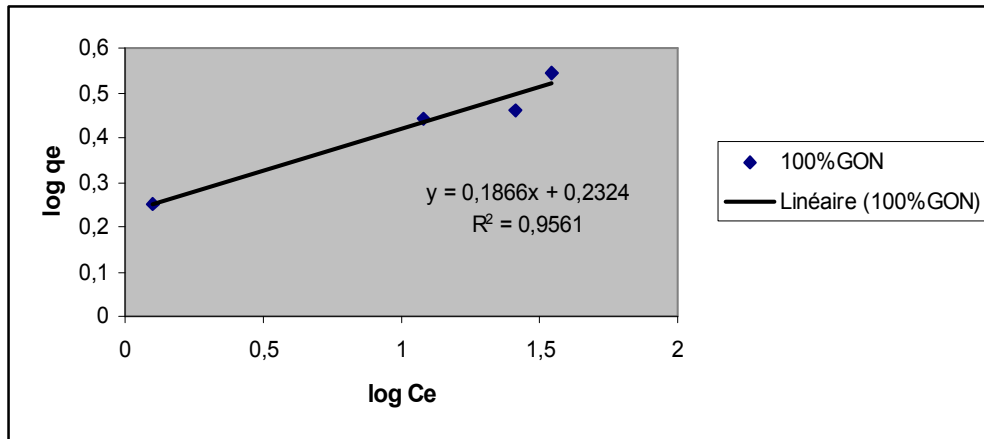


Figure VIII-34 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GON

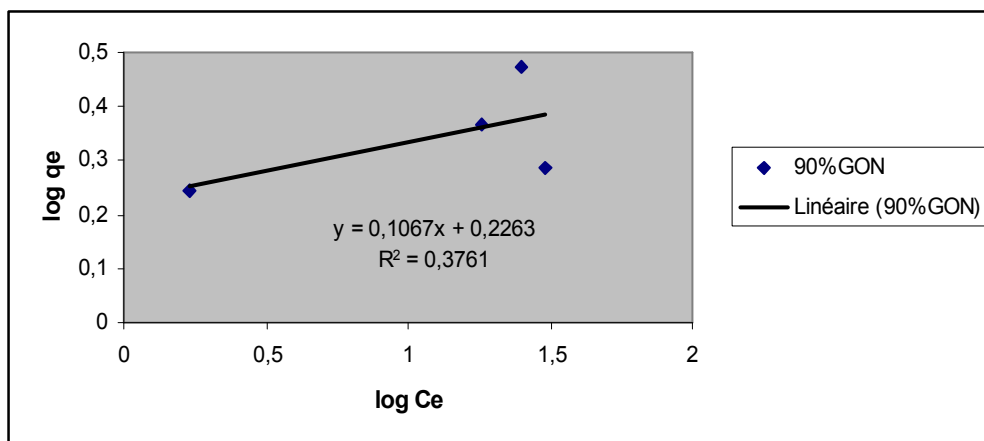


Figure VIII-35 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GON

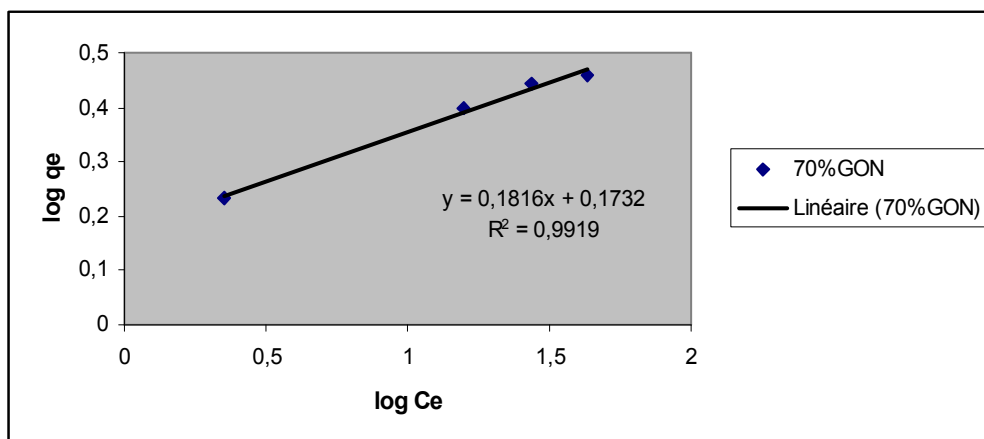


Figure VIII-36 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GON

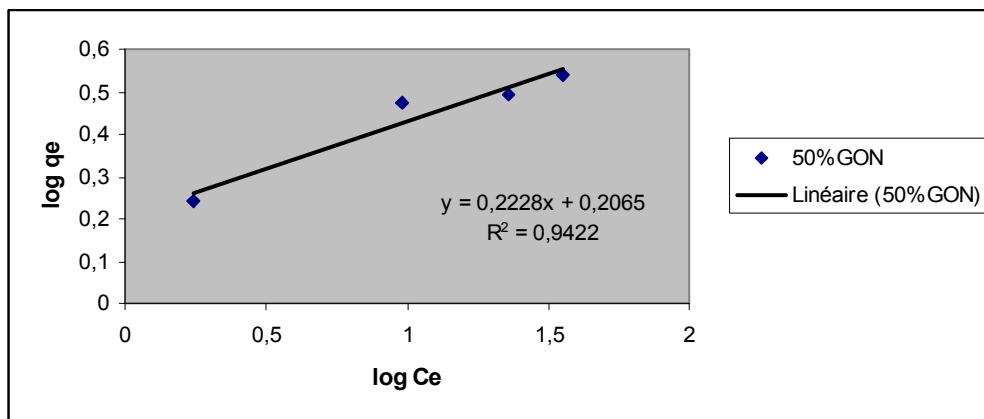


Figure VIII-37 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GON

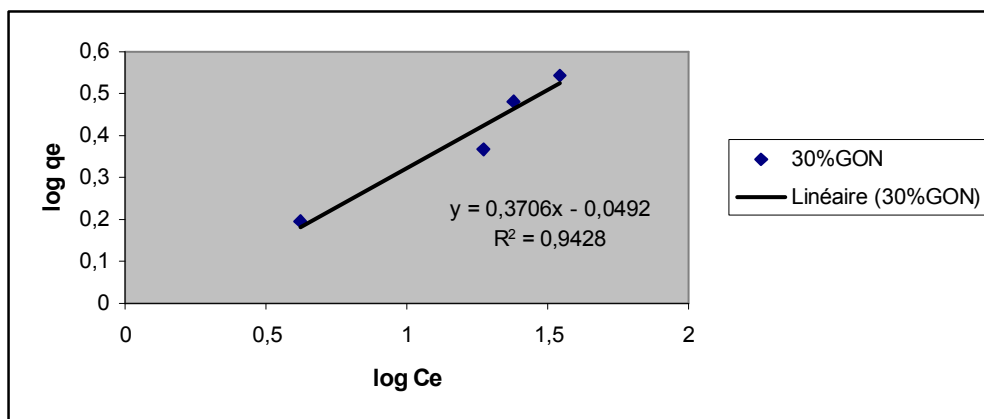


Figure VIII-38 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GON

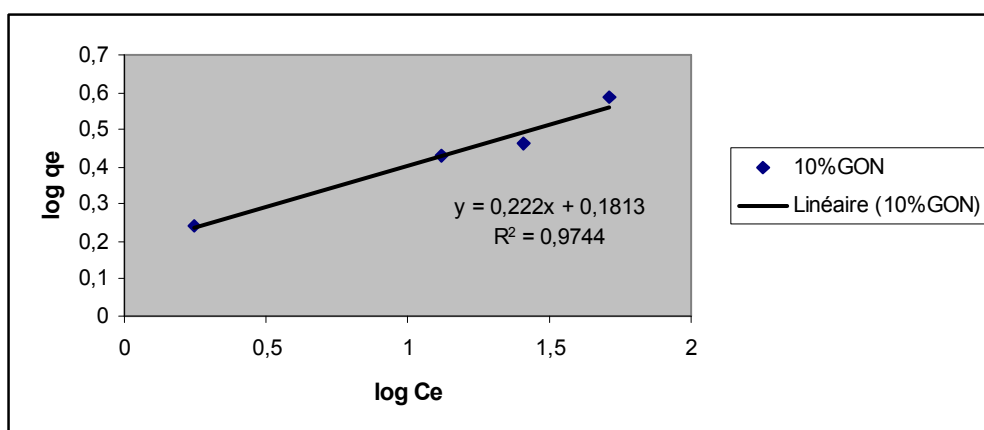
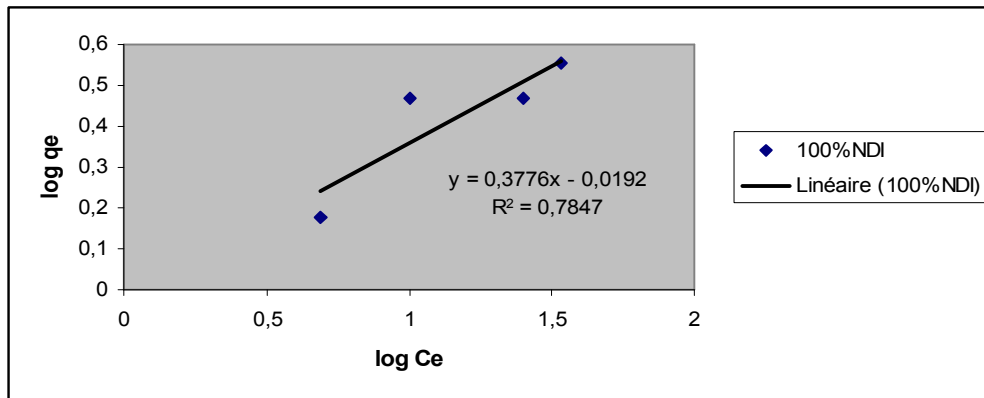
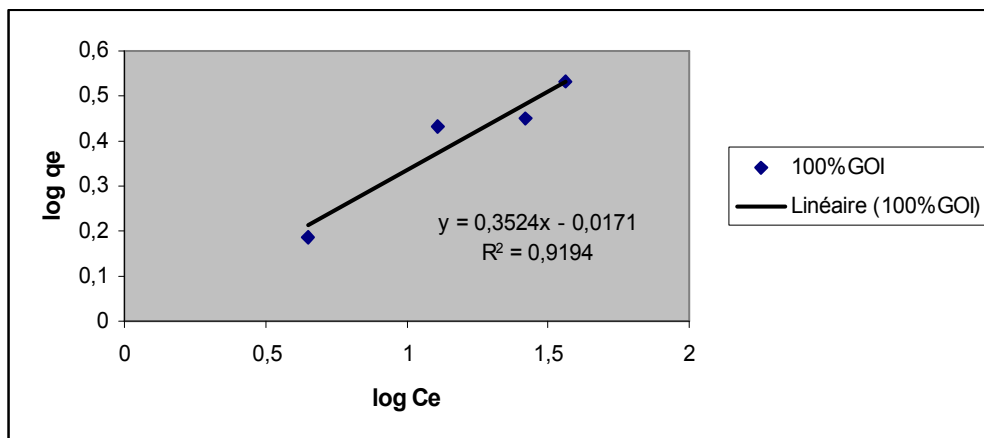
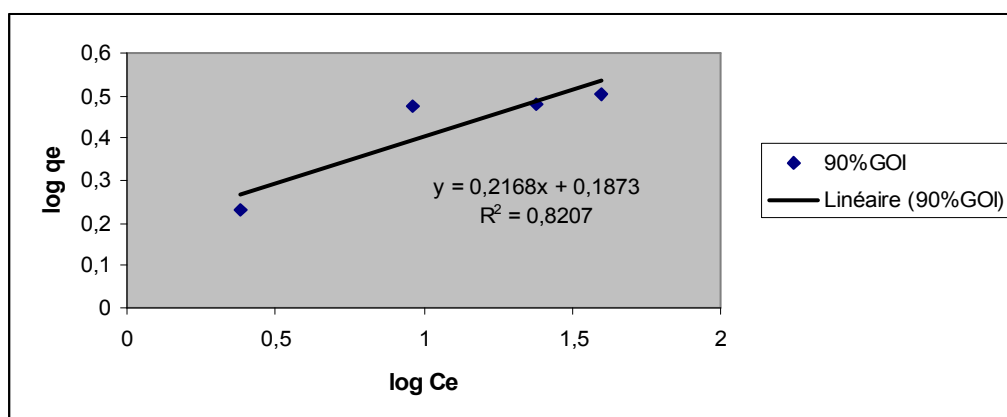


Figure VIII-39 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GON

B/ L'état imprégné :**Figure VIII-40 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% NDI**Figure VIII-41 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 100% GOI**Figure VIII-42 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 90% GOI

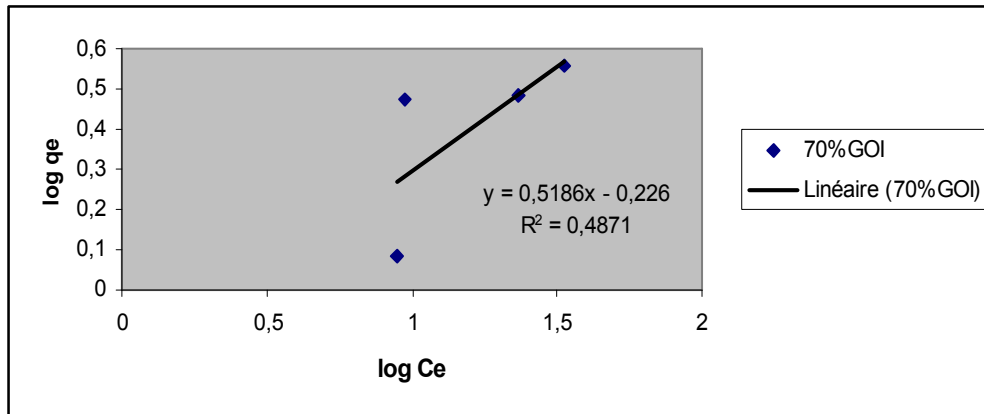


Figure VIII-43: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 70% GOI

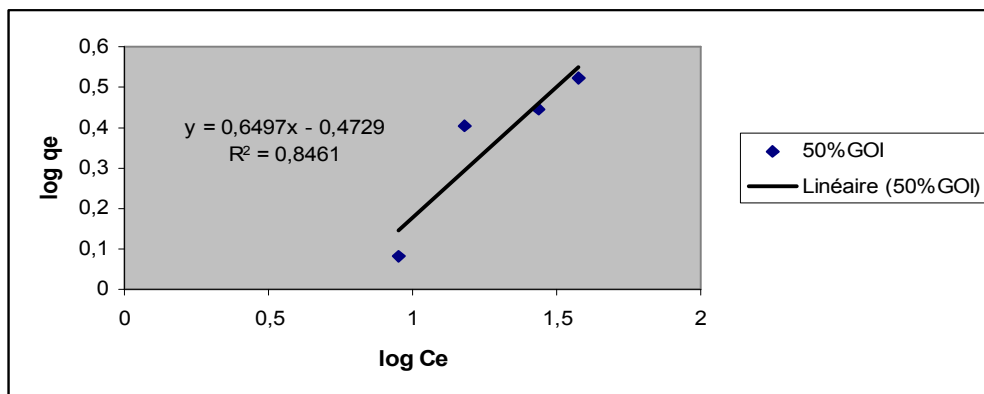


Figure VIII-44: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 50% GOI

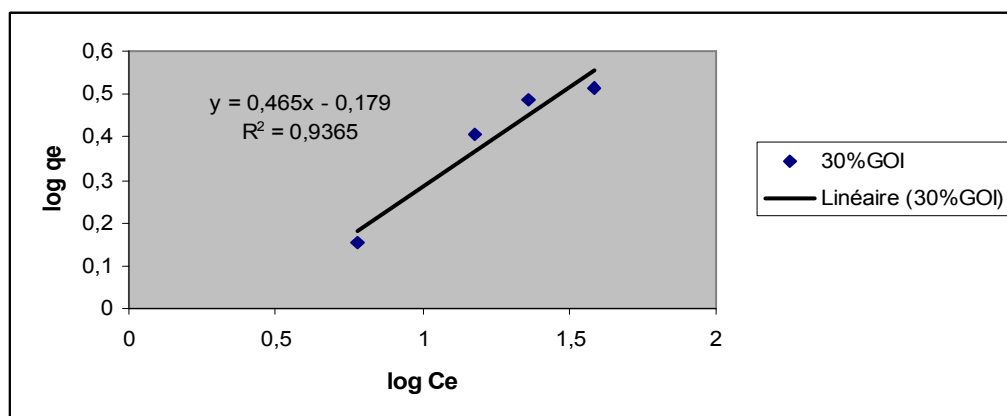


Figure VIII-45: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 30% GOI

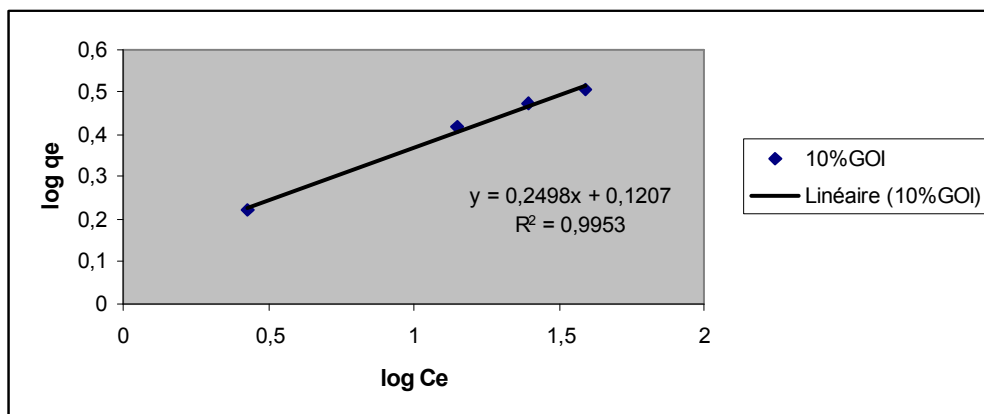


Figure VIII-46: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cadmium sur 10% GOI

Les paramètres de Langmuir et Freundlich sont récapitulés dans le tableau VIII-12 :

Tableau VIII-12 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour les différents types d'adsorbants utilisés

types d'adsorbants	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich		
	qm (mg/g)	b	R ²	R _L x 10 ⁴	K _F	1/n	R ²
100%NDN+0%GON	0,589	6,089	0,9731	20,025	0,876	0.368	0,9945
100%GON+0%NDN	3,199	0.996	0,9464	121,179	1,708	0.187	0,9561
90%GON+10%NDN	2,361	1,309	0,7587	92,471	1,684	0.107	0,3761
70%GON+30%NDN	1,867	1,545	0,9857	78,457	1,49	0.182	0,9919
50%GON+50%NDN	1,997	1,749	0,9942	69,369	1,009	0.223	0,9422
30%GO N+70%NDN	0,662	5,295	0,9076	23,020	0,893	0.371	0,9428
10%GON+90%NDN	2,072	1,598	0,9196	75,875	1,518	0.222	0,9744
100%NDI+0%GOI	0,486	9,633	0,9021	12,667	0,957	0.378	0,7847
100%GOI+0%NDI	0,575	6,769	0,9783	18,017	0,961	0.352	0,9194
90%GOI+10%NDI	1,41	2,47	0,9763	49,226	1,539	0.217	0,8207
70%GOI+30%NDI	0,242	28,577	0,4655	4,273	0,594	0.519	0,4871
50%GOI+50%NDI	0,165	56,594	0,8993	2,158	0,336	0.650	0,8461
30%GOI+70%NDI	0,344	13,744	0,9936	8,888	0,662	0.465	0,9365
10%GOI+90%NDI	1.266	2,578	0,986	47,158	1,32	0.250	0,9953

- **Model de Langmuir :**

D'après le paramètre d'équilibre R_L, définit comme suit [111] :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

On trouve $0 < R_L < 1$, donc on peut dire que l'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du Cadmium sur les différents adsorbants.

- **Model de Freundlich:**

Le paramètre d'intensité, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque $1/n=0$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [109].

Donc d'après les résultats obtenus, l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption du Cadmium sur les différents adsorbants.

1/8- L'effet de la taille des particules :

Les figures VIII-47 et VIII-48 indiquent que l'augmentation de la taille des particules influence la rétention du Cd (II). Nous constatons que la capacité de rétention du Cd(II) augmente avec la diminution de la taille des particules. Cela peut être dû à la relation entre la surface spécifique effective des particules d'adsorbant et leur taille. La surface effective augmente lors de la diminution de la taille des particules et par conséquent la capacité de rétention par unité de masse d'adsorbant augmente.

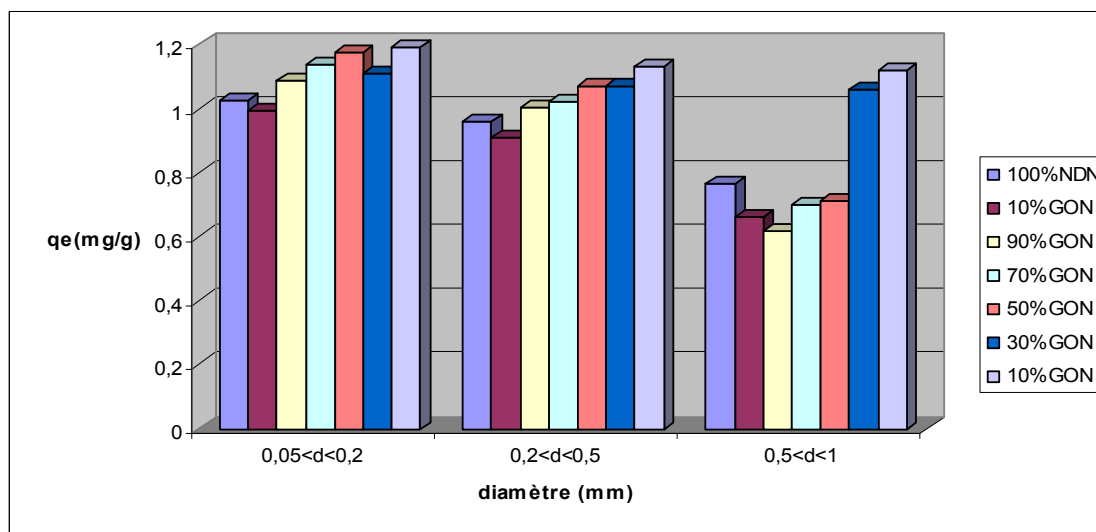


Figure VIII-47: Effet de la taille des particules sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ($C_0=17\text{mg/l}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$).

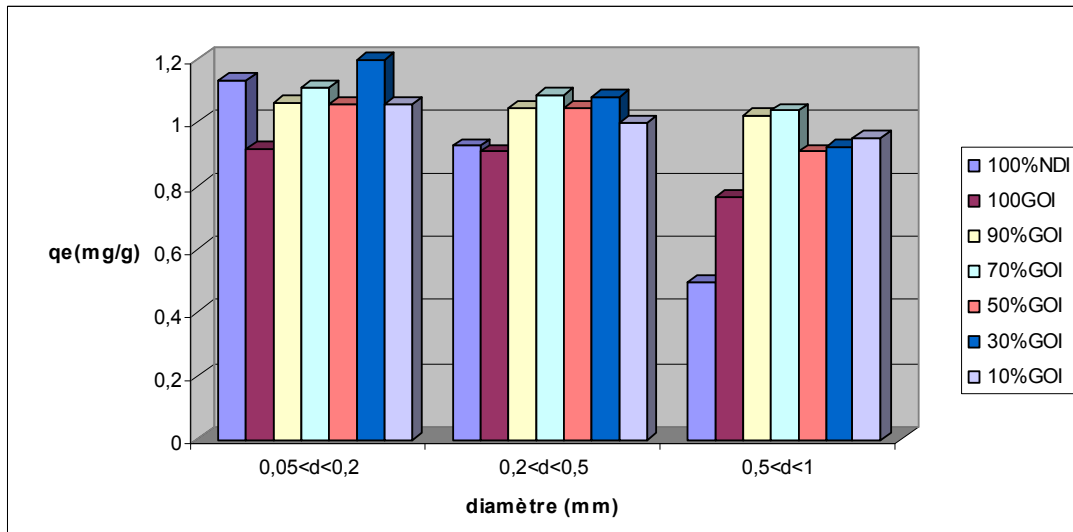


Figure VIII-48: Effet de la taille des particules sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($C_0=17\text{mg/l}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $\text{pH}=5.5$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$).

1/9- Calcul des paramètres thermodynamiques :

1/9-1 Calcul de l'énergie libre (ΔG°) :

Pour estimer l'effet de la température sur l'adsorption du Cadmium sur les différentes proportions d'adsorbants, l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été déterminées.

La constante d'équilibre apparente (\hat{K}_c) de l'adsorption est définie comme suit [112] :

$$\hat{K}_c = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \quad (1)$$

Où :

$C_{ad,e}$: la concentration du Cadmium sur l'adsorbant à l'équilibre (mg/l).

La valeur de \hat{K}_c est utilisée dans l'équation ci-dessous à fin de déterminer la variation d'énergie libre de Gibbs d'adsorption (ΔG°) :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \hat{K}_c \quad (2)$$

La variation d'enthalpie (ΔH°) et d'entropie (ΔS°) peut être obtenue à partir de la pente et l'interception de l'équation de Van't Hoff de (ΔG°) en fonction de T :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3)$$

Où :

ΔG° est la variable d'énergie libre standard de Gibbs (J).

R est la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

Et T est la température absolue (K).

Les valeurs de la variable standard d'énergie libre (ΔG°), pour le processus d'adsorption obtenues de l'équation (2) ainsi que les valeurs d'enthalpie (ΔH°) et d'entropie (ΔS°) sont donnés dans le tableau VIII-13

Tableau VIII—13 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cadmium

adsorbants	T° (°C)	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (Kj/molK)
100%NDN+0%GON	10	-4,035	12584,902	59,5914
	20	-5,286		
	30	-5,69		
	40	-6,233		
100%GON+0%NDN	10	-4,332	926,807	46,861
	20	-5,501		
	30	-2,891		
	40	-6,476		
90%GON+10%NDN	10	-2,176	-204,283	10,4657
	20	-5,029		
	30	-2,764		
	40	-3,214		
70%GON+30%NDN	10	-1,682	1136,924	46,646
	20	-2,512		
	30	-3,089		
	40	-3,369		
50%GON+50%NDN	10	-1,104	4756,08	171,135
	20	-2,859		
	30	-4,639		
	40	-7,223		
30%GON+70%NDN	10	-4,078	1947,89	20,544
	20	-3,696		
	30	-4,46		
	40	-4,549		
10%GON+90%NDN	10	-4,021	7587,107	41,1942
	20	-4,79		
	30	-4,707		
	40	-5,552		
100%NDI+0%GOI	10	-2,621	59057,668	212,497
	20	-0,865		
	30	-7,215		
	40	-8,923		
100%GOI+0%NDI	10	-2,222	4318,541	22,569
	20	-2,672		
	30	-1,721		
	40	-3,191		
90%GOI+10%NDI	10	-2,96	401,4498	14,2901
	20	-5,165		
	30	-3,261		
	40	-4,059		

70%GOI+30%NDI	10	-5,514	22239,119	-59,8142
	20	-5,009		
	30	-2,639		
	40	-3,516		
50%GOI+50%NDI	10	-3,922	17717,965	43,256
	20	-8,122		
	30	-2,701		
	40	-3,8		
30%GOI+70%NDI	10	-3,507	21815,936	85,95
	20	-1,9		
	30	-4,936		
	40	-5,783		
10%GOI+90%NDN	10	-0,082	28428,892	105,081
	20	-4,149		
	30	-3,999		
	40	-4,549		

Les valeurs négatives de (ΔG°) de l'adsorption du Cadmium sur les différentes proportions d'adsorbants est due au fait que le processus d'adsorption était spontané avec une grande préférence du Cadmium sur les adsorbants et les valeurs négatives du (ΔG°) augmentent avec l'augmentation de la température pour la majorité des adsorbants

La valeur positive de ΔH° pour la majorité des adsorbants (sauf pour 90%GON) indique la nature endothermique de l'adsorption. La valeur positive de ΔS° pour les différents adsorbants sauf pour le 70%GOI reflète l'affinité du Cd (II) et indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide / liquide durant l'adsorption du Cd (II) sur les différents adsorbants.

Conclusion

Conclusion

Notre travail a montré que Le mélange entre les deux matériaux au moyen d'un traitement chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4) a permis de créer une nouvelle solution solide homogène avec des caractéristiques adsorptives plus performantes.

Les adsorbants obtenus ont des caractéristiques physico-chimiques proches de celles des charbons commerciaux notamment l'indice d'Iode (entre 113.03 et 787.4mg/g) et l'indice de phénol (entre 22.86 et 58.42mg/g).

L'étude de l'adsorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination du Cadmium par les différentes proportions d'adsorbants, est meilleure aux pH compris entre 5 et 7, la capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de 1.207mg/g obtenue dans le cas de 50%GON ainsi qu'une valeur de température optimale comprise entre 20°C et 30°C et qui est de l'ordre de 1.231mg/g. pour 50%GOI.

L'isotherme de Langmuir ainsi que l'isotherme de Freundlich sont favorable pour l'adsorption du Cadmium sur les différents adsorbants, alors que l'étude cinétique des résultats expérimentaux à l'aide de l'équation du pseudo-second ordre nous a permis de constater que cette dernière coïncide mieux indiquant que l'adsorption est une réaction du deuxième ordre.

L'étude de l'effet de la taille des particules a révélé que la capacité d'adsorption du Cadmium par gramme d'adsorbant augmente avec la diminution de la taille des particules. Une quantité maximale d'adsorption a été obtenue pour 30%GOI (1.194mg/g).

L'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, endothermique avec une grande préférence du Cadmium sur les adsorbants.

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir les études concernant le mélange entre des adsorbants naturels pour améliorer leur capacité de rétention des polluants industriels.

Références Bibliographique

Références bibliographiques

- [1] Yakup Arica, M., Tuzun, I., Yalçın, E., Ince, O., Bayramoglu, G., 2005. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process. Biochem.* 40. 2351-2358.
- [2] Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M., 2006. Characterisation of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J. Hazard. Mater.* 134 (1-3). 257-267.
- [3] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., et Adrian, D. D. 1999. A Review of potentially low-cost sorbent for heavy metals. *Water Res.* 33 : 2469-2479.
- [4] Fiset, J. F., Ben Cheikh, R., et Tyagi, R. D. 2000. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluent par adsorption sur les sciures et les écorces de bois. *Rev. Sci. Eau*, 13(3) : 323-347.
- [5] Randall, J. M., et Hautala, E. 1975. Removal of heavy metal ions from waste solutions by contact with agricultural by products. *Proc. Ind. Waste conf.* 30 : 412-422.
- [6] Fiset, J. F., Tyagi, R. D., et Blais, J. F. 2002. Cocoa shells as adsorbents for metal recovery from acid effluent. *Water Pollut. Res. J. Can.* 37(2) : 379-388.
- [7] Bosinco, S., Roussy, J, Guibal, E., et Lecloirec, P. 1996. Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corn-cob. *Environ. Technol.* 17 : 55-62.
- [8] Kumar, P., et Dara, S. S. 1980. Removal of toxic heavy metal ions from waste waters using modified agricultural waste materials. *Prog. Water Technol.* 13 : 353-361.
- [9] anonyme., 2002. Statistiques agricoles : Superficies et productions. Ministère de l'agriculture et du développement rural. Serie A, pp 5-6.
- [10] Kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H., et Celik, A., 2008. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresour. Technol.* 99 : 492-501.
- [11] Bouchenafa-Saib, N., Gronge, P., Verhasselt, P., Addoun, F., Dubois, V., 2005. Effect of oxidant treatment of date pits active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene. *Applied catalysis A: General.* 286: 167-174.
- [12] Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by olive stone waste. *Separation and Purification Technol.* 50: 132-140.
- [13] Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Mahadmeh, L., 2003. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry.* 39 : 193-202.
- [14] Naseem, R, Tahir, S.S., 2001. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent. *Water Res.* 35 (16), 3982 – 3986.

- [15] Mimane, G., Benghalem, A., Zaouaoui Rabah, M., 2000. Étude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée. Université de Sidi Bel – Abes, 2000.
- [16] www.les-effets-des-métaux-lourds-sur-l'environnement-et-la-santé.senat.org. Mai 2006.
- [17] Vertigo. « la revue en science de l'environnement, vol N°2, Septembre 2006.
- [18] DINETTO, M., 1997. « Dossier SAM – les métaux lourds » Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1997.
- [19] Techniques de l'ingénieur, « Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, w 8000.
- [20] www.Environnement.ccip.fr. « la réponse à vos questions en environnement ».
- [21] CRINE, M., 2003. « Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement ». Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie. Belgique, 2003.
- [22] journal officiel. Décret exécutif N° 93- 160 V, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 juillet 1993.
- [23] www.lenntech.com/français/métaux-lourds.htm, « traitement de l'eau et de l'air. Métaux lourds ». (1998 – 2003).
- [24] W.S.Peterlene, A.A. Winkler – Hechenleitner, E.A.G. Pineda, 1999. « Adsorption of Cd(II) and Pb(II) on to functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, Bioresour». Technol. 68: 95 – 100.
- [25] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. « Selective adsorption of chromium (VI) in industrial Wastewater using low – cost abundantly available adsorbents, Adv. Environ». Res. 6: 533 – 540.
- [26] Benarda, A. 2003. « Le plomb et le chrome dans les ciments : spéciation et modélisation du transfert au cours de lixiviation ». Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France. 296p.
- [27] Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N., 2002. « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques in applications of Synchrotron Radiation in Low temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America». 49: 341-428.
- [28] Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F., Toro, L., 2003. « Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling». Chemical Engineering Science 58: 4709 – 4717.

- [29] Yanru, X. Li., Zhaxian xuan, T., Liu, Y., Luo, F., 2006. «Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution». Separation and purification Technology.
- [30] Doyurum, S., Celik, A., 2006. «Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake». Journal of Hazardous Materials B138: 22 – 28.
- [31] Rajesh, N., Mishra, B. G., Pareek, P. K., 2008. «Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complexe on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite – silica gel) column». Spectrochimica Acta Part A 69: 612 – 618.
- [32] Nuhoglu, Y., Malkoc, E., 2008. «The thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory». Bioresource Technology 100: 2375 – 2380.
- [33] Rauf Iftikhar, A., Nawaz Bhatti, H., Asif Hanif, M., Nadeem, R., 2008. «Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass». Journal of Hazardous Materials 161: 941 – 947.
- [34] Teutli-Sequeira, A., Solache-Rios, M., Olguin, M.T., 2008. «Influence of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ on the sorption behaviour of Cd^{2+} from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material». Hydrometallurgy.
- [35] Wang, X. S., Li, Z. Z., Sun, C., 2009. «A comparative study of removal of Cu (II) from aqueous solutions by locally low-cost materials : marine macroalgae and agricultural by-products». Desalination 235, 146 – 159.
- [36] Rifaqat Ali Khan Rao, Moonis Ali Khan, 2009. «Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetic, thermodynamics and environmental effects». Physicochemical and Engineering Aspects 332, 121 – 128.
- [37] Li, Q., Chai, L., Yang, Z., Wang, Q., 2009. «Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions». Applied surface science 255: 4298 – 4303.
- [38] Sengil, I. A., Ozacar, M., Turkmenler, H., 2009. «Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto volonia tannin resin». Journal of Hazardous Materials 162: 1046 – 1052.
- [39] Baysal, Z., Cinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., Dogru, M., 2009. «Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto Candida albicans biomass». Journal of Hazardous Materials 161, 62 – 67.
- [40] Revue ABD N° 46/4. Conseil diététique de l'ABD. . L'huile d'olive...un avant gout de soleil et de vacances. . Juillet-Aout 2003.
- [41] Villemur, P., Gonzalles, A., Delmasj, M., 1976. L'olivier.
- [42] Brothwell, E., Don H., and Patricia, T., 1969. Food in antiquity, 153-157, Ed. A.Frederick Praeger.

[43] Morettini, A., L'olivi cultura. Trattadi di Agricoltura . . Vol 9. Rama Editoriale Degli Agricolturi 595 p, Roma, 1950, (2 ème édition 1972).

[44] archives des documents de la FAO.2004.

[45] Bensadallah, L., 2005. « Effet du champ électrique sur l'hydrolyse enzymatique des grignons d'olive», Mémoire de Magister, ENP.

[46] RODIER., J., L'analyse de l'eau. . 8 ème Edition Dumond, Paris, France, 1996.

[47] Nefzaoui, A., 1996. Valorisation des grignons d'olives en alimentation animale. Laboratoire Nutrition Animale (INRA), Tunisie.

[48] Loussert, R., et Brousse, G., L'olivier. Ed. Moissonneuve et Larose Paris 1978).

[49] Espiard, E., 2002, « Introduction à la transformation industrielle des fruits». Ed. Lavoisier, pp 147 – 155.

[50] Djerbi M., 1994. Précis de phoeniciculture. FAO, 192p.

[51] Buelguedj M., 2001. «Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-Est Algérien». Revue annuelle, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger, 289p.

[52] Hannachi S. et al., 1998. « Inventaire variétal de la palmeraie Algérienne». 225p.

[53] Djouab, A., 2007. «Préparation et incorporation dans la margarine d'un extrait de dattes des variétés sèches». Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes. 148p.

[54] Acourene S., Tama M., 1997. « Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban ». Revue Recherche Agronomique, Ed. INRAA, N° 1, pp 59-66.

[55] Estanove P., 1990. Note technique: Valorisation de la datte. In options méditerranéennes, série A, N° 11. Systèmes agricoles oasiens. Ed. CIHEAM, pp 301-318.

[56] Siboukeur O., 1997. Qualité nutritionnelle, hygiénique et organoleptique de jus de dattes. Thèse de Magister, INA. El-Harrach, Alger, 106p.

[57] Favier J.C. et al, 1993. répertoire général des aliments. Table de composition des fruits exotiques, fruits de cueillette d'Afrique. Tome 3, Ed. Orstom Editions, Lavoisier, INRA Edition, pp 27-28.

[58] Al – Shahib W., Marshall R.J., 2002. Dietary fibre content of dates from 13 varieties of date palm *Phoenix dactylifera* L. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, pp 719-721.

[59] Benchabane A., 1996. Rapport de synthèse de l'atelier « Technologie et qualité de la datte ». In Options méditerranéennes, série A, N° 28. Séminaires méditerranéens. Ed. IAM, Zaragoza, Spain, pp 205-210.

- [60] Yahiaoui, 1998. Caractérisation physico-chimique et l'évolution du brunissement de la datte Deglet-Nour au cours de la maturation. Thèse de magister, INA. El-Harrach, Alger, 103p
- [61] Acourene et al, 2001. Caractérisation, évaluation de la qualité de la datte et identification des cultivars rares de palmier dattier de la région des Ziban. Revue Recherche Agronomique, N°8. Ed. INRAA, pp 19-39.
- [62] Vilkas M., 1992. Vitamines. Ed. Hermann, 158p.
- [63] Barreveled W.H., 1993. Date palm products. FAO, Agricultural services, Bulletin N° 101, FAO, Rome, 211p.
- [64] Hamada J.S., et al. 2002. preliminary analysis and potentiel uses of date pits in foods, food Chemistry, 76, 135-137.
- [65] Al.hoodi, et al. 1998. Chemical composition of seeds date fruits cultivars of united Arab Emirates. Journal of food science and technologie, 35, 44-46.
- [66] Al.Showiman S.S. 1990. Chemical composition of date palm seeds (phoenix Dactylifera L.) in Saoudi-Arabia. J. Chem. Soc. 12. 15-24.
- [67] El-Shurafa, M.Y., et al. 1982. Organic un inorganic constituents of date palm pits (seeds). J.Date palm, 2 275-284.
- [68] Devshony, S., Etechola A. et Shani, A. 1992. Characterisation and some potential application of date palm (phoenix Dactylifera L.) Seeds and seeds oil. JAOCS, 69, 595-597.
- [69] Badie S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy, 2002. «Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid». Microporous Mesoporous Materials 52, 105 – 117.
- [70] Blais, J. F., Salvano, E., Hammy, F., Mercier, G., 2002. «Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux». J. Environ. Eng. Sci. 1 : 265 – 273.
- [71] Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., 2004. «Role of chemical activation in the development of carbon porosity». Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 241, 15 – 25.
- [72] Houcine, G., Abdelmottaleb, O., 2005. «Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique». Récents Progrés en Génie des Procédés, Numero 92.
- [73] Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A., Maestri, D. M., 2006. «Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells». Industrial Crops and Products 23, 23 – 28.
- [74] Galiatsatou, P., Metaxas, M., Kasseloui-Rigopoulou, V., 2001. « Mesoporous activated carbon from agricultural byproducts». Mikrochim. Acta 136, 147 – 152.

- [75] Ubago-Petrez, R., Carrasco-Marin, F., Fairen-Jimenez, D., Moreno-Castilla, C., 2006. «Granular and monolithic carbons from KOH-activation of olive stones». *Microporous and Mesoporous Materials* 92, 64 – 70.
- [76] Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Le Cloirec, P., 2002. «Valorisation d'un sous produit de l'industrie sucrière: mise en oeuvre dans un procédé de traitement d'eaux usées industrielles». Ecole des Mines de Nantes, GEPEA UMR 6144. 287p.
- [77] EDELINE, F., 1998. «L'épuration physico – chimique des eaux ». (Théorie et technologie, 4^{ème} Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège,
- [78] Boeglin, J. L., 2002. « Lutte contre la pollution de l'eau, traitement physico-chimique de la pollution soluble». *Techniques de l'ingénieur*, G 1271.
- [79] Naima Naib, «Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience», Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [80] Masschelein, W.J., « processus unitaires du traitement de l'eau potable », 19.
- [81] Sun, L .M., Meunter, F., 2003. «Adsorption, aspects théoriques». *Techniques de l'ingénieur*, opération unitaire, J2730.
- [82] R. DEJARDINS, R., « le traitement des eaux », 2^{ème} édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal, 1997.
- [83] DEGREMONT, « Mémento, technique de l'eau ». 10^{ème} édition copyright, 1989.
- [84] Ahmedpour, A., Do, D.D., 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* 35, 17 – 23.
- [85] Gurses et al., 2006. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. *J. Hazard. Mater.* 131 (1-3), 254 – 259.
- [86] Mohanty. K et al., 2005. Removal of Chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with Zinc chloride *Chem. Eng. Sci.* 60, 30- 49.
- [87] Hsieh C.T., et Teng, H., « Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels». *J. Colloid Interf. Sci.*, 230, pp 171 – 175, 2000.
- [88] Salame, I. I., Bandosz, T.J., «Rôle of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons». *Journal of colloid and Interface science*, 264, pp 307 – 312, 2003.
- [89] Cardot, C., 1999. «Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques». Ellipses Ed. Marketing S.A.,
- [90] Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., 1998. «Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste». *Wat. Res.* Vol. 32, N°. 4, pp 1169 – 1177.

- [91] MOREAU, S., 2003. « L'adsorption et l'environnement ». ENS.
- [92] Conseil supérieur d'hygiène publique de France, section de l'alimentation et de la nutrition : « Plomb, Cadmium et Mercure dans l'environnement : évaluation et gestion du risque».
- [93] Cotton. F. A et Wilkinson. G. Zinc, 1972. « Cadmium and Mercury. Dans: advanced inorganic chemistry». 3^{ème} édition. Interscience publishers. P. 503.
- [94] Environnement Canada. National inventory of sources and emissions of cadmium (1972). Rapport APCD 76 – 2, direction générale de lutte contre la pollution de l'air ; Ottawa, juin (1976)
- [95] Lymburner, D.B. «environmental contaminants inventory study NO. 2. The production, use and distribution of cadmium in Canada». Report series NO. 39, centre Canadien des eaux intérieures, direction des eaux intérieures, Ottawa (1974).
- [96] Hiatt, V. et Huff. J. E. 1986. «The environmental minerals yearbook». Direction des ressources minérales, Energie, Mines et ressources Canada, Ottawa.
- [97] Nordberg, G. F. 1974. Health hazards of environmental cadmium pollution. *Ambio*. 3: 55.
- [98] George B, Rajasekharan Pillai VN, Mathew B *J Appl Polym Sci* 1999; 74: 3432.] [108] Saito T. *Sep Sctechnol* 1991; 26:1495.
- [99] OCDE 1994. Organisation de Coopération et de Développement Economiques.
- [100] www.ifen.fr . Institut Français de l'environnement – indicateurs de performance environnementale, décembre 2006.
- [101] Olivier Atteia. Chimie et pollution des eaux. Lavoiser, 2005.
- [102] Schwarz, K et Spallholz, T. Growth. 1976. Effects off small cadmium supplement in rats maintained under trace – element controlled conditions. *Abstr. Fed. Proc.* 32 : 55, cité au renvoi 46.
- [103] www.lenntech.com/Français/métaux_lourds.htm, « cadmium, propriétés chimiques, effets sur la santé el l'environnement. (1998 – 2008).
- [104] Nagarethinam, K., Gurusamy, R., 2005. comparison of cadmium adsorption on various activated carbons. *Water Air Soil Pollut.* 163, 185 – 201.
- [105] Erosa, M.S.D., et al., 2001. Cadmium sorption on chitosan sorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy* 61, 157 – 167.
- [106] Gaballah, I, Kibertus, G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *J. Geochem. Explor.* 62, 241 – 286.

[107] U.S.Environmental Protection Agency. 1977. Manual of treatment techniques for meeting the interim primary drinking water regulations. Municipal Environmental Protection Research Laboratory, water supply research division, office of research and development, Cincinnati. OH.

[108] U.S.Environmental Protection Agency. 1985. Cadmium, health advisory draft, office of drinking water.

[109] Ozacar, M., Sengil, I. A., 2003. «Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions». J. Hazard. Mater. 98 211 – 224.

[110] Ho, Y. S., Chiang C. C., and Hsu, Y. C., 2001. «Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay». J. Separ. Sci. Technol., 36 2473 – 2488.

[111] M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas, 2007. «Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash», Dyes and pigments, Vol. 74, n°.2, Paris, pp. 446-453.

[112] Aksu, Z., 2002. « determination of the equilibrium. Kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *chlorella vulgaris*», process biochem. 38 : 89 – 99