

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie de l'Environnement
MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement

Présenté par
Melle Touahri Djahida

Thème

***Effet du traitement thermique et chimique
des noyaux de dattes sur leurs capacités de
rétention des ions métalliques***

Proposé et encadré par :
Dr. A. Chergui

Soutenue devant :

Président :	Mr R. Kerbachi	Professeur, ENP
Promoteur :	Mr A. Chergui	Maître de conférences, ENP
Examineur :	Mr A. Selatnia	Professeur, ENP
	Mr H. Baloul	MAA université de Boumerdès
Invité :	Mlle S. khenchelaoui	Doctorante, ENP

ANNEE 2012– 2013.



DEDICACE

Au nom de Dieu le tout puissant et le miséricordieux par la grâce duquel j'ai pu réaliser ce travail que je dédie :

*A celle qui a toujours attendu ma réussite, à mon vaste abri d'amour et de tendresse, ma chère mère « **Malika** ».*

*A celui a été le plus brave des pères m'aidant à aller toujours vers le mieux et le meilleur, mon cher père « **Kamal El Dine** ».*

*A mon cher frère : **Abdellatif** et leur épouse.*

*A mes chères sœurs : **Nabila** et **Houda**.*

A mes grandes mères.

A tous mes oncles et tantes, leurs épouses et époux ainsi que leurs enfants.

*A mon meilleur ami « **Mazouzi Chouaib** ».*

*A tous mes amis(es) : Hadjer, Loubna, Sabrina, Imene, Dahbia « **INI** », Sara, Lamia, Abdou, Chaouki, Salwa, Houda, Yakoub, Mohamed.*

*A toute la promotion du 5^{ème} années de génie de l'environnement « 2012-2013 »
et à tous mes amis(es) de l'école chacun par son nom.*

*A toute personne ayant contribué à l'élaboration de ce travail par un conseil ;
ou même un sourire.*

A toute personne que j'aime et qui m'aime.

Djahida



Remerciements

Je remercie d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force, le courage, la santé et la patience pour accomplir ce travail.

Je tiens à adresser mon vif remerciements à Monsieur A. Chergui de m'avoir orienté par ses conseils judicieux dans le but de mener a bien ce travail, pour les connaissances et les conseils qu'il m'a transmis et d'avoir accepté de m'encadrer tout au long de cette étude, de toute la confiance qu'il m'accordé, par ses compétences, son savoir faire dans la transmission d'information

Je remercie vivement Monsieur R. Kerbachi, Professeur ENP, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

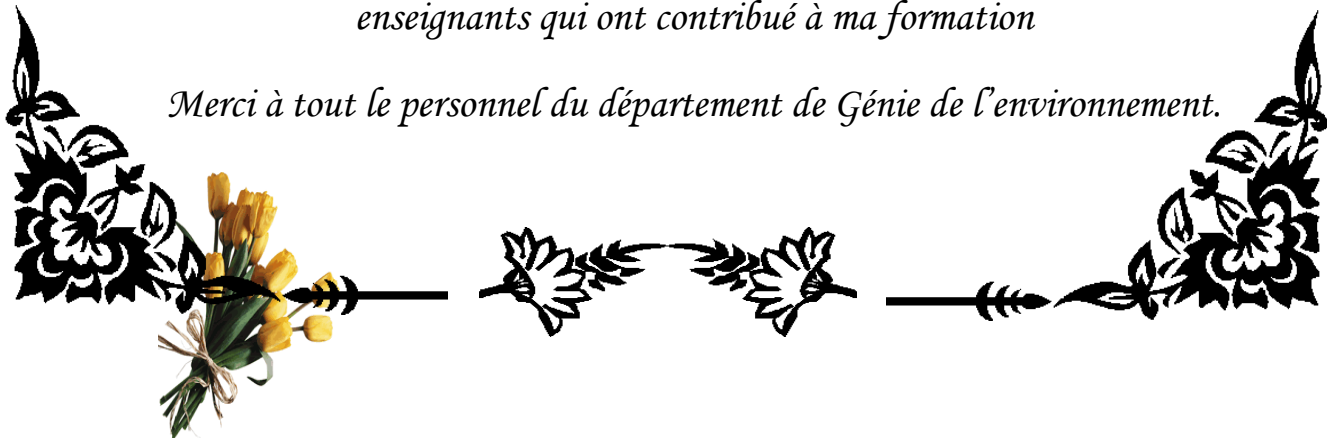
Monsieur A. Selatnia, Professeur ENP, d'avoir examiné ce travail

Et monsieur H. Baloul, MAA université de Boumerdès, aussi de m'avoir examiné se travail.

Je souhaite également remercier à Mlle S. Khenchelaoui, Doctorante ENP.

Je tiens à remercier tous les enseignants du département Génie de l'environnement pour leurs aides et leurs conseils et pour Tous les enseignants qui ont contribué à ma formation

Merci à tout le personnel du département de Génie de l'environnement.



Liste des Tableaux

Tableau I- 1: Stades d'évolution de la datte.....	8
Tableau I- 2: Les cultivars dominants dans les principaux pays producteurs de dattes.....	9
Tableau I- 3: Production des dattes en Algérie de la compagne agricole (2000/2001), en quintaux	10
Tableau I- 4: Production de dattes par pays, en 2004	11
Tableau I- 5: Caractéristiques chimiques des noyaux de dattes.....	13
Tableau II- 1: Sources, toxicités et impacts de différents métaux et métalloïdes	19
Tableau II- 2: Classification des éléments en fonction de leurs toxicités	21
Tableau II- 3: Efficacité de la coagulation/filtration sur différents métaux	24
Tableau II- 4: Différentes technologies d'échange d'ions et leur affinité pour différents métaux.....	25
Tableau II- 5: Technologies membranaires utilisées pour l'élimination des métaux	26
Tableau II- 6: Comparaison des différents procédés de traitement de la pollution métallique] ...	28
Tableau III- 1: Comparaison entre la physiosorption et la chimisorption	33
Tableau III- 2: Les différents types d'isothermes d'adsorption utilisées.....	38
Tableau IV- 1: Matériel utilisé durant nos expériences.....	43
Tableau IV- 2: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du PH.....	45
Tableau IV- 3: Conditions opératoires à l'étude de l'influence du temps de contact.....	46
Tableau IV- 4: Conditions opératoires à l'étude de l'influence de la concentration initiale en métal.....	47
Tableau IV- 5: conditions opératoires à l'étude de l'influence de la granulométrie de l'adsorbant	47
Tableau IV-6: Limite de détection de l'élément Ag.....	48
Tableau V- 1: les fréquences des groupements fonctionnels constituent les noyaux de dattes analysés par le spectre IR.....	52
Tableau V- 2: Valeurs des capacités d'adsorption maximales à pH=5 pour les trois adsorbants. 55	
Tableau V- 3: Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques (Ag+) à pH=5.....	61
Tableau V- 4: Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorbant natif.....	63

Liste des figures

Figure I- 1: Palmier dattier.....	5
Figure I- 2: Datté du palmier dattier	7
Figure I- 3: Noyau de dattes	12
Figure II- 1: Principe de la dépollution par Phytoremédiation	27
Figure III- 1: Représentation schématique du phénomène d'adsorption.....	34
Figure III- 2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll.	37
Figure IV- 1: Poudre de noyaux de datté après le broyage.....	44
Figure IV- 2: Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique	48
Figure IV- 3: Courbe d'étalonnage pour l'analyse des ions Ag ⁺ par Absorption atomique à $\lambda=338,3\text{nm}$	49
Figure V- 1: Spectre infra rouge de l'adsorbant natif avant et après adsorption.....	51
Figure V- 2: Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques (Ag ⁺) en fonction du pH initial pour les trois adsorbants.	53
Figure V- 3: Variation de pH final en fonction de pH initial pour les trois adsorbants pour une concentration initiale de 1mmole.L ⁻¹ d'Ag ⁺	54
Figure V- 4: Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques (Ag ⁺) en fonction du temps de contact pour les trois adsorbants.....	55
Figure V- 5: Variation de pH final en fonction de temps de contact pour les trois types d'adsorbants.	56
Figure V- 6: Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions Ag ⁺ pour les trois adsorbants à pH égal à 5.....	57
Figure V- 7: Variation de la capacité d'adsorption en fonction de diamètre des particules de l'adsorbant natif.	58
Figure V- 8: Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions métalliques Ag ⁺ pour les trois adsorbants à pH 5:.....	59
Figure V- 9: Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques (Ag ⁺) pour les trois adsorbants à pH=5. ((a):adsorbant natif, (b): adsorbant traité par NaOH,(c) adsorbant traité thermiquement).	61
Figure V- 10: Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques (Ag ⁺) sur l'adsorbant natif	62
Figure V- 11: Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques (Ag ⁺) pour l'adsorbant natif	63

Liste des symboles

b : constante de Langmuir (constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant),
 C_0 : concentration initiale de la solution (mg.L⁻¹),
 C_e : concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹),
 g : gramme,
 K_1 : constante de vitesse d'adsorption de premier ordre (min⁻¹),
 K_2 : constante de vitesse d'adsorption de second ordre (g. mg⁻¹.min⁻¹),
 K_s : constante de solubilité.
 m : masse de l'adsorbant (g),
min : minute,
mg : milli gramme,
 n : constante de Freundlich, associée à l'affinité de l'adsorption,
 q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹),
 q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹),
 q_t : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg/g),
 t : temps (min),
 V : volume de l'échantillon (L),
 X : masse de soluté adsorbée (mg).

Sommaire

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

Chapitre I : Généralités sur le palmier dattier

I.1 Introduction	4
I.2 Généralité sur le palmier dattier	4
I.2.1 Classification botanique.....	5
I.2.2 Morphologie	5
I.2.3 Ecologie	6
I.2.4 Les exigences écologiques.....	6
I.2.4.1 Les exigences climatiques	6
I.2.4.2 Les exigences édaphiques.....	6
I.2.4.3 Les exigences hydriques	7
I.3 Généralité sur les dattes	7
I.3.1 Définition de la datte	7
I.3.2 Formation et maturation de la datte	7
I.3.3 Variétés de dattes	8
I.3.4 Classification des dattes.....	10
I.3.5 Production de dattes.....	10
I.3.5.1 En Algérie	10
I.3.5.2 Dans le monde	11
I.4 Les noyaux de dattes.....	12
I.4.1 Introduction.....	12
I.4.2 Définition.....	12
I.4.3 Les caractéristiques physico-chimiques des noyaux de dattes	12
I.4.3.1 Les caractéristiques physiques (morphologie) des noyaux de dattes	13
I.4.3.2 Les compositions chimiques des noyaux de dattes.....	13
I.5 Valorisation des sous produits de datte	13
I.5.1 Valorisation des déchets de datte.....	13
I.5.1.1 Valorisation par voie biotechnologique	13
I.5.1.2 Valorisation par voie technologique	14
I.5.2 Valorisation des noyaux de dattes	14

Chapitre II : Généralité sur les métaux

II.1 Introduction	17
II.2 Chimie des eaux métalliques.....	17
II.3 Définition des métaux ou métalloïdes	17
II.4 Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds	18
II.4.1 Origines naturelles.....	18
II.4.2 Origines anthropiques.....	18
II.5 Conséquence de la pollution par les métaux lourds	18
II.5.1 Effet sur la santé humaine	18

II.5.2 Impacts sur l'environnement	21
II.6 Argent.....	21
II.6.1 Introduction	21
II.6.2 Description du métal d'argent	22
II.6.3 L'argent dans l'environnement	22
II.6.4 Les propriétés physico-chimiques de l'argent.....	22
II.6.5 Utilisation de l'argent.....	22
II.6.6 Toxicité de l'argent	23
II.7 Différents procédés de traitement des eaux métallifères.....	23
II.7.1 Précipitation.....	23
II.7.2 Coagulation	23
II.7.3 Oxydation, cas spécifique du fer et du manganèse	24
II.7.4 Réduction, cas spécifique du chrome (VI)	24
II.7.5 Échange d'ions	24
II.7.6 Électrolyse	25
II.7.7 Transfert liquide-solide : Sorption	26
II.7.8 Membranes	26
II.7.9 Phytoremédiation.....	27
II.8 Synthèse comparative des divers traitements	28
II.9 Quelques tendances et procédés en émergence.....	30

Chapitre III : Généralités sur l'adsorption

III.1 Introduction.....	32
III.2 Définition de l'adsorption	32
III.3 Les différents types de l'adsorption	32
III.3.1 Adsorption physique (ou physisorption).....	32
III.3.2 Adsorption chimique (ou chimisorption).....	32
III.4 Description le processus d'adsorption	33
III.5 Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption	34
III.5.1 Nature de l'adsorbant	34
III.5.2 Le type d'adsorbant.....	34
III.5.3 La nature de l'adsorbât.....	34
III.5.4 Porosité.....	35
III.5.5 Surface spécifique	35
III.5.6 Les paramètres physiques	35
III.5.7 Force ionique.....	35
III.5.8 Les concentrations des substances à adsorber.....	35
III.6 Les adsorbants.....	35
III.6 Adsorption en système batch	36
III.7 Isothermes d'adsorption.....	36
III.7.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	37
III.7.2 Modélisation des isothermes	37
III.7.2.1 Modèle de Langmuir	38
III.7.2.2 Modèle de Freundlich	39

III.8 Cinétique d'adsorption.....	39
III.8.1 Définition de la cinétique.....	39
III.8.2 Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	40
III.8.2.1 Cinétique du premier ordre.....	40
III.8.2.2 Cinétique du second ordre.....	40
III.8.2.3 Diffusion intraparticulaire.....	41
III.9 Exemples d'applications des procédés d'adsorption.....	41

Chapitre IV : Matériel et Méthodes

IV.1 Introduction.....	43
IV.2 Produits utilisés.....	43
IV.3 Matériel utilisé.....	43
IV.3 Protocole expérimentale.....	43
IV.3.1 Préparation des adsorbants (Poudre de noyaux de dattes).....	43
IV.3.2 Activation des noyaux de dattes.....	44
IV.3.2.1 Adsorbant natif.....	44
IV.3.2.2 Adsorbant traité chimiquement.....	44
IV.3.2.3 Adsorbant traité thermiquement.....	44
IV.3.3 Préparation de la solution.....	44
IV.4 Essai d'adsorption en batch.....	45
IV.4.1 Influence du pH.....	45
IV.4.2 Influence du temps de contact (cinétique).....	45
IV.4.3 Influence de la concentration initiale en métal (isotherme).....	46
IV.4.4 Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption.....	47
IV.5 Méthode d'analyse utilisée.....	47
V.5.1 Principe de la méthode SAA.....	47
IV.5.2 Dispositif Expérimental.....	48
IV.5.3 Limite de détection des ions Ag ⁺	48

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1 Introduction.....	51
V-2 Analyse spectrale (IR) des noyaux de dattes avant et après adsorption par les ions Ag ⁺	51
V.3 Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption.....	52
V.3.1 Influence de pH initial.....	52
V.3.2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption.....	54
V.3.3 Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption.....	56
V.3.4 Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption.....	57
V.4 Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.....	58
V.4.1 Cinétique d'adsorption.....	58
V.4.1.1 Cinétique pseudo premier ordre.....	58
V.4.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	60
V.4.1.3 Conclusion.....	61
V.4.2 Isotherme d'adsorption.....	62

V.4.2.1 Modèle de Langmuir	62
V.4.2.2 Modèle de Freundlich	62
V.4.2.3 Conclusion.....	63
Conclusion générale.....	65
Références bibliographiques.....	67



Introduction générale



Introduction générale

La civilisation moderne améliore considérablement la qualité de la vie, mais malheureusement elle est accompagnée par des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et de plus en plus nocifs.

La pollution est partout, qu'il s'agit de l'air, de l'eau ou du sol. Leurs qualités varient inversement avec le bien être de la population. Et une des préoccupations majeures de l'humanité est la lutte contre la pollution à l'égard des nuisances notables engendrées par cette dernière sur l'environnement. Des recherches en vue d'éliminer ou de diminuer la pollution ont été entreprises avec succès dans tous les domaines. Mais la charge polluante de la terre ne diminuera pas si le mode vie ne change pas, et tant qu'on n'apprendra pas à vivre autrement, dans une nouvelle société, une société de recyclage, d'économie et de savoir-vivre.

Des mesures drastiques doivent être prises concernant la pollution en général, sous toutes ses formes, de l'eau en particulier. L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

L'industrie utilise les métaux dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur des différents écosystèmes. L'argent est l'un des métaux qui est utilisés dans l'industrie puisqu'il possède assez d'avantages.

Différents procédés de traitement ont été élaborés durant ce dernier siècle, pour pallier à une pollution de plus en plus envahissante, l'une d'entre elles est l'adsorption sur charbon actif. Ce dernier est fabriqué à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux (sous produits). Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base.

Les sous produits du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) (Feuilles, tronc, noyaux, pédicelles...etc) ont diverses utilisations dans les régions sahariennes. Les noyaux de dattes, en particulier, sont destinés à la fabrication du charbon actif. La valorisation des sous-produits organiques dans l'industrie agroalimentaire par des moyens chimiques a attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs pour deux buts principaux : Protection de l'environnement et l'exploitation économique.

L'objectif de notre travail c'est la valorisation des sous produits du palmier dattier par l'utilisation d'une poudre (à base des noyaux de dattes) prête à être utilisée sous forme brute ou natif et sous forme traités chimiquement et thermiquement pour l'adsorption des ions métalliques Ag^+ .

Ce travail est structuré en cinq chapitres :

- Des généralités sur les palmiers dattiers, les dattes et les noyaux de datte, ainsi que les différentes méthodes de valorisation sont traités en chapitre I ;
- Le chapitre II donne des généralités sur la pollution et ses différentes sources, les effets des métaux lourds ainsi que les différentes méthodes utilisées pour leurs éliminations ;
- Dans le chapitre III, quelques notions de base sont données sur l'adsorption ainsi que ses domaines d'applications, avec les différents types des adsorbants existants ;
- Le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences sont décrits dans le chapitre IV ;
- Les résultats expérimentaux obtenus en batch accompagnées d'interprétation et de discussion sont présentés en chapitre V ;

Cette étude se termine par une conclusion générale et recommandations.



Chapitre I :
Généralités sur les palmiers dattiers



Chapitre I : Généralités sur le palmier dattier

I.1 Introduction

L'agriculture oasienne en général et le palmier dattier en particulier jouent un rôle très important tant sur le plan culturel et socio-économique que sur le plan écologique. En effet, le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante vitale pour les régions désertiques où il constitue une base de survie à leurs populations. Il est en relation avec les effets néfastes de la sécheresse de l'air et des vents chauds. Il augmente le degré hygrométrique et réduit l'évaporation [1,2].

Les sous-produits de palmiers dattiers sont classiquement utilisés comme complément en alimentation animale. Ils peuvent être classés en cinq catégories : datte de rebut, noyaux, hampes florales, panicules et feuilles [3].

Les noyaux de dattes constituent un problème de déchets et de trouver une voie d'utilisation de ces noyaux serait intéressant pour les producteurs car ils peuvent constituer une source peu coûteuse de fibre alimentaires et d'amidon résistant, à cet effet, leur valorisation par des procédés biotechnologiques représente une solution de choix dans la mesure où elle permet de produire des substances à haute valeur ajoutée et contribue enfin au développement industriel et agricole du pays et aussi deux buts principaux : Protection de l'environnement et l'exploitation économique [4,5].

De nombreux travaux de recherche sont consacrés à la valorisation du noyau de dattes sous différentes formes: charbon actif [6], supplément en alimentation de bétail [7], préparation de l'acide citrique et de protéines [8], en médecine traditionnelle [9] et pour ses propriétés antimicrobienne et antivirale [10].

I.2 Généralité sur le palmier dattier

Le palmier dattier : *Phoenix dactylifera* L., provient du mot « Phoenix » qui signifie dattier chez les phéniciens, et *dactylifera* dérivé du terme grec «dactulos» signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit [1].

Figure I-1 représente une des variétés de Palmier dattier.



Figure I- 1: Palmier dattier [11].

Le dattier est un arbre probablement originaire du golfe persique, cultivé dans les régions chaudes et humides. C'est une espèce dioïque, monocotylédone arborescente, appartenant à une grande famille d'arbres à palmes et produit des dattes [12].

I.2.1 Classification botanique

La place du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous [13] :

- **Groupe** : Spadiciflores
- **Ordre** : Palmale
- **Famille** : Palmacées
- **Sous famille** : Coryphoïdées
- **Tribu** : Phoenicées
- **Genre** : Phoenix
- **Espèce** : Dactylifera L.

Le genre Phoenix comporte au moins douze espèces, la plus connue est le dactylifera, dont les fruits "dattes" font l'objet d'un commerce international important [14].

I.2.2 Morphologie

C'est un grand palmier de 20 à 30 m de haut et de 30 à 90cm (selon les variétés) de largeur, au tronc cylindrique (le stipe), portant une couronne de feuilles, les feuilles sont pennées divisées et longues de 4 à 7 m. L'espèce est dioïque et porte des inflorescences mâles ou femelles, les fleurs femelles aux trois carpelles sont indépendants, dont une seule se développe pour former la datte (le fruit) [15].

I.2.3 Ecologie

Le palmier dattier est cultivé comme arbre fruitier dans les régions chaudes arides et semi-arides. Cet arbre peut s'adapter à de nombreuses conditions grâce à sa grande variabilité [16].

Le dattier est une espèce thermophile; il exige un climat chaud, sec et ensoleillé. C'est un arbre qui s'adapte à tous les sols. Il est sensible à l'humidité pendant la période de pollinisation et au cours de la maturation [17].

I.2.4 Les exigences écologiques

I.2.4.1 Les exigences climatiques

➤ La température

Le palmier dattier est une espèce thermophile. Son activité végétative se manifeste à partir de 7 à 10°C selon les individus, les cultivars et les conditions climatiques. Elle atteint son maximum de développement vers 32°C et commence à décroître à partir de 38°C. La floraison se produit après une période fraîche ou froide [18].

➤ La lumière

Le dattier est une espèce héliophile. Il est cultivé dans les régions à forte luminosité. L'action de la lumière favorise la photosynthèse et la maturation des dattes. Il faut éviter les densités trop fortes qui favorisent l'émission des rejets plutôt que la maturation des dattes [19].

➤ L'humidité de l'air

Les faibles humidités de l'air stoppent l'opération de fécondation et provoquent le dessèchement des dattes au stade de maturité, au contraire les fortes humidités provoquent des pourritures des inflorescences et des dattes, respectivement au printemps et à l'automne. Donc le dattier est sensible à l'humidité de l'air [20]. Les meilleures dattes sont récoltées dans les régions où l'humidité de l'air est moyennement faible (40%) [21].

➤ Le vent

Les vents ont une action mécanique et un pouvoir desséchant. Ils augmentent la transpiration du palmier, entraînent la brûlure des jeunes pousses et le dessèchement des dattes. Les vents ont aussi une action sur la propagation de quelques prédateurs des palmiers dattiers comme l'*Ectomyeloiscératoniae* [22].

I.2.4.2 Les exigences édaphiques

Le palmier dattier s'accommode aux sols de formation désertique et subdésertique très divers, qui constituent les terres cultivables de ces régions. Il croît plus rapidement en sol léger qu'en sol lourd, où il entre en production plus précocement. Il exige un sol neutre, profond, bien drainé et assez riche, ou susceptible d'être fertilisés [20].

1.2.4.3 Les exigences hydriques

Malgré que le palmier dattier est cultivé dans les régions les plus chaudes et plus sèches du globe, il est toujours localisé aux endroits où les ressources hydriques du sol sont suffisant pour subvenir assez aux besoins des racines. Les besoins du palmier en eau dépendent de la nature de sol, des variétés ainsi que du bioclimat. La période des grands besoins en eau du palmier se situe de la nouaison à la formation du noyau de fruit [22].

I.3 Généralité sur les dattes

I.3.1 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 chair [14].

La partie comestible de la datte, dite chair ou pulpe, est constituée de [14] :

- ✓ 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 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. Leur couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambre, rouge, brune plus ou moins foncées [1].

Coupe longitudinale d'une datte

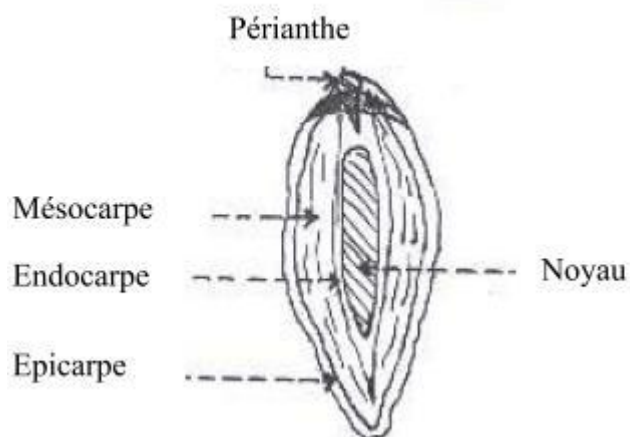


Figure I- 2: Datte du palmier dattier [23]

I.3.2 Formation et maturation de la datte

Les fleurs fécondées, à la nouaison, donnent un fruit qui évolue en taille, en consistance et en couleur jusqu'à la récolte [16].

Concernant ces stades de développement, de nombreux auteurs ont adapté la terminologie utilisée en Irak. Les différents stades peuvent être définis comme suit [1] :

- ✓ Hababouk: Ce stade commence juste après la fécondation et dure environ cinq semaines. A ce stade, le fruit est entièrement recouvert par le périanthe et se caractérise par une croissance lente.
- ✓ Kimiri: Il se caractérise par la couleur verte, un grossissement rapide du fruit, une augmentation de la concentration en tanins et en amidon, une légère augmentation des sucres totaux et de la matière sèche. Ce stade dure neuf à quatorze semaines.
- ✓ Khalal: Au cours de ce stade, la couleur du fruit passe du vert au jaune clair, puis vire au jaune, au rose ou rouge selon les variétés. Cette phase est marquée par une augmentation rapide de la teneur en sucres totaux, de l'acidité active, par contre la teneur en eau diminue. Elle dure trois à cinq semaines.
- ✓ Routab: La couleur jaune ou rouge du stade khalal passe au foncée ou au noir. Certaines variétés deviennent verdâtres comme le khadraoui (Irak) et la Bouskri (Maroc). Ce stade se caractérise par :
 - La perte de la turgescence du fruit suite à la diminution de la teneur en eau.
 - L'insolubilisation des tanins qui se fixent sous l'épicarpe du fruit.
 - L'augmentation de la teneur en monosaccharides.
- ✓ Tamr : C'est le stade final de la maturation de la datte. Le fruit perd beaucoup d'eau, ce qui donne un rapport sucre/eau élevé.

Le tableau I-1 : présent les stades d'évolution de la datte et les appellations utilisées en Afrique du Nord et en Irak.

Tableau I- 1: Stades d'évolution de la datte [1]

Pays	Stade de développement de la datte				
	I	II	III	IV	V
Irak	Hababouk	Kimiri	Khalal	Routab	Tamr
Algérie	Loulou	Khalal	Bser	Martouba	Tamr
Libye		Gamag	Bser	Routab	Tamr
Mauritanie	Zeï	Tafejena	Enguei	Blah	Tamr

I.3.3 Variétés de dattes

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques unes ont une importance commerciale (tableau I-2). Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids et les dimensions [23].

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes [24], les principales variétés cultivées sont:

- Deglet-Nour : ou Doigts de lumière c'est la variété la plus commerciale par excellence. C'est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de 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 [3].

➤ Les variétés communes : Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet-Nour. Les variétés les plus répandues sont les suivants [23] :

- **Degla Beidha** : Le sens du nom c'est la datte blanche. Cultivar abondant dans les palmeraies du Sud-est Algérien, non consommée et utilisée en confiserie. Mode de conservation en sacs d'appréciation excellente et commercialisé surtout au sud du Sahara et le Sahel [25]
- **Ghars** : Ghars est une datte pâteuse et collante, de forme cylindrique, au stade «Bser »la datte est de couleurs jaune, et marron ou ambrée au stade «Tmar». De consistance molle à demi-molle, le poids de 20 fruits est de 94 à 340 g. Elle parvient à maturation vers Aout-Septembre. La récolte se fait au mois de Septembre et on peut l'utiliser fraîche et en confiserie ou conservée écrasée puis pilée dans des sacs. Elle est d'une appréciation excellente avec une commercialisation importante [25].
- **Mech- Deglat** : La plus populaire des dattes sèches pour ses qualités gustatives et facilité de conservation. La datte est de forme sub-cylindrique, légèrement rétrécie à son extrémité : Elle est de taille moyenne : 3,5/1,8cm et d'un poids de 6,5g. Elle est du couleur plutôt beige claire teintée d'un marron peu prononcé [25].

Tableau I- 2: Les cultivars dominants dans les principaux pays producteurs de dattes [26].

Pays Algérie	Cultivars Degla-Beïda, Mech-Degla, Deglet-Nour.	Pays Maroc	Cultivars Jihel, Bou feggous, Mehjoul.
Arabie - Saoudite	Rouziez, Koulass, Kounneizi.	Mauritanie	Ahmar, Tinterguel, Tidiguert, Sekani, Amsersi.
Egypte	Hayani, Saïdi ou Siwi, Samani.	Pakistan	Jawan Sor, Berni, Karoch, Siah, Karba, Kalud, Rabäi, Dandari, Mazawali, Sabzo, Abdandan, Alini, Zard, Muzawijat, Kluskeech, Mekrani, Begum, Jangi, Zardan,ou Zard Irani.
Irak	Zahidi,Sayir,	Tchad	Martchiano, Zalao,

	Hallaoui, Deri, Hadraoui, Hestaoui, Tsiptab, Barhi.	Mektouli, Koudidou.
Iran	Savir, Mouzâfti, Kabkab, Chahani, Mordasang.	
Tunisie	Deglet-Nour, Allig ou Fitmi.	
Libye	Bikraari, Khadraï, Tasfert.	

I.3.4 Classification des dattes

Selon la consistance des dattes, elles sont réparties en trois catégories [14] :

- Dattes molles : comme Ahmar (Mauritanie), Kashram et Miskani (Egypte, Arabie-Saoudite).
- Dattes demi-molles : comme ; Deglet-Nour (Tunisie, Algérie), Mehjoul (Mauritanie), Sifri et Zahidi (Arabie-Saoudite).
- Dattes sèches : de consistance dure, comme ; Degla-Beïda et Mech-Degla (Tunisie et Algérie), Amersi (Mauritanie).

I.3.5 Production de dattes

I.3.5.1 En Algérie

La production réalisée dans la campagne agricole est passé de 4,18 millions de quintaux en 2000/2001, à 7,1 millions de quintaux en 2009/2010 (Tableau I-3) [25,26].

Tableau I- 3: Production des dattes en Algérie de la campagne agricole (2000/2001), en quintaux

Wilayas	Deglet-Nour	Ghars et analogues (Dattes molles)	Degla-Beïda et analogues (dattes sèches)	Total
Adrar	0	0	572 000	572 000
Laghouat	350	1990	2070	4 410
Batna	210	1430	4870	6510
Biskra	769 620	134 760	292 280	1 196 660
Bechar	0	0	94 890	94 890

Tamanrasset	0	0	47 930	47 930
Tebessa	4620	4000	1740	10 360
Djelfa	250	100	50	400
M'sila	0	0	2500	2500
Ourgla	434 110	207 760	66740	708 610
El-Bayadh	0	8750	0	8750
Illizi	90	620	8000	8710
Tindouf	0	500	0	500
El-Oued	895 450	234 920	105 820	1 236 190
Khenchela	1610	4880	1480	7970
Naama	0	1690	190	1880
Ghardaia	106 000	38 600	131 400	276 000
Total	2 212 310	640 000	1 331 960	4 184 270

D'après le tableau I-3, près de 58,14 % de la production nationale de dattes est réalisée par les deux wilayas, El-Oued (29,54 %) et Biskra (28,6 %). La variété Deglet-Nour, occupe la première place et représente 52,87 % de la production totale des dattes.

1.3.5.2 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 (Tableau I-4). La production mondiale de dattes réalisée en 2004 est de 6,7 millions de tonnes [23].

Tableau I- 4: Production de dattes par pays, en 2004 [23]

Pays	Production (tonnes)
Egypte	1 100 000
Irak	910 000
Iran	880 000
Arabie-Saoudite	830 000
Emirats Arabes Unis	760 000
Pakistan	650 000
Algérie	450 000
Soudan	330 000
Oman	238 611
Libye	140 000
Tunisie	110 000

Maroc	54 000
Yémen	33 000
Mauritanie	24 000
Tchad	18 000
U.S.A	18 000
Bahreïn	17 000

Du point de vue quantitatif, la production algérienne représente 7% de la production mondiale en 2004, mais du point de vue qualitatif, elle occupe le premier rang grâce à la variété Deglet-Nour, la plus appréciée mondialement.

I.4 Les noyaux de dattes

I.4.1 Introduction

L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter au minimum 10 % (45000 tonnes) de noyaux par an. Cette fraction est raisonnable pour des installations de leurs transformation comme matière première dans la production de charbon actif, la méthode de traitement est économique, peu coûteuse et le charbon actif issu est recommandé comme adsorbant efficace pour éliminer les métaux lourds et des autres effluents ayant une valeur industrielles [2].

I.4.2 Définition

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé; il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée (Figure I-3) [27].

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3mm) [28].

Coupe du noyau

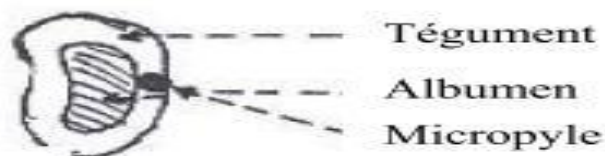


Figure I- 3: Noyau de dattes [23]

I.4.3 Les caractéristiques physico-chimiques des noyaux de dattes

La caractérisation physico-chimique et structurale est nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques des noyaux de dattes. Pour notre cas, l'intérêt pour le noyau de datte est de connaître leurs capacités de rétention des eaux métalliques [29].

1.4.3.1 Les caractéristiques physiques (morphologie) des noyaux de dattes

Une différence significative entre arbres (palmiers) provenant d'une même exploitation a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau [30]. De plus, cette différence peut être induite par les types de pollen utilisés par les phoeniculteurs [31].

Les études ont montré que le poids du noyau de dattes algériennes (Ziban) peut varier d'un cultivar à un autre selon différents paramètres: Poids: 0,6–1,69g ; Diamètre: 0,58–1cm et longueur: 2,9–3,15 cm [30].

1.4.3.2 Les compositions chimiques des noyaux de dattes

Quelques compositions chimiques des noyaux des dattes les plus communes sont mentionnées dans le tableau I-5 :

Tableau I- 5: Caractéristiques chimiques des noyaux de dattes [21]

Variétés	Eau(%)	Sucre réducteurs% MS	Saccharose/MS	Sucre totaux% MS
Deglet-Nour	25,52	22,81	46,11	71,37
Degla Beidha	13,30	42,00	34,34	85,28
Ghars	13,00	42,00	30,36	74,00
Mech Deglat	23,00	20,00	51,40	80,07

I.5 Valorisation des sous produits de datte

I.5.1 Valorisation des déchets de datte

Les déchets de datte sont riches en matière organique et peuvent être recyclés et transformés par des procédés technologique ou biotechnologique qui constituent une solution de choix pour remédier aux problèmes de pollution [32]. Les dattes de rebut, offrent une large gamme de sous produits exploités par la population saharienne, à savoir [33] :

- Vinaigre, alcool et levures, par fermentation microbiologiques des dattes communes.
- Farine de datte utilisée dans la panification.
- Jus de dattes, par extraction, utilisé comme sucrerie.
- Pate de datte, pour la préparation des gâteaux et des plats alimentaires.
- Sirop de dattes.

I.5.1.1 Valorisation par voie biotechnologique

➤ Production de biomasse des levures

Les dattes peuvent servir de base à la fabrication de levures alimentaires, produits de haute teneur en protides (de 40 à 50%), très intéressant pour entrer dans la composition d'aliment pour les populations carencées en protides. Elles peuvent également fournir des levures de boulangeries [3].

De nombreux micro-organismes, bactéries, champignons filamenteux et levures sont susceptibles d'être produits en masse à partir de différents substrats carbonés. Le choix s'est porté sur les levures et plus précisément sur la souche *Saccharomyces cerevisiae*, afin de produire de la biomasse microbienne à partir des déchets de datte, car les levures ont joué,

depuis la plus haute antiquité, un grand rôle en fromagerie. C'est un groupe de micro-organismes dont le taux de croissance est moins élevé que celui des bactéries, mais qui présente une facilité de mise en œuvre (fermentation industrielle) et un taux en principes nutritifs fort intéressant (lysine, vitamine de groupe B) [14].

➤ **Vin de datte**

➤ **Alcool de datte**

On peut obtenir de 30 à 34 litres d'alcool pur pour 100 kilos de datte, soit environ 70 litre d'eau-de-vie [34]. L'Algérie importe plus de 45000 hectolitres d'alcool et les besoins nationaux sont estimés à plus de 70000 hectolitres/an. Pour produire cette quantité d'alcool (45000 hectolitres), il suffit de transformer 12000 tonnes de dattes [13].

➤ **Vinaigre de dattes**

La fabrication du vinaigre de dattes peut se faire par simple infusion de dattes écrasées dans une eau à 35–40°C, en ajoutant des ferments. On obtient approximativement 300 à 400 litres de vinaigre à 6-7°C par 100 kg de datte [3]

I.5.1.2 Valorisation par voie technologique

➤ **Farine de dattes**

En Algérie, les variétés sèches telles Dégela Beidha et Tinaceur sont les plus utilisées pour la fabrication de la farine de dattes qui peut être utilisée en panification de biscuits ou bien consommée telle quelle [14].

➤ **Pates de dattes**

Ghars, Tantboucht, Ahmer et Deglet-Nour conviennent pour la fabrication d'une pate qui représente l'une des matières essentielles pour la préparation des crèmes glacées, gâteaux et produits alimentaires pour nourrissons [35].

➤ **Sirop de dattes**

Le sirop de la plupart des dattes est constitué d'une grande partie de fructose, glucose et d'une petite partie de saccharose et d'autres substances solubles. Ce produit est très riche en sucre totaux et leur teneur est très variable selon les variétés de dattes utilisées [14].

I.5.2 Valorisation des noyaux de dattes

Il existe plusieurs possibilités de valorisation des noyaux de datte sont les suivants :

➤ **Incorporation dans l'alimentation humaine ou animale**

Ils sont utilisables dans l'alimentation humaine. Après torréfaction, ils peuvent en effet constituer un succédané du café et donnent une décoction d'une saveur et d'un arôme agréables. Ils sont surtout utilisés comme provende pour les animaux. Ils constituent donc un sous-produit des plus intéressants, qui ne doit pas être négligé et doit être récupéré au niveau des ateliers de traitement et de conditionnement. On augmente la digestibilité des noyaux en les réduisant en farine ou en semoule. Dans certains pays on donne les noyaux à consommer aux animaux après trempage dans l'eau pendant plusieurs jours, ce qui augmente leur digestibilité et leur valeur nutritive [3].

➤ **Valorisation des noyaux de dattes par fractionnement des polysaccharides**

Les polysaccharides végétaux sont des macromolécules qui forment au contact de l'eau des solutions colloïdales ou des gels. Ces propriétés leur confèrent, outre l'intérêt industriel un intérêt médical évident. La valorisation des noyaux de datte de la variété Degla Beidha, par fractionnement polysaccharidique, permet d'obtenir des gélifiants, épaississants ou viscosifiants pour les industries pharmaceutiques et alimentaires. Ces biopolymères sont de plus en plus considérés comme des matériaux de base pour l'industrie chimique [29].

➤ **Fabrication de charbon actif**

Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone [36] sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif [37]. Des études ont montré que la carbonisation de noyaux de dattes ; peuvent conduire à l'obtention de charbon actif, qui pourrai avoir des applications diverses : purification des gaz, élimination des phénols, traitement des eaux polluées et dans la pharmacologie [6,38].

Des études ont montré aussi que le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée par rapport à certains éléments métalliques [2].

➤ **Autres utilisations**

Les noyaux sont un sous produit intéressant de dattes. En effet, de ces derniers, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines à l'aide des microorganismes suivants: *Candida lipolytica*, *Aspergillus oryzae* et *Candida utilis* [10].

Le noyau de dattes torréfié peut être additionné à une boisson traditionnelle décaféinée et peut se substituer au café dans certains cas [39].



Chapitre II :
Généralités sur les métaux lourds



Chapitre II : Généralités sur les métaux

II.1 Introduction

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Cependant même si cette technologie a permis de faciliter nos tâches quotidiennes par l'invention de nouvelles molécules chimiques et des machines en augmentant les rendements de production (agriculture, industrie, etc), elle a en contre partie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voire à long terme pour notre survie.

Ces conséquences sont dues aux pollutions qui concernent tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales et qui sont due aux rejets de toutes sortes, de toutes formes, et de plus en plus nocifs en particulier les métaux lourds.

La connaissance des bases théoriques de la pollution des eaux par les métaux lourds, à savoir la nature, les propriétés et le comportement des métaux et métalloïdes dans l'eau, est primordiale tant pour la compréhension des méthodes et techniques d'élimination, tant pour le développement de nouvelles techniques plus concurrentes et plus efficaces.

Dans ce cas là, la problématique des métaux et métalloïdes dans l'eau est abordée de façon globale, on se focalise sur les procédés d'adsorption [40].

II.2 Chimie des eaux métalliques

Dans les eaux à traiter (nappes polluées, eaux usées industrielles ou domestiques), les métaux lourds peuvent se trouver sous deux formes chimiques [41] :

- Dissous sous forme de cations métalliques, qui sont fortement retenus dans les molécules de l'eau en formant une solution métallique stable.
- Insolubles sous forme de complexes métalliques (sel et hydroxydes métalliques) ; le métal tend dans ce cas à précipiter.

Pour traiter de telles eaux, si la deuxième forme de métaux étant simplement éliminée par les différentes techniques de séparation solide/liquide, la première forme exige, quand à elle, un traitement spécifique visant la déstabilisation des solutions métalliques ou la séparation des ions métallique du reste de l'eau.

II.3 Définition des métaux ou métalloïdes

Les métaux et les métalloïdes comprennent tous les éléments à l'exception des gaz rares et de l'hydrogène (H), du bore (B), du carbone (C), de l'azote (N), de l'oxygène (O), du phosphore (P), du soufre (S) et des halogènes : chlore (Cl), brome (Br), iode (I) et astate (At). Plus spécifiquement, les **métalloïdes** sont le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arsenic (As), le sélénium (Se), l'antimoine (Sb) et le tellure (Te). Ces éléments peuvent former des anions

simples. Les autres éléments sont appelés **métaux**. Ils peuvent posséder des degrés d'oxydation très divers suivant le remplissage de leur couche électronique externe (de +1 à +7).

L'appellation « **métaux lourds** » est classiquement utilisée dans le cas des ions métalliques présents dans l'eau et qu'il convient d'éliminer avant usage ou rejet dans le milieu. Ils correspondent aux éléments ayant une densité supérieure à 5000 kg.m^{-3} parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou encore le platine (Pt) [42].

II.4 Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds

Différentes sources sont à l'origine de la pollution de l'eau par les métaux lourds, ces sources sont soit d'origine naturelle soit anthropique. Ces différentes sources sont les suivantes [43] :

II.4.1 Origines naturelles

Pour les eaux de surface (qui comprennent les ruisseaux, les rivières, les sources, les étangs et les lacs), leur composition est largement influencée par la nature du sol sur lequel elles coulent ou la nature des roches dont elles s'écoulent.

II.4.2 Origines anthropiques

Les métaux lourds sont libérés dans l'environnement par plusieurs activités humaines ; aussi sont-ils utilisés dans plusieurs produits industriels, qui à long terme finissent par être rejetés dans les différents compartiments de l'environnement (eau, atmosphère, sol).

Les principales sources anthropiques étant les activités humaines suivantes :

- Exploitation minière ;
- Industries de traitement de surfaces (chromage, zingage, ...) ;
- Activités agricoles : les métaux introduits dans le sol par les amendements (fertilisants, pesticides, fumiers, ...) peuvent aussi affecter l'aquifère ou les eaux de surface par infiltration.

II.5 Conséquence de la pollution par les métaux lourds

Les quantités de métaux lourds polluant les différents compartiments de l'environnement engendrent des répercussions importantes, qui sont généralement néfastes pour les différentes composantes de l'environnement à savoir les écosystèmes terrestres et aqueux, l'atmosphère et tout ce qu'ils contiennent comme entités vivantes (Homme, animaux, plantes, microorganismes).

II.5.1 Effet sur la santé humaine

Pour causer un impact sur la santé, le métal doit entrer directement en contact avec le corps. Ce ci peut arriver par l'une des voies suivantes [41]:

- La respiration des émissions naturelles et anthropiques de métaux lourds dans leurs états particulaire ou volatile, causant ainsi diverses maladies respiratoires telles la maladie du poumon noir et la silicose.
- La consommation directe ou indirecte d'eaux contaminées par les métaux lourds.
- L'alimentation à travers l'accumulation des métaux via la chaîne alimentaire.

Le danger causé par les métaux lourds vient de trois aspects de leur comportement dans l'organisme cible [41]:

- Ne sont pas dégradés ou transformés en produits inoffensifs ;
- Ne peuvent pas être détruits ;
- Ils sont bio-accumulables, conduisant à l'augmentation de leur concentration dans l'organisme vivant (homme, animal, plantes) au cours du temps.

L'effet sur la santé est abordé en fonction des principales données toxicologiques des 17 éléments métalliques les plus couramment rencontrés dans les eaux [44]. Le tableau II-1 donne les différentes sources, toxicités et impacts des métaux et métalloïdes [45].

Tableau II- 1: Sources, toxicités et impacts de différents métaux et métalloïdes

Eléments	Sources	Effets et importances
Arsenic(As)	Mines, sous-produits de production de pesticides, déchets chimiques	Toxique, cancérigène potentiel
Béryllium (Be)	Charbon, centrale nucléaire, industrie spatiale	Toxicité aiguë et chronique, cancérigène potentiel
Cadmium (Cd)	Déchets industriels, résidus de mines, métallisation, tuyaux d'eau	Augmentation de la tension artérielle, dommage aux reins, destruction des tissus testiculaires et des globules rouges, toxique pour les milieux aquatiques
Chrome (Cr)	Métallisation, additifs dans les eaux de refroidissement (Chromate), Cr(VI) dans les eaux usées	Oligo-élément trace essentiel (facteur de tolérance du glucose), Cr(VI) cancérigène potentiel
Cuivre (Cu)	Dépôt de métaux, déchets ménagers et industriels, lixiviats de minéraux, mines	Oligo-élément trace essentiel, peu toxique pour les animaux, toxique pour les plantes et les algues à

		niveaux modérés
Fer (Fe)	Corrosion des métaux, déchets industriels	Oligo-élément essentiel (composant de l'hémoglobine), peu toxique
Plomb (Pb)	Sources industrielles, batteries, mines, plomberie, fuel, charbon	Toxique, anémie, maladie des reins et du système nerveux, destruction d'écosystème
Manganèse (Mn)	Mines, déchets industriels, lixiviation acide, réduction biologique de minéraux contenant du manganèse	Relativement peu toxique pour les animaux, toxique pour les plantes à hautes teneurs
Mercure (Hg)	Résidus industriels, mines, charbons, piles	Toxicité aiguë et chronique
Molybdène (Mo)	Résidus industriels, sources naturelles, additif dans les eaux de refroidissement	Toxique pour les animaux, essentiel pour les plantes
Sélénium (Se)	Sources naturelles géologiques, sulfures, charbons	Essentiel à faible teneur, toxique à haute concentration, cancérogène potentiel
Argent (Ag)	Sources naturelles géologiques, électrodeposition, résidus de dépôts de film	Décoloration de la peau, des muqueuses et des yeux
Zinc (Zn)	Résidus industriels, solubilisation du métal (zinguerie), glissières de sécurité autoroutières, boues de	Essentiel à faible teneur, toxique à haute concentration pour les plantes, épandage limité

	station d'épuration	
--	------------------------	--

II.5.2 Impacts sur l'environnement

Des phénomènes de bioaccumulation ont été mis en évidence pour certains polluants dits bio-cumulatifs : les organismes vivants constituant une chaîne alimentaire présentent des teneurs en polluant croissantes selon leur place dans la chaîne alimentaire. Les substances toxiques peuvent être divisées en deux catégories :

- les composés et les éléments naturels ;
- les substances résultant d'une activité industrielle.

Les dangers associés à ces divers composés dépendent de leur distribution dans l'environnement. Les éléments toxiques peuvent être considérés par classe:

- Non critique
- Très toxique facilement accessible ;
- Toxique mais très insoluble ou très rare [46].

En utilisant ces critères, très généraux, il est possible de définir les éléments potentiellement polluants lorsqu'ils sont présents dans l'environnement (tableau II-2).

Tableau II- 2:Classification des éléments en fonction de leurs toxicités [47]

Non critique	Très toxique et facilement accessible	Toxique mais peu soluble ou rare
Na C F K P Li Mg Fe Rb Ca S Sr H Cl Al O Br Si N	Be As Au Co Se Hg Ni Tc Te Cu Pd Pb Zn Ag Sn Cd Bi Pt	Ti Ga Hf Ln Zr Os W Rh Nb Ir Ta Ru Re Ba

II.6 Argent

II.6.1 Introduction

Les métaux sont retrouvés de façon naturelle dans la croûte terrestre .la vie a évolué dans ce milieu et l'ensemble des organismes vivants a du s'adapter à leur présence, dont certains métaux sont nécessaires dans les proportions et des mélanges appropriés. Cependant, depuis plusieurs années, l'industrialisation a entraîné de nombreuses conséquences, tant sur les différents écosystèmes que sur leurs habitants respectifs. Depuis l'avènement des industries, les concentrations des métaux se retrouvent dans notre environnement ont considérablement augmenté. La plupart des métaux lourds sont considérés comme toxiques et peuvent créer de nombreux dommages au niveau des organismes vivants; c'est le cas notamment de l'argent [48].

II.6.2 Description du métal d'argent

L'argent est un métal mou ou de classe 2 (métaux ayant une forte affinité pour les groupements thiols), non-essentiel aux organismes vivants. Il s'agit d'un métal blanc, ductile et malléable, qui a la capacité de conduire très efficacement l'électricité et la chaleur. D'ailleurs, de tous les métaux, il est celui qui possède la meilleure conductivité électrique. De plus, n'étant pas sujet à la corrosion, son utilisation minimise les risques de surchauffe et d'incendie. Le pouvoir toxique de sa forme libre fait également en sorte qu'il est utilisé comme fongicide et comme agent microbien, des concentrations de 0,05 mg/L suffisant pour centrer toute prolifération de la flore bactérienne. Cependant, sa plus grande utilisation demeure dans l'industrie de la photographie, quoiqu'une baisse est observée depuis certaines années en relations avec l'avènement des appareils numériques sur la marché. L'argent est utilisé dans les développements photochimiques. En effet, lorsque des photons de lumière percutent les cristaux d'halogénures d'argent (Ag-X) qui composent les pellicules photographiques, ils convertissent l'argent Ag^+ en argent métalliques, produisant ainsi une image latente [49].

II.6.3 L'argent dans l'environnement

L'argent est retrouvé naturellement dans la croûte terrestre à une concentration variant de 0,01 à 5 mg/kg, la moyenne se situant autour de 0,01mg/kg. Cependant, que se soit de façon naturelle ou plutôt accidentelle, l'argent est libéré dans l'environnement via différents processus .Cela peut être lors de sa transformation dans les divers types d'industrie, via les fonderies, la combustion du charbon ou par les effluents miniers [50].

II.6.4 Les propriétés physico-chimiques de l'argent

L'argent a un poids moléculaire de 107.868, soit une densité de $10,5 \text{ g/cm}^3$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et un point de fusion de $961,93 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est insoluble dans l'eau mais est soluble dans l'acide nitrique, acide sulfurique chaud, et le cyanure de potassium [51].

II.6.5 Utilisation de l'argent

L'argent est utilisé :

- en joaillerie et en orfèvrerie comme métal précieux;
- dans les pièces de monnaie;
- en électronique et électricité car il présente une meilleure conductivité électrique que le cuivre, et reste conducteur oxydé;
- en photographie "argentique", les sels d'argent étant photosensibles;
- en musique et sonorisation car l'argent est utilisé dans la fabrication d'instruments de musique et forme d'excellente membranes ou bobines conducteurs pour les tweeters de haut-parleur [52].

La photographie était la plus grande consommatrice d'argent avant que les procédés modernes permettent de récupérer l'argent dans les bains de développement et ainsi de le recycler en bonne partie. La diminution du nombre de pellicules argentiques commercialisées en raison de l'avènement du numérique a également contribué à en réduire considérablement le besoin [52].

II.6.6 Toxicité de l'argent

Des études chez les humains et les animaux indiquent que les composés d'argent sont absorbés par voie orale et par inhalation, avec une certaine absorption se produisant à la fois par la peau intacte et endommagée.

Il est très toxique pour les bactéries, les champignons et de nombreux organismes à sang froid. L'argent est extrêmement toxique pour les larves de mollusques alors que les adultes peuvent le bio-accumuler en quantité importante [53].

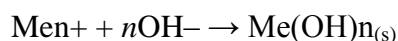
Pour des raisons mal comprises, l'être humain en supporte des doses bien plus élevées que ces organismes. L'absorption d'argent dans la circulation du sang de l'organisme humain ne semble pas avoir d'effet direct en dessous d'un certain seuil, mais un excès provoque une maladie dite argyrie qui donne à la peau et au blanc de l'œil un teint gris-bleuâtre, voire noirâtre liés à une accumulation de l'agent dans les tissus [53].

II.7 Différents procédés de traitement des eaux métallifères

Les traitements les plus courants pour abattre la pollution métallique contenue dans les eaux usées (urbaines ou industrielles) et les eaux à potabiliser sont respectivement la **précipitation** et la **coagulation-floculation**. Néanmoins, des procédés spécifiques ou d'affinage permettent également l'élimination des métaux lourds et/ ou des métalloïdes [54].

II.7.1 Précipitation

La précipitation chimique est le traitement le plus utilisé pour l'élimination des métaux lourds dissous contenus dans les eaux usées, telles que les effluents industriels de traitement de surface ou d'hydrométallurgie. L'insolubilisation est réalisée par **ajout de composés alcalins** (chaux ou soude généralement) selon la réaction suivante :



Les concentrations résiduelles obtenues par précipitation et décantation varient de 1 à 3 mg.L⁻¹ en fonction des métaux à éliminer, de la nature de la matière organique et de sa concentration, de la température et du pH. Généralement, une valeur de pH entre 6,5 et 9 permet de recouvrir les zones de pH de précipitation des différents métaux contenus dans l'effluent [55].

II.7.2 Coagulation

La coagulation est un procédé physico-chimique qui facilite l'agglomération des colloïdes et particules. Elle consiste en une déstabilisation de ces particules colloïdales, suivie d'une floculation permettant de rassembler les micromicelles formées et enfin d'une étape de séparation des phases solide et liquide par décantation ou filtration [56]. Des **cations de métaux trivalents** (sels de fer ou d'aluminium) sont généralement utilisés comme coagulants. Ils agissent par neutralisation des charges électriques répulsives du colloïde.

Le tableau II- 3 présente l'efficacité de ce procédé sur différents métaux [57,58].

Tableau II- 3: Efficacité de la coagulation/filtration sur différents métaux

Métaux	Efficacité (%)
Ag, Cr(III), As	~100
Pb, Hg, Cd	50 à 90
Cu, Zn, Ni, Ba	< 40
Cr(VI), Mo	~ 0

II.7.3 Oxydation, cas spécifique du fer et du manganèse

L'oxydation des ions métalliques (fer et du manganèse à l'état dissous (Fe^{2+} , Mn^{2+}) est utilisée en traitement d'eau potable, afin de former des précipités par exemple ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2) éliminés ensuite par décantation et/ou filtration. L'oxydation peut être physico-chimique ou biologique, le développement de ce dernier procédé étant plus récent [42].

I.7.4 Réduction, cas spécifique du chrome (VI)

La technique de réduction du chrome hexavalent Cr(VI) est utilisée essentiellement en traitement d'eaux industrielles, pour épurer par exemple des effluents issus des ateliers de galvanoplastie. Le principe de ce procédé consiste en :

- une réduction en milieu acide du chrome hexavalent Cr(VI), fortement toxique, en chrome trivalent et insoluble Cr(III), de toxicité moindre ;
- une précipitation en milieu alcalin ($\text{pH} \approx 8,5$) sous forme d'hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_3$;
- une décantation [59].

II.7.5 Échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont constitués de résines qui possèdent des sites actifs greffés, capables d'échanger des ions mobiles avec des ions de même charge, contenus dans les solutions avec lesquelles elles sont mises en contact. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [60].

Ce procédé est utilisé majoritairement en récupération de métaux contenus dans des effluents industriels, tels que le chrome en traitement de surface [61] ou l'or et l'argent dans les industries électroniques et photographiques. Il contribue également à l'adoucissement de l'eau potable, pour éliminer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et dans une moindre mesure les cations Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} ou Zn^{2+} [57].

Les différents types de résines utilisables sont présentés dans le tableau II-4, qui contient également leurs affinités respectives pour plusieurs métaux [62].

Tableau II- 4: Différentes technologies d'échange d'ions et leur affinité pour différents métaux

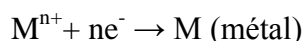
Type de technologie d'échange d'ions	Séquence de sélectivité	Observation
Échange de cations fortement acides (H ⁺)	Cr ³⁺ > Al ³⁺ > Pb ²⁺ > Fe ²⁺ > Ni ²⁺ > Cd ²⁺ > Cu ²⁺ > Zn ²⁺ > Mg ²⁺ > Ag ⁺ > Au complexé	L'affinité augmente avec la valence du cation, pH = 1 à 13 Q = 0,8 à 1,2 éq/L
Échange de cations faiblement acides (Na ou COOH)	Cu ²⁺ > Pb ²⁺ > Fe ²⁺ > Zn ²⁺ > Ni ²⁺ > Cd ²⁺ > Mg ²⁺ Ca ²⁺	Pour cations polyvalents, pH = 3 à 8
Échange d'anions fortement basiques (OH)	Cyanures, complexes métalliques > HCrO ₄ ⁻	pH = 1 à 12 Q = 0,5 à 0,7 éq/L
Échange d'anions moyennement basiques (base libre)	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ > Cu(CN) ₄ ³⁻ > Ni(CN) ₄ ²⁻ > CrO ₄ ²⁻	Q = 0,6 à 1 éq/L
Résines complexantes ou chélatantes	Cu ²⁺ > Hg ²⁺ > Pb ²⁺ > Ni ²⁺ > Zn ²⁺ > Co ²⁺ > Cd ²⁺ > Fe ²⁺ > Be ²⁺ > Mn ²⁺ > Mg ²⁺	

Q = Capacité utile de la résine

II.7.6 Électrolyse

Les réactions d'électrolyse, sous l'influence d'un champ électrique, sont mises en œuvre pour extraire les métaux présents en solution. L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des ions métalliques crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement. Les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode [63].

Le principe de l'électrolyse « simple » (non compartimentée) repose sur la réduction de l'eau et de certains cations métalliques avec formation de dépôts de métal à la cathode selon une réaction de la forme :



et sur l'oxydation de l'eau et de certains anions à l'anode [64]. L'électrolyse simple seule ne permet pas d'atteindre les normes de rejet imposées par la réglementation, mais permet de soulager un traitement physico-chimique placé en aval.

II.7.7 Transfert liquide-solide : Sorption

La sorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible. Il y a transfert de la phase fluide vers la surface solide. La capacité d'adsorption du solide est fonction de la surface spécifique développée (m²/g), inférieure à 5 m²/g pour du sable, comprise entre 500 et 2 000 m²/g pour un charbon actif. Elle est également fonction des propriétés chimiques de surface du matériau, de la nature de la liaison adsorbat-adsorbant et du temps de contact solide-soluté [65,66].

II.7.8 Membranes

Différents procédés membranaires peuvent être utilisés en traitement d'eau potable ou d'eaux résiduaires pour éliminer la pollution métallique. Ils reposent tous sur le transfert de solvant (eau) ou de soluté (ion métallique) à travers une membrane semi-perméable ou microporeuse lorsqu'une différence de potentiel chimique, entretenue par une force motrice, existe entre les deux faces de la membrane [67].

Les techniques les plus utilisées pour l'élimination des métaux sont l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse. Elles sont représentatives des procédés membranaires du fait de la perméabilité (ou non) à l'eau de la membrane et de la nature de la force motrice permettant le passage du soluté à travers la membrane, comme présenté dans le tableau II-5 [68].

Tableau II- 5: Technologies membranaires utilisées pour l'élimination des métaux

Force motrice	Membrane semi-perméable à l'eau		Membrane impermeable à l'eau
Différence de pression	Nanofiltration (5 à 10 bar)	Osmose inverse (20 à 80 bar)	Électrodialyse
Différence de potentiel électrique			
Seuil de coupure	1 à 5 nm 0,1 à 1 nm 300 à 300 D	0,1 à 1 nm ≈ 100 D	

Le Dalton D correspond à 1 g. mol^{-1}

II.7.9 Phytoremédiation

La phytoremédiation est l'**utilisation de plantes** pour traiter les sols et les eaux (eaux de surface et/ou eaux souterraines) pollués par des métaux lourds. Elle comprend trois aspects :

- ✓ la **phytostabilisation**, qui emploie les plantes pour réduire la mobilité des métaux dans les sols;
- ✓ la **phytoextraction** consistant en une extraction et concentration des métaux dans les racines et parties aériennes des plantes;
- ✓ la **rhizofiltration**, qui utilise plus spécifiquement les racines des plantes pour absorber, précipiter, et concentrer les métaux contenus dans les eaux.

Le principe de la phytoremédiation est présenté figure II-1. Les espèces végétales hyper-accumulatrices (par exemple, de la famille des phragmites, comme les roseaux) permettent l'élimination de différents métaux: Zn, Cd, Ni, Cu, As [69]. L'élimination du Pb est plus délicate car il est fortement lié à la matière organique et minérale du sol, et peu de plantes sont connues pour être hyper-accumulatrices de ce métal.

Le principal avantage de la phytoremédiation est son coût modéré par rapport à d'autres techniques de traitement (inférieur à 2 € . m^{-3} de sol). Ses principaux inconvénients sont la durée de traitement (due à la faible quantité de métal extraite par les plantes, de l'ordre de quelques centaines de kilogramme par an), et la nécessité de conditions favorables au développement des plantes. Cette technologie épuratrice en est au stade du développement avancé [70].

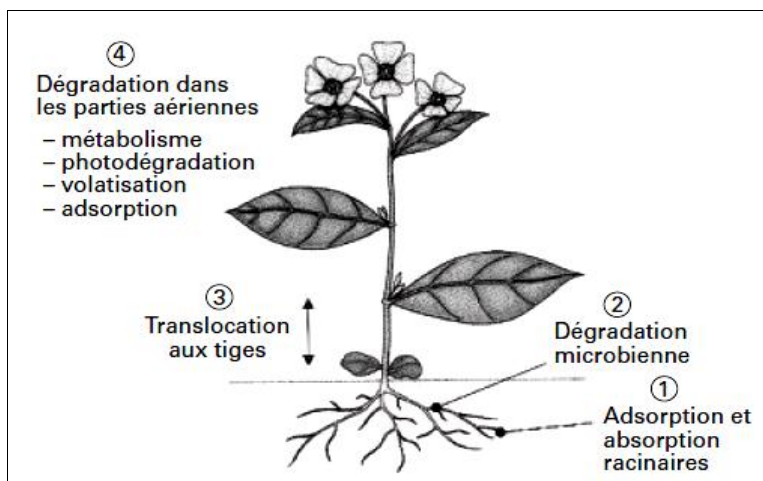


Figure II- 1: Principe de la dépollution par Phytoremédiation [70]

Des réalisations industrielles commencent à être mises en place, notamment pour le traitement d'effluents miniers ou dans certaines stations d'épuration [71].

II.8 Synthèse comparative des divers traitements

Le tableau II-6 synthétise les avantages et inconvénients des différents procédés de traitement (hormis les procédés d'oxydation Fe-Mn et de réduction Cr(VI) qui leur sont spécifiques), leurs principaux domaines d'application, ainsi que des conditions opératoires de mise en œuvre.

Tableau II- 6: Comparaison des différents procédés de traitement de la pollution métallique [40]

Procédé	Conditions d'utilisation	Avantages	Inconvénients	Domaines d'applications
Précipitation Coagulation	pH = 6,5 à 9 $\theta = 15$ à 45 min	Tolérance variations pH Coût (inv : 8 à 13 € . m ⁻³) Concentrations élevées (>10 mg. L ⁻¹)	Absence de sélectivité Boues générées Seuils de rejets élevés (C résiduelle = 1 à 3 mg. L ⁻¹)	Large (eaux usées, eau potable)
Échange d'ions C : cationique A : anionique	C/acide, pH = 1 à 13 C/faible acide, pH=3 à 8 A/basique, pH = 1 à 12 A/faible basique, pH=1 à 5	Sélectivité possible (résines chélatantes)	Faible résistance aux chocs thermiques Coût (inv : 75 à 100 € . m ⁻³) Compétition ionique	Récupération de métaux (eaux industrielles) Adoucissement (eau potable)

<p>Électrolyse Électrodi-alyse</p>	<p>pH = 1 à 10</p>	<p>Récupération de métaux</p>	<p>Coût Seuils de rejets élevés</p>	<p>Eaux industrielles du traitement de surface Dessalement</p>
<p>Osmose inverse (OI) Nanofiltration (NF)</p>	<p>pH = 2 à 12 v (NF) = 20 à 50 L/h. m² v (OI) = 10 à 50 L/h. m²</p>	<p>Qualité du perméat</p>	<p>Coût (inv : 11 à 12,5 €. m⁻³) Vieillessement des membranes</p>	<p>Dessalement (eau potable)</p>
<p>Phytoremédiation</p>		<p>Coût (< 2 €. m⁻³ sol) Image publique (procédé « vert »)</p>	<p>Lenteur des mécanismes Applications spécifiques Fonction des conditions De croissance des plantes</p>	<p>Eaux de surface et souterraines (en contact avec les plantes)</p>

θ : temps de séjour, v : vitesse de filtration, inv : investissement.

II.9 Quelques tendances et procédés en émergence

Si la nécessité d'éliminer des eaux les ions métalliques et les métalloïdes d'un point de vue santé humaine, environnemental et réglementaire est bien établie, les procédés de traitements ont encore des marges de progrès; quelques tendances peuvent être énoncées dans ce sens.

- ✓ La précipitation est limitée par la solubilité des hydroxydes dans l'eau. Afin d'améliorer ce procédé, un couplage avec une autre technique comme la coagulation-floculation par des polymères ou l'adsorption peut se révéler intéressant.
- ✓ L'échange d'ions reste une technique d'élimination massive de fortes concentrations d'ions dans les eaux pour des usages industriels spécifiques.
- ✓ Pour certains métalloïdes, comme l'arsenic trouvé naturellement, et posant de réels problèmes d'alimentation en eau de certaines populations, l'adsorption sur des oxydes-hydroxydes métalliques se développe.
- ✓ L'utilisation des biopolymères à faibles coûts dans une logique conceptuelle de procédés « verts » semble prometteuse.
- ✓ De nombreuses études ont été menées sur les interactions ions métalliques et parois bactériennes. Si les systèmes industriels sont encore peu développés, l'approche est intéressante et mériterait de passer à une étape de développement à grande échelle.
- ✓ Les procédés mettant en œuvre de l'électricité, comme l'électrolyse ou l'électrodialyse, peuvent être en particulier proposés dans le cas de petits systèmes car ils sont faciles à mettre en œuvre.
- ✓ Les membranes semblent être des technologies en plein développement en particulier l'osmose inverse, la nanofiltration. On peut citer comme application le dessalement d'eau de mer pour des eaux destinées à l'alimentation humaine dans les pays arides. Cependant, les problèmes de colmatage devraient d'abord être complètement réglés.
- ✓ La phytoremédiation semble plus ciblée pour des applications en prétraitement *in situ* des eaux de surface peu polluées [42].



***Chapitre III :
Généralités sur l'adsorption***



Chapitre III : Généralités sur l'adsorption

III.1 Introduction

L'adsorption représente une technique largement utilisée dans les procédés industriels, parmi ces derniers nous citons la décoloration des huiles par le charbon actif, la désodorisation par la bentonite et le traitement des effluents contenant les métaux lourds par l'adsorption. L'adsorption est choisie pour son coût bas et son efficacité même à des faibles concentrations [72].

III.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui se produit en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [73].

Son principe repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur de l'adsorbant de molécules contenues dans la phase à traiter grâce à des interactions physiques et/ou chimiques liées aux fonctions de surface. Le terme de surface doit s'étendre à la totalité de surface du solide poreux ou non poreux. L'efficacité de ces mécanismes dépendra du type d'adsorbant utilisé et de la nature des adsorbats. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [74,75].

III.3 Les différents types de l'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et l'adsorbat, permet de distinguer deux types d'adsorption selon la grandeur de l'énergie mise en jeu [76] :

III.3.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du Solide. Il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées ;
- d'interaction entre dipôles ;
- d'interaction de type Van Der Waals ;
- des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

III.3.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur).

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. La comparaison entre la physiosorption et la chimisorption est donnée dans le tableau III-1.

Tableau III- 1: Comparaison entre la physiosorption et la chimisorption [77]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Forces de Van Der-Waals	Liaisons chimiques
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
Formation des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation d'une monocouche seulement
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Chaleur d'adsorption	Exothermique 1 à 10 kcal/mole	Exothermique 15 à 25 kcal/mole
Identité de l'adsorbat	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.

III.4 Description le processus d'adsorption

L'adsorption se déroule en plusieurs étapes [78] :

- Diffusion externe du soluté : Déplacement du soluté vers l'interface par la suite les molécules traversent les couches limites entourant l'absorbant avant d'atteindre leur surface (étapes 1 et 2).
- Diffusion interne dans la structure poreuse du solide : Cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbat dans le système poreux de l'absorbant sous l'effet du gradient de concentration (étape 3).
- Adsorption : Cette troisième étape est très rapide pour le système d'adsorption physique, c'est la fixation sur des sites dits actifs (étape 4).

Une représentation schématique du phénomène d'adsorption est illustrée dans la figure III-1.

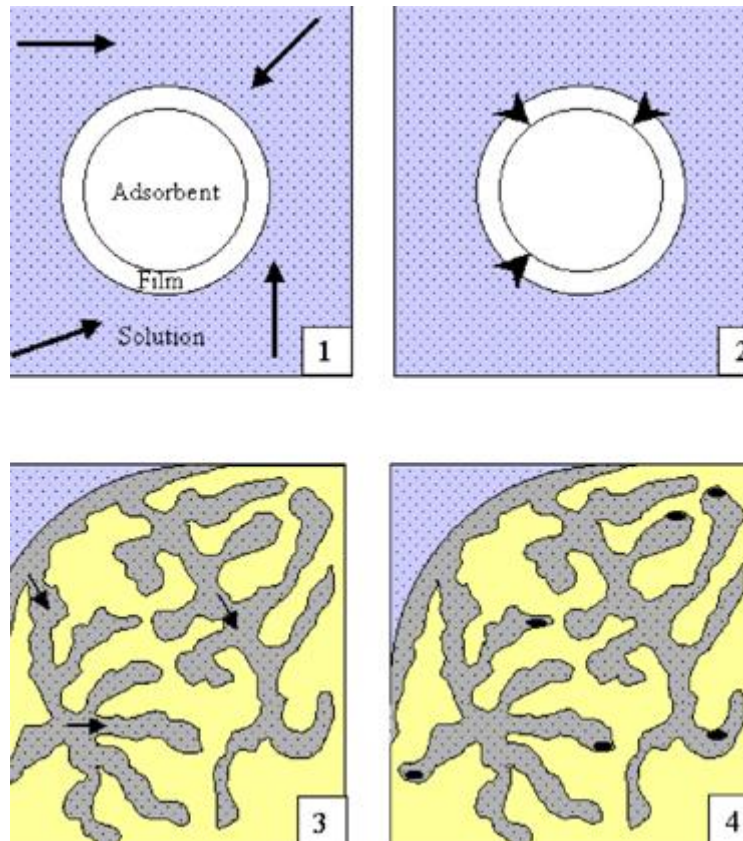


Figure III- 1: Représentation schématique du phénomène d'adsorption

III.5 Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un important nombre de paramètres dont les principaux sont [79] :

III.5.1 Nature de l'adsorbant

- Les adsorbants polaires : Ce sont des adsorbants énergétiques de l'eau et des alcools, tels que le gel de silices, l'alumine..., ils adsorbent préférentiellement des corps polaires.
- Les adsorbants non polaires : Tels que le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires.

III.5.2 Le type d'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant jouent un rôle important dans le processus d'adsorption, à savoir [77]:

- La surface spécifique: elle s'étend de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ à plus de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, c'est-à-dire l'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface.
- Le volume des pores et leurs distributions.
- les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

III.5.3 La nature de l'adsorbât

Elle est caractérisé par :

- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.
- Son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire.

- Sa structure moléculaire [80].

III.5.4 Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [81].

III.5.5 Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [81].

III.5.6 Les paramètres physiques

- **Agitation** : L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [82].
- **Température** : L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [80].
- **pH** : Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [81].

III.5.7 Force ionique

L'augmentation de la force ionique par ajout d'ions tel que NaCl par exemple diminue l'adsorption [82].

III.5.8 Les concentrations des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables. Plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant [77].

III.6 Les adsorbants

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes [83]:

- **Capacité** : Il s'agit des quantités adsorbées des constituants lourds à éliminer dans les conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés.
- **Sélectivité** : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeu mais aussi des productivités.
- **Régénérabilité** : Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer. La régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la respiration

(différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de la phase de désorption) et détermine la capacité utile d'un adsorbant. La régénéralité d'un système d'adsorption est essentiellement caractérisée par la forme des isothermes d'adsorption.

- **Cinétiques** : La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements. De ce fait, un bon adsorbant doit donc posséder non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes.
- **Résistances mécanique, chimique et thermique** : Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires (pression et température), aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.
- **Coûts de fabrication** : Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

Les adsorbants les plus utilisés sont [84,85]:

- les charbons actifs, utilisés par les industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique et dans le traitement des effluents.
- les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés, ils sont couramment employés pour la déshydratation.
- les silices (silicate gel : $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.
- les tamis moléculaires, ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

III.6 Adsorption en système batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores [81].

III.7 Isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbant-adsorbé étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et Coll. [86]. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbant et l'adsorbé, dont les plus importantes sont les suivantes [87] :

- la forme de l'isotherme.

- l'existence de paliers sur les isothermes.
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- l'orientation des molécules adsorbées.

III.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est classée en quatre principales classes sont :

- Les courbes de type S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du Soluté.
- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

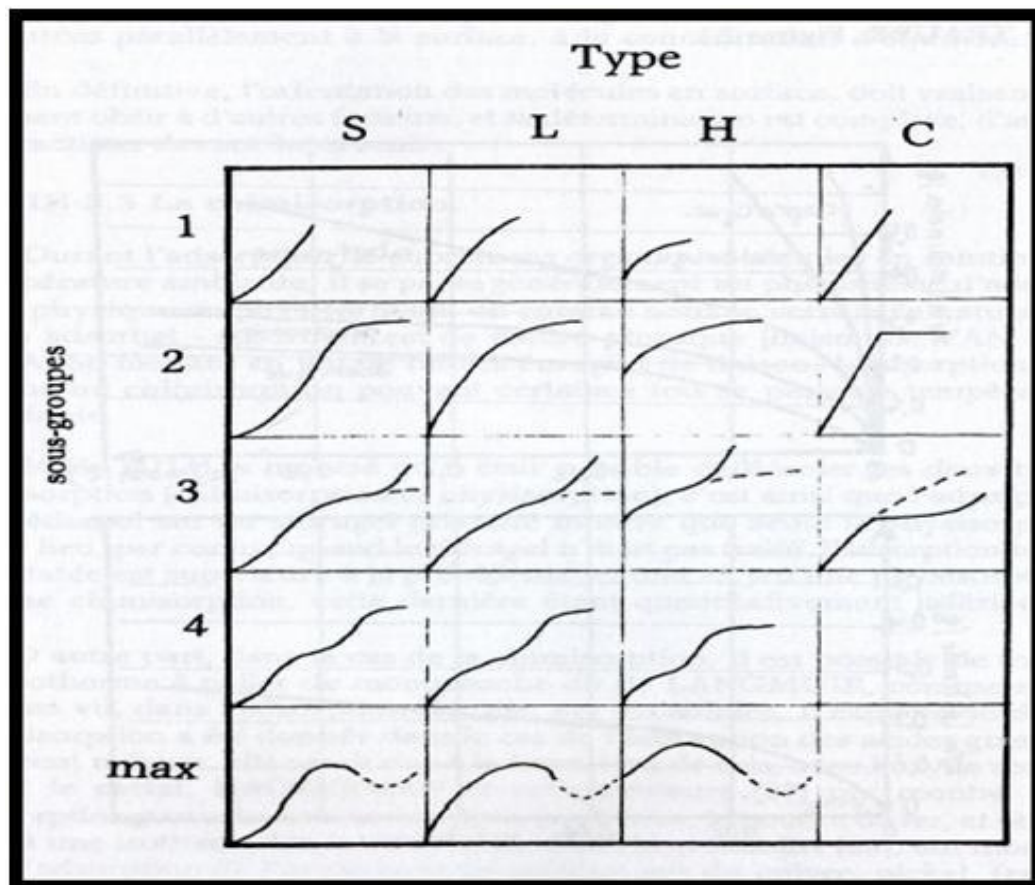


Figure III- 2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll. [86]

III.7.2 Modélisation des isothermes

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée (par unité de masse d'adsorbant) et la

concentration en solution. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats d'essais effectués au laboratoire, à une température constante.

La quantité de soluté adsorbé est calculée selon la relation [88] :

$$q_e = x/m = (C_0 - C_e) V/m \quad (\text{III.1})$$

C_0 : concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

V : volume de l'échantillon (L).

X : masse de soluté adsorbée (mg).

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

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de C_e . Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter cet équilibre d'adsorption et qui sont résumés dans le tableau III-2.

Tableau III- 2: Les différents types d'isothermes d'adsorption utilisées [88]

Modèles	Equations	Linéarisations	Applications
Langmuir	$q_e = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$	$C_e / q_e = (1/b \cdot q_m) + (C_e / q_m)$	Adsorption physique et chimique
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e$	Adsorption physique et chimique

III.7.2.1 Modèle de Langmuir

C'est un modèle qui décrit l'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes [89]. La relation classique de Langmuir repose sur certaines hypothèses qui sont [88]:

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule. Par conséquent, les différentes molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant formeront une seule couche ;
- L'affinité pour le soluté est la même pour tous les sites ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- A des fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé (q_{\max}).

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad (\text{III.2})$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$C_e / q_e = (1/b \cdot q_m) + (C_e / q_m) \quad (\text{III.3})$$

Ou :

q_e : Quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre en (mg.g^{-1}).

q_m : Capacité maximal d'adsorption de l'adsorbant en (mg.g^{-1}).

b : Constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant (affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant).

$1/b$: Constante de dissociation de l'adsorbat (constante de Langmuir K_d).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

En portant C_e/q_e en fonction de C_e on doit obtenir une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée $1/K \cdot q_m$

III.7.2.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle développé pour l'adsorption de gaz et adapté aux liquides, en remplaçant la pression partielle par la concentration.

La relation de Freundlich a été largement utilisée pour les synthèses hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption de composés organiques sur le charbon actif.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur l'équation empirique suivante [88] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.4})$$

K_f et n : sont des constantes de Freundlich caractéristiques d'un système et des conditions opératoires donnés.

K_f : Caractérise le pouvoir adsorbant.

$1/n$: Affinité du soluté pour l'adsorbant.

La valeur de (n) décrit la nature de l'adsorption :

- Lorsque $0,1 < n < 1$, l'adsorption est favorable.
- Lorsque $n \gg 1$, l'adsorption est plus importante.
- Lorsque $n=1$, il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.
- Lorsque $n=0$, l'adsorption est irréversible.

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution.

L'équation de Freundlich est cependant utile sous la forme logarithmique suivant :

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (\text{III.5})$$

III.8 Cinétique d'adsorption

III.8.1 Définition de la cinétique

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [90].

L'évolution en fonction du temps de la quantité adsorbée de soluté sur la surface de l'adsorbant est nommée cinétique d'adsorption. Elle a pour objectif principal la mesure du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre. et permet de comprendre le mécanisme d'adsorption [88].

III.8.2 Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Trois modèles sont utilisés pour corréler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 de la diffusion intraparticulaire [91].

III.8.2.1 Cinétique du premier ordre

L'équation différentielle de Lagergren (1898) qui régit la cinétique d'adsorption du premier ordre est la plus utilisée [92] :

$$dq_e/dt = K_1(q_e - q_t) \tag{III.6}$$

Ou:

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg.g⁻¹) à l'équilibre et à un instant t , K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t de :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 t / 2,303 \tag{III.7}$$

Cette équation permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés K_1 a partir de tracer $\log(q_e - q_t) = f(t)$.

III.8.2.2 Cinétique du second ordre

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre est de la forme suivante [93] :

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \tag{III.8}$$

K_2 : est la constante de vitesse du second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

L'intégration de cette équation conduit à :

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + K_2 t \tag{III.9}$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée suivante :

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \tag{III.10}$$

pour déterminer cette vitesse on trace $t/q_t = f(t)$.

III.8.2.3 Diffusion intraparticulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intraparticulaire, décrit par la fonction [92] :

$$q_t = K_p t^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

où :

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg.g^{-1})

K_p : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

Pour déterminer cette constante de vitesse de diffusion on trace $q_t = f(t^{1/2})$ la pente de cette droite donne la constante.

En conclusion, la cinétique d'adsorption d'un soluté est étudiée pour déterminer le modèle d'adsorption. Elle nous permet surtout de connaître le temps d'équilibre nécessaire à la mesure de l'isotherme en question.

III.9 Exemples d'applications des procédés d'adsorption

L'adsorption est une technique séparative utilisée pour la purification [94] :

- Adsorption des métaux lourds présents dans le sol, les eaux souterraines et les rejets industriels ;
- Elimination des colorants des effluents de l'industrie de textile ;
- Elimination des composés organiques présents dans les effluents industriels et dans le sol ;
- Adsorption de gaz (hydrogène, azote, oxygène, méthane, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone acétylène, éthylène, éthane) ;
- Adsorption des vapeurs organiques ;
- Raffinage des produits pétroliers ;
- Elimination des phénols des hydrocarbures qui sont insolubles dans l'eau et difficilement attaquables par l'ozone ;
- Séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Récupération des solvants volatiles et de l'alcool dans les processus de fermentation.



Chapitre IV :
Matériel et méthodes



Chapitre IV : Matériel et Méthodes

IV.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que les techniques analytiques.

IV.2 Produits utilisés

Les produits utilisés dans nos différentes expériences sont :

- Des cristaux de NaOH, 99% pur;
- Acide nitrique HNO₃, 69% pur;
- Nitrate d'argent AgNO₃, 100% pur;
- Des noyaux de dattes.

IV.3 Matériel utilisé

Le matériel utilisé dans nos différentes expériences est mentionné dans le tableau IV-1 :

Tableau IV- 1: Matériel utilisé durant nos expériences.

Appareillages	Références
Agitateur magnétique	GEPRUFTE SICHERHEIT
Balance	SARTORIUS BP 221S, précision= 10^{-4} g
Etuve	FIRLABO
Plaque chauffante	SNART
pH mètre	HANNA pH211
SAA	PERKIN ELMER A700

IV.3 Protocole expérimentale

IV.3.1 Préparation des adsorbants (Poudre de noyaux de dattes)

On a récolté dans les palmeraies au sud-est algérien et plus exactement à Tolga (Biskra). Le choix de la variété a été motivé par leur disponibilité et leur abondance.

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, les noyaux de dattes ont été broyés et tamisés afin d'obtenir une poudre à différents diamètres (50-160 μ m; 160-200 μ m; 200-250 μ m; 250-315 μ m; 315-400 μ m; 400-500 μ m).

Pour éliminer les impuretés qui peuvent perturber le phénomène d'adsorption, les différentes fractions granulométriques des noyaux de dattes broyés ont subi des lavages successifs à l'eau distillée ensuite un séchage à 105°C (figure IV-1).



Figure IV- 1: Poudre de noyaux de datte après le broyage

IV.3.2 Activation des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes ont été traités chimiquement et thermiquement afin de les activer et d'améliorer leurs capacités d'adsorption.

IV.3.2.1 Adsorbant natif

Une quantité de la poudre a été laissée sans traitement donc sous forme brute

IV.3.2.2 Adsorbant traité chimiquement

Une quantité de la poudre a été traitée chimiquement avec une solution de la soude (NaOH 0.1N), sous agitation pendant 2h (300 tr. min^{-1}). Ensuite, cette poudre est lavée abondamment avec de l'eau distillée, et enfin séchés à 105 °C.

IV.3.2.3 Adsorbant traité thermiquement

Une autre quantité de la poudre a été traité thermiquement par chauffage à 100°C pendant 2h. Ensuite, cette poudre est lavée avec de l'eau distillée, et enfin séché à 105°C.

IV.3.3 Préparation de la solution

Pour notre étude expérimentale, nous avons travaillé avec une solution qui comporte des ions métalliques d'argent.

Pour cela nous avons préparés une solution mère du métal étudié (Ag) à une concentration de 10 mmol L^{-1} ; les différentes concentrations du métal sont préparées à partir de cette solution mère.

IV.4 Essai d'adsorption en batch

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, à savoir le pH, le temps de contact (cinétique) et la concentration du métal (isotherme).

IV.4.1 Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des métaux donc pour observer de près l'influence du pH sur l'adsorption des métaux nous avons procédé comme suit :

- Dans un erlenmeyer, on a met 100mL de la solution chargée en métal, on y ajoute 0,3g de l'adsorbant .On met le dispositif sous l'agitation pendant 6h.
- Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs bien déterminées qui sont comprises entre 1et 8.
- La fixation du pH initial a été faite par ajout d'acide nitrique (HNO₃) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) selon le cas.
- A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution.
- Les solutions sont filtrées par le papier filtre et les filtrats sont récupérés dans des flacons. Des dilutions avec de l'eau distillé acidifié à 2% (HNO₃) ont été réalisés sur les différents filtrats afin d'être analysés ultérieurement par la SAA.

Les gammes de pH ont été choisies de manière à éviter la précipitation du métal dans la solution, en tenant compte de la valeur de la constante de solubilité de l'hydroxyde d'argent $K_s(\text{AgOH}) = 2 \cdot 10^{-8}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

Les conditions opératoires pour l'étude de l'influence du pH sont mentionnées dans le tableau IV-2

Tableau IV- 2: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du pH

pH initial	1-8
Granulométrie de l'adsorbant	160-200 μm
Masse de l'adsorbant	0,3 g
Concentration initiale en métal	1mmol.L ⁻¹
Volume de la solution	100mL
Vitesse agitation	300 tr.min ⁻¹
Durée d'agitation	6h
Température de l'expérience	ambiante

IV.4.2 Influence du temps de contact (cinétique)

L'étude cinétique de la l'adsorption des ions Ag⁺ par les différents adsorbants (natif et traités) consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle d'ion Ag⁺ en fonction du temps pour une durée minimale de contact adsorbât-adsorbant de 6 h.

Pour réaliser cette expérience nous avons suivie le protocole suivant :

Dans des béchers de 1L, des solutions chargées en métal ont été préparées, de concentration 1 mmol.L⁻¹, ensuite ces béchers ont été placés dans des agitateurs pendant 6 h.

Des prélèvements de 5 ml ont été effectués à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution des concentrations et du pH en fonction du temps. Pour les concentrations en métaux les mesures sont faites par spectrométrie à absorption atomique SAA.

L'expérience a été réalisée dans les conditions opératoires (tableau IV-3) suivantes :

Tableau IV- 3: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

pH initial	5
Granulométrie de l'adsorbant	160-200 μ m
Masse de l'adsorbant	3 g
Concentration initiale en métal	1mmol.L ⁻¹
Volume de la solution	1L
Vitesse agitation	300 tr.min ⁻¹
Durée d'agitation	6h
Température de l'expérience	ambiante

IV.4.3 Influence de la concentration initiale en métal (isotherme)

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluent, il est important de déterminer le comportement de l'adsorbant en fonction de la concentration initiale en métal. Contrairement à la cinétique où la concentration initiale en métal était constante, lors de l'isotherme nous avons fait varier la concentration initiale de 0,01 à 10 mmol.L⁻¹ au même pH initial.

Nous avons procédé comme suit :

Dans des erlenmeyers, des volumes de 100 ml de solutions chargées en métal ont été versées en y ajoutant des quantités de l'adsorbant sous une agitation constante pendant 24h. On mesure le pH final qui correspond à l'équilibre d'adsorption. Les échantillons ont été prélevés au début et à la fin de chaque processus d'adsorption et sont dilués par de l'eau acidifié à 2% pour être analysé par la SAA.

Le tableau IV-4 nous donne les conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration initiale en métal

Tableau IV- 4: Conditions opératoires à l'étude de l'influence de la concentration initiale en métal

pH initial	5
Granulométrie de l'adsorbant	160-200 μ m
Masse de l'adsorbant	0,3 g
Concentration initiale en métal	Comprise entre 0,01 et 10mmol.L ⁻¹
Volume de la solution	100mL
Vitesse agitation	300 tr.min ⁻¹
Durée d'agitation	24h
Température de l'expérience	ambiante

IV.4.4 Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption

Nous avons procédé comme suit :

Dans des erlenmeyers ,on a versé 100ml de la solution qui est chargée d'Ag⁺ puis en y ajoutant des quantités de l'adsorbant sous une agitation constante pendant 24h.on a mesuré le pH a la fin de l'expérience. Les échantillons sont filtrés puis dilués par de l'eau acidifiée à 2% pour être analysé par la SAA.

Le tableau IV-5 nous donne les conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la granulométrie de l'adsorbant.

Tableau IV- 5: Conditions opératoires à l'étude de l'influence de la granulométrie de l'adsorbant

pH initial	5
Granulométrie de l'adsorbant	50-160µm 160-200µm 200-250µm 250-315µm 315-400µm 400-500µm
Masse de l'adsorbant	0,3 g
Concentration initiale en métal	1mmol.L ⁻¹
Volume de la solution	100mL
Vitesse agitation	300 tr.min ⁻¹
Durée d'agitation	24h
Température de l'expérience	ambiante

IV.5 Méthode d'analyse utilisée

La méthode que nous avons utilisée pour analyser les ions métalliques contenus dans nos échantillons est « la spectroscopie d'Absorption Atomique à flamme SAA ».

IV.5.1 Principe de la méthode SAA

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments métalliques dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde. Ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques [95].

La mesure est effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Le rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée de la flamme permet de calculer la concentration C de l'élément considéré à l'aide de la loi de **Beer-Lambert** [95] :

$$A = \varepsilon.l.C \quad (IV.1)$$

A = -log(I₀/I) : l'absorbance de la flamme ;

I_0 : l'intensité du faisceau émis ;

I : l'intensité du faisceau après la traversée de la flamme ;

ϵ : le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

l : longueur de la flamme traversée (cm).

IV.5.2 Dispositif Expérimental

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil thermo Elemental, composé d'une lampe à cathode creuse servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données (Figure IV-2). Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant pour l'élément dosé (Ag), un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ $2500^\circ C$.

La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur où elle est transformée en aérosol (dispersion colloïde de gouttes de liquide dans un gaz). Cet aérosol pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les sels et particules solides sont alors fondus, atomisés, puis ionisés sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haute énergie en adsorbant la lumière émise par la source. Le photodétecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et un traitement électronique permet la lecture de l'absorbance A et le calcul de la concentration C .

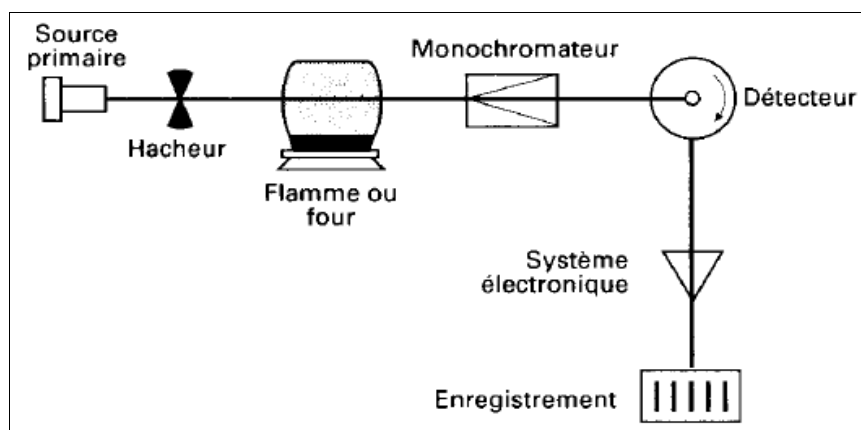


Figure IV- 2: Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique

IV.5.3 Limite de détection des ions Ag^+

Un étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide d'une série de dilution pour se situer sur la gamme de sensibilité correspondant à une longueur d'onde $\lambda=338,3nm$ (Tableau IV-6).

Tableau IV- 6: Limite de détection de l'élément Ag

Élément	Gamme de dosage ($mg \cdot L^{-1}$)	Longueur d'onde (nm)
Ag	0,11-10	338,3

La courbe d'étalonnage des ions Ag^+ analysés par SAA est donnée dans la figure IV-3

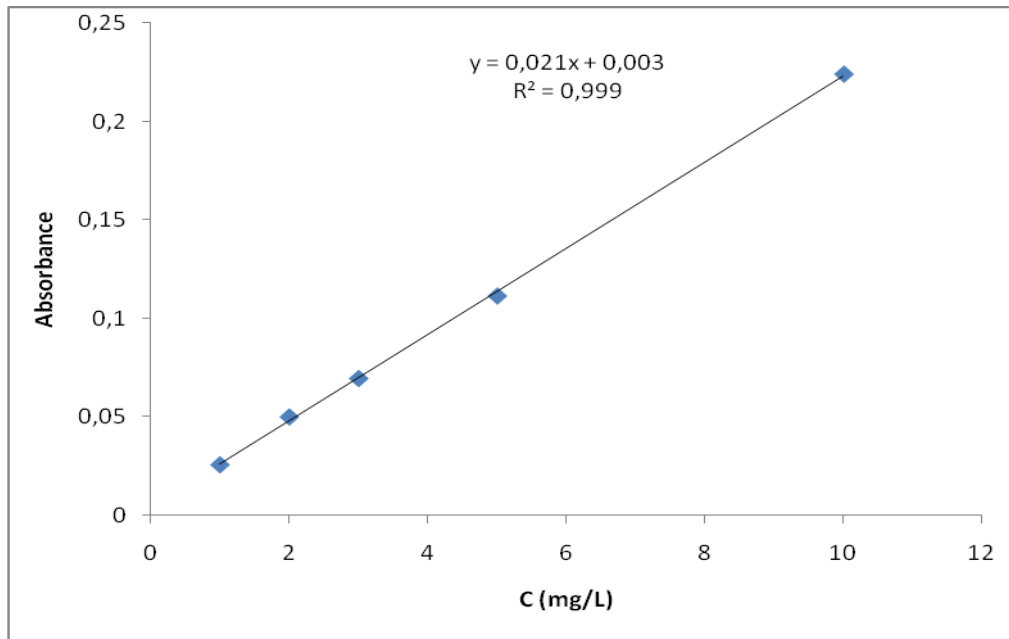


Figure IV-3: Courbe d'étalonnage pour l'analyse des ions Ag^+ par Absorption atomique à $\lambda=338,3\text{nm}$



Chapitre V :
Résultats et discussion



Chapitre V : Résultats et discussion

V.1 Introduction

Notre travail consiste à observer le comportement des trois adsorbants mentionnés précédemment en système discontinu (en batch) en suivant plusieurs paramètres à savoir :

- L'influence du pH ;
- L'influence de la concentration initiale en métal;
- L'influence du temps de contact ;
- La granulométrie de l'adsorbant.

V-2 Analyse spectrale (IR) des noyaux de dattes avant et après adsorption par les ions Ag^+

Pour mieux comprendre la nature des groupements fonctionnels responsables de l'adsorption des ions métalliques, un spectre infrarouge de la biomasse a été établi. Les spectres IR de la montrent un certain nombre de pics d'absorption (figure V-1). L'ensemble des fréquences de vibrations et leurs groupements fonctionnels correspondants sont rassemblés dans le tableau V-1.

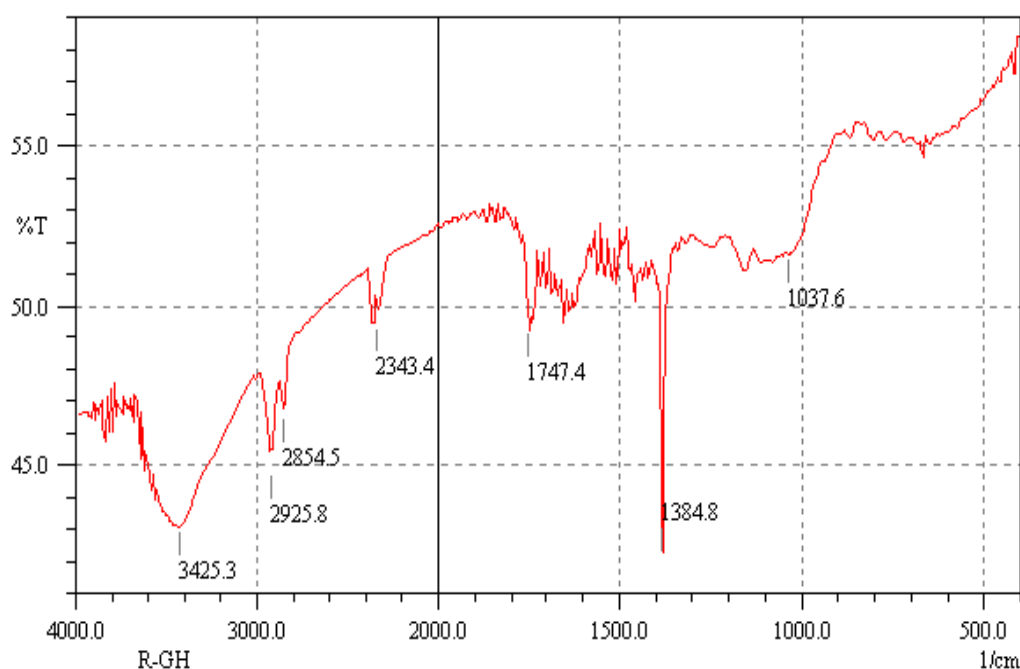


Figure V- 1: Spectre infra rouge de l'adsorbant natif avant et après adsorption

Tableau V- 1: les fréquences des groupements fonctionnels constituent les noyaux de dattes analysés par le spectre IR

Groupement fonctionnel	Fréquence (cm ⁻¹)
-OH	3440-1390 (alcool lié) 2800- 2900 (acide carboxylique)
-CH	1300 (CH ₃) 2852-2919 (CH ₂)
C= O	1600 (amide primaire) 1300 (acide carboxylique)
-NH	3400 (fonction amine) 600 (amine primaire)
C-O	1100 (acide carboxylique ou alcool)
C=C	1650 et 2200

V.3 Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption

V.3.1 Influence de pH initial

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme d'adsorption. Il agit à la fois sur la spécification de l'adsorbât en solution, sur le comportement chimique de l'adsorbant et par voie de conséquence sur le mécanisme de fixation. Il intervient sur l'état d'ionisation de l'adsorbant qui détermine le nombre de groupements fonctionnels disponibles. En effet, ces derniers peuvent se trouver sous une forme protonnée, déprotonnée, ou neutre selon le pH [96]. Le suivi de la variation du pH de la solution dans le temps donnera un aperçu de ce mécanisme au cours de l'adsorption du métal. Nous avons étudiés l'influence du pH initial du milieu sur les capacités d'adsorption de l'ion métal Ag⁺ en utilisant les noyaux de dattes comme adsorbant sous forme natif ou traité.

Les résultats de l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions Ag⁺ sur les trois adsorbants sont présentés dans la figure V-2.

Nous constatons d'après la figue V-2 que l'adsorption des ions métalliques sur les noyaux de dattes augmente progressivement avec l'augmentation du pH de la solution jusqu'à un pH optimal qui est autour de 5 pour l'adsorbant traité thermiquement et autour de 6 pour les deux adsorbants natif et traité chimiquement pour une concentration initiale des ions d'argent de 1 mmol/L.

Ces comportements fournissent une indication préliminaire du comportement de l'adsorbant vis-à-vis du métal. La dépendance de la capacité d'adsorption en fonction de pH peut être expliquée en considérant la nature de l'adsorbant. Les adsorbants contiennent un grand nombre de groupements fonctionnels sur leurs surfaces, parmi lesquels les groupements carboxyliques qui sont généralement les groupements fonctionnels acides les plus abondants dans les structures des adsorbants issus des agroressources.

À pH faible, des groupements carboxyliques sont étroitement associés aux ions hydroniums et par conséquent l'accès des ions métalliques aux ligands sera restreint. Avec l'augmentation du

pH, les groupements carboxyliques prennent une charges négatives ce qui entraînent une augmentation des forces d'attractions électrostatiques entre ces charges et les métaux et par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption. L'effet de pH peut encore s'expliquer par rapport à la concurrence entre les ions H_3O^+ et les ions métalliques. À pH faible, la concentration en H_3O^+ dépasse de loin celle des ions métalliques et par conséquent, neutralisent la plupart des groupements basiques présents sur la surface des adsorbants, laissant des ions métalliques en solution.

Quand le pH augmente, l'effet de concurrence des ions H_3O^+ diminué ce qui favorise le rapprochement et la liaison des ions métalliques avec les donneurs libres des groupements présents sur la surface des adsorbants. Par conséquent, La capacité d'adsorption du métal augmente avec le pH dans la limite de sa solubilité.

Par ailleurs, nous avons observé que la capacité d'adsorption des ions métalliques est plus importante pour les deux adsorbants traités chimiquement et thermiquement. Par contre, elle est moins importante pour l'adsorbant natif. Cette légère augmentation de la capacité d'adsorption des ions Ag^+ peut être due au traitement chimique et thermique, qui entrainera l'apparition des groupements carboxyliques sur la surface de l'adsorbant et ou une augmentation de leurs surfaces spécifiques.

Il est important de noter que les capacités d'adsorption pour les trois adsorbants diminuent quand le pH est supérieur au pH optimum.

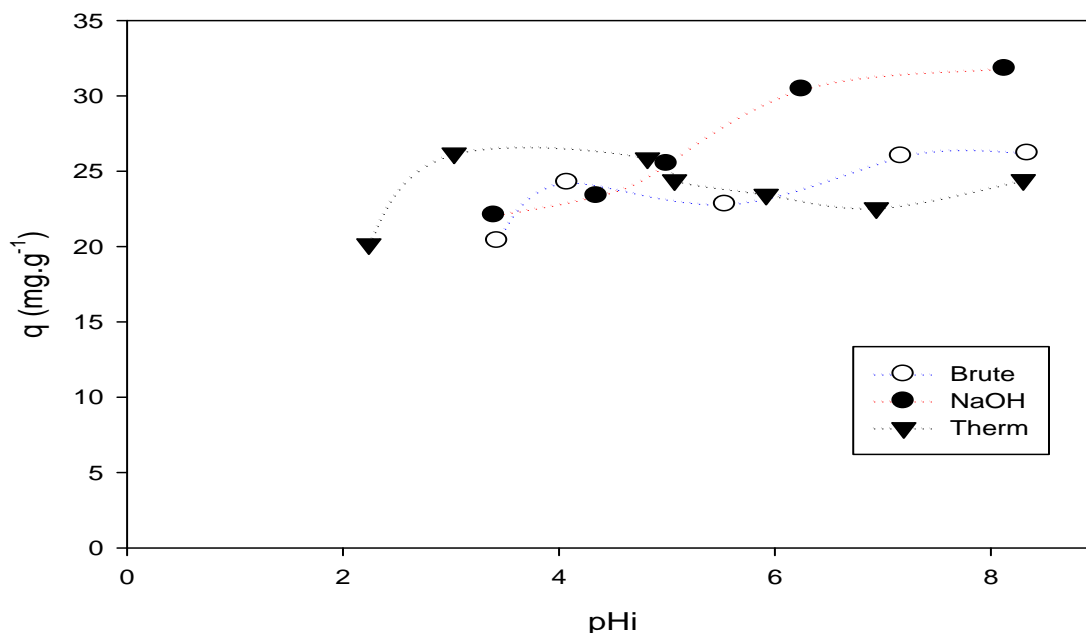


Figure V- 2: Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques (Ag^+) en fonction du pH initial pour les trois adsorbants.

La figure V-3 nous donne la variation du pH final ou pH d'équilibre de l'adsorption en fonction du pH initial pour les trois adsorbants. Nous voyons que les trois adsorbants se

comportent de la même manière avec le métal, le pH final augmente suivant nos conditions opératoires, en fonction du pH initial.

Cette augmentation est plus importante pour les pH acide, ce qui montre que les ions H_3O^+ participent eux aussi et de manière active selon le pH initial du milieu à l'équilibre adsorbât – adsorbant. En analysant la figure V-3, nous constatons que la quantité des protons H_3O^+ échangée avec les adsorbants est plus importante pour des pH inférieurs (pH acide) à l'inverse de la capacité d'adsorption des ions métalliques. Nous pouvons ainsi déduire que l'adsorption peut être due en partie à un phénomène d'échange ionique.

Par conséquent, un pH initial de 5 est retenu pour les prochains essais d'adsorption réalisés sur nos différents adsorbants

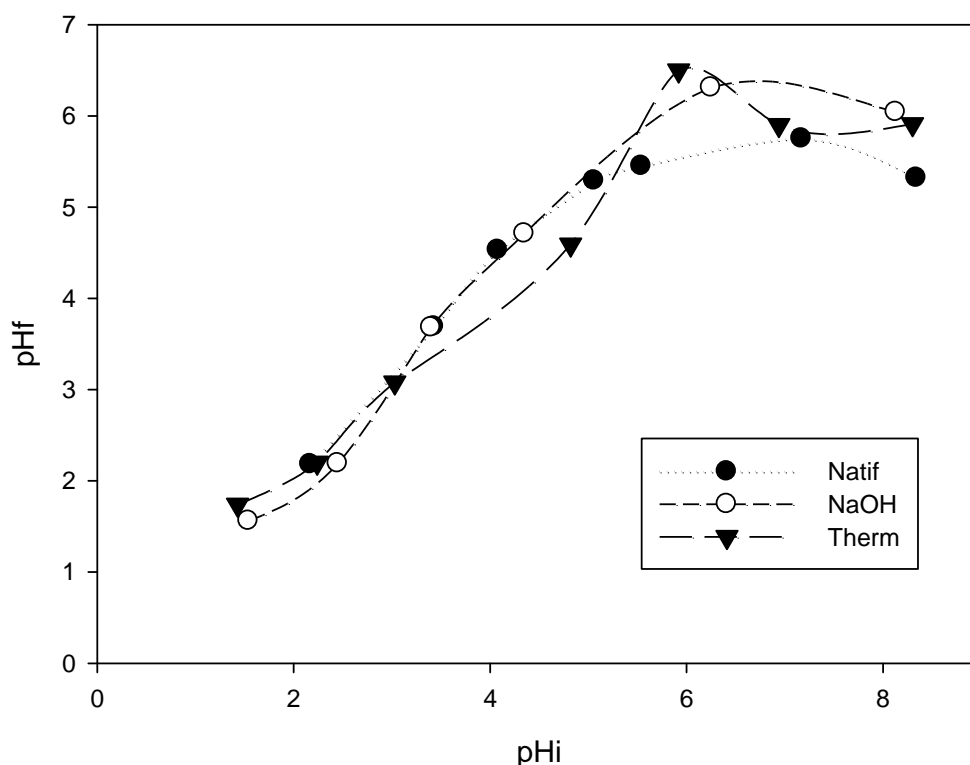


Figure V- 3: Variation de pH final en fonction de pH initial pour les trois adsorbants pour une concentration initiale de 1mmole.L^{-1} d' Ag^+

V.3.2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

L'étude de l'influence du temps de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant sur la capacité d'adsorption est une étape importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre et aussi un paramètre très important pour le choix des conditions de fonctionnement optimales des systèmes d'adsorption.

La figure V-4 montre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les trois adsorbants à pH initial égal à 5.

Nous remarquons d'après la figure V-4 que lorsque le temps augmente la capacité d'adsorption augmente c'est une relation proportionnelle jusqu'à atteindre un palier qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant. Ces variations de la capacité d'adsorption peuvent être dues au fait, au début, tous les sites d'échange de l'adsorbant sont vides et la concentration

des ions métalliques est grande, et puis, cette variation diminue jusqu'à ce que la concentration résiduelle devienne relativement constante.

Nous observons que le temps de contact de 100 min est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour l'adsorbant natif. Pour l'adsorbant traité par NaOH le temps d'équilibre est autour de 150 min, par contre, il est autour de 50 min pour l'adsorbant traité thermiquement. La capacité d'adsorption pour les deux adsorbants traités thermiquement et chimiquement est toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif.

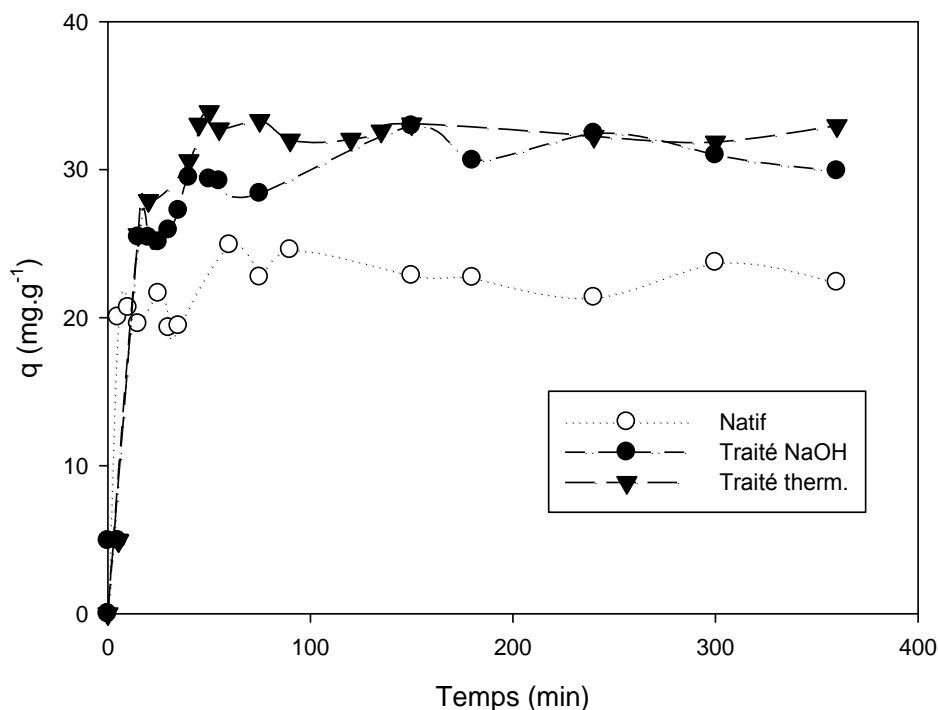


Figure V- 4: Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques (Ag^+) en fonction du temps de contact pour les trois adsorbants.

Le tableau V-2 nous donne les valeurs des capacités d'adsorption maximales à $pH=5$ pour les trois adsorbants utilisés.

Tableau V- 2: Valeurs des capacités d'adsorption maximales à $pH=5$ pour les trois adsorbants

Adsorbant	q_m (mg.g ⁻¹)
Adsorbant natif	24,59
Adsorbant traité chimiquement	32,95
Adsorbant traité thermiquement	33,92

Le pH de la solution augmente légèrement avec l'augmentation de la capacité d'adsorption au cours du temps pour les différents adsorbants comme nous le montrent la figure V- 5.

Cette augmentation peut traduire par l'échange et la compétition des ions cationiques (H^+ , Ag^+) avec les adsorbants, ce qui a été confirmé par l'étude de l'influence de pH sur la capacité d'adsorption.

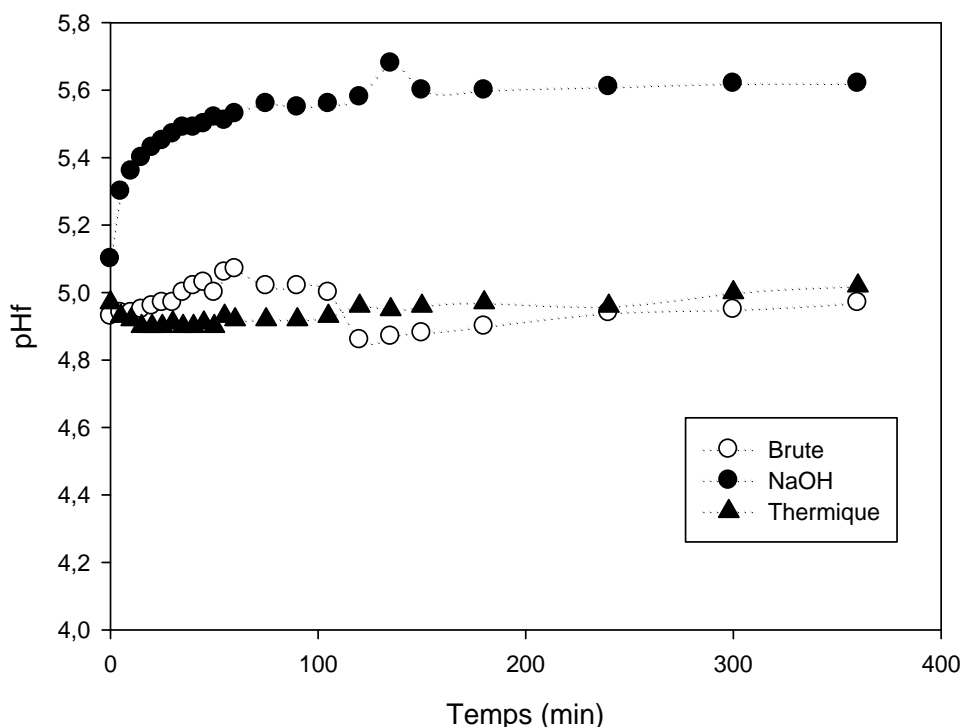


Figure V- 5: Variation de pH final en fonction de temps de contact pour les trois types d'adsorbants.

V.3.3 Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption

Pour tester la faisabilité du procédé de traitement des effluents métallifères, il est important de déterminer le comportement de l'adsorbant en fonction de la concentration initiale des ions métalliques.

Pour atteindre les valeurs maximales de la capacité d'adsorption et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, une gamme de concentration initiale de l'ion d' Ag^+ allant de 0,01 jusqu'à 10mmol.L^{-1} a été utilisée.

La figure V-6 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions (Ag^+) pour les trois adsorbants.

Nous notons d'après la figure V-6 que les capacités maximales expérimentales d'adsorption des ions Ag^+ pour les trois types d'adsorbants sont largement supérieures à 150mg/g et donc des concentrations supérieures en Ag^+ doivent être utilisées afin d'atteindre la saturation et la capacité maximale pour chaque type d'adsorbant.

Nous remarquons, suivant nos conditions opératoires, que la capacité d'adsorption des ions métalliques Ag^+ sur l'adsorbant traité thermiquement est supérieure à celle de l'adsorbant natif et l'adsorbant traité chimiquement quelque soit la concentration initiale des ions Ag^+ .

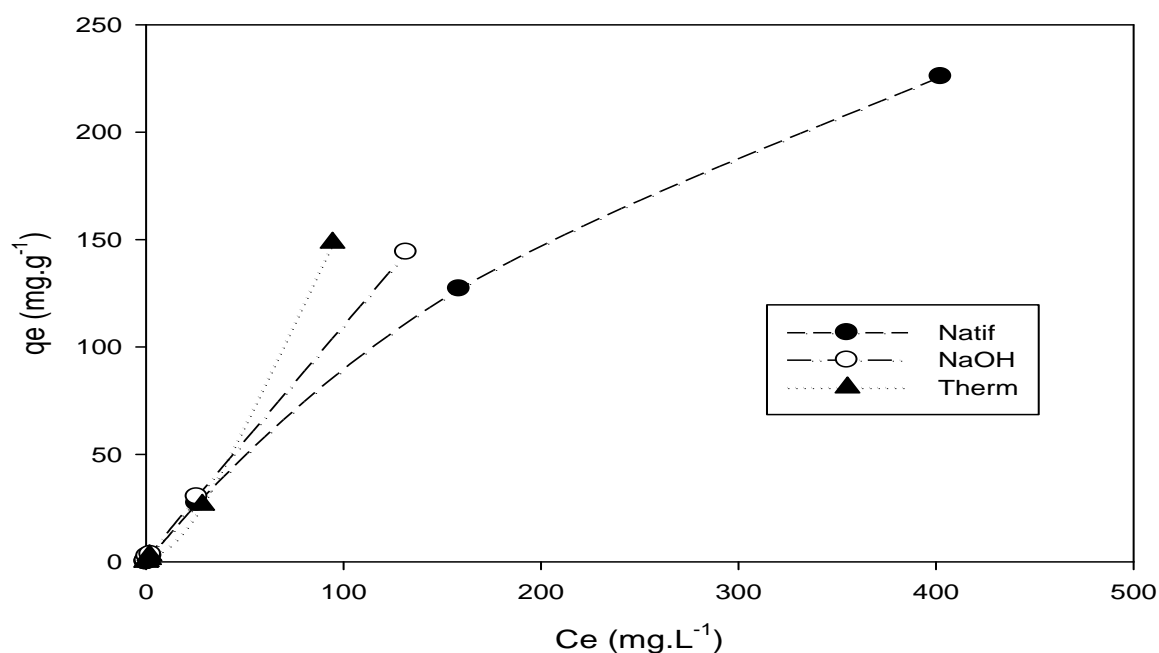


Figure V- 6: Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions Ag^+ pour les trois adsorbants à pH égal à 5.

V.3.4 Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption

La figure V-7 montre l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques en fonction de différentes fractions granulométriques pour l'adsorbant natif.

La capacité d'adsorption, comme nous le montre dans la figure V-7, diminue, en général, avec l'augmentation du diamètre des particules de l'adsorbant natif. Cette augmentation a été observée par plusieurs auteurs sur différents adsorbant-adsorbât [78]. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange ou de la surface spécifique de l'adsorbant. Cette surface est étroitement liée aux diamètres des particules des noyaux de dattes utilisés.

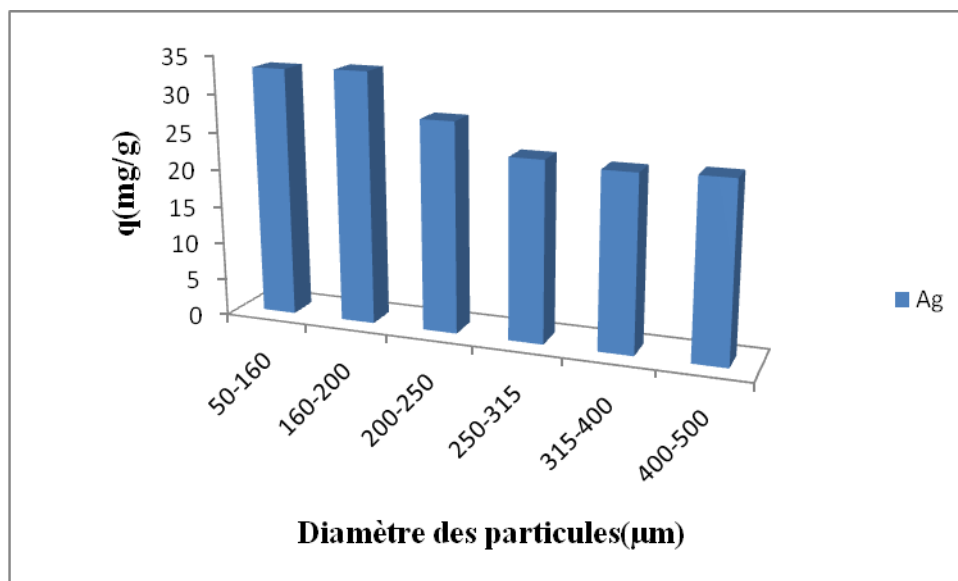


Figure V- 7: Variation de la capacité d’adsorption en fonction de diamètre des particules de l’adsorbant natif.

V.4 Modélisation de la cinétique et de l’isotherme d’adsorption

V.4.1 Cinétique d’adsorption

Dans notre travail, nous avons examiné et appliqué les modèles cités ci-après sur nos résultats expérimentaux, à savoir :

- Modèle de Pseudo premier ordre ;
- Modèle de Pseudo second ordre.

V.4.1.1 Cinétique pseudo premier ordre

Elle obéit à l’équation suivante :

$$dq_t/dt = K_1 \cdot (q_e - q_t) \tag{V.1}$$

Ou

K_1 : constante de vitesse (min^{-1}) ;

q_t : capacité d’échange à l’instant t (mg.g^{-1}) ;

q_e : capacité d’échange à l’équilibre (mg.g^{-1}).

Après intégration, nous trouvons :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 t \tag{V.2}$$

Le modèle de pseudo premier ordre de Lagergren est :

$$\log(q_e - q_t/q_e) = -(K_1/2,303).t \tag{V.3}$$

La figure V-8 représente l’évolution de la fonction $-\log(q_e - q_t/q_e)$ en fonction du temps t pour les trois adsorbants à pH=5 .

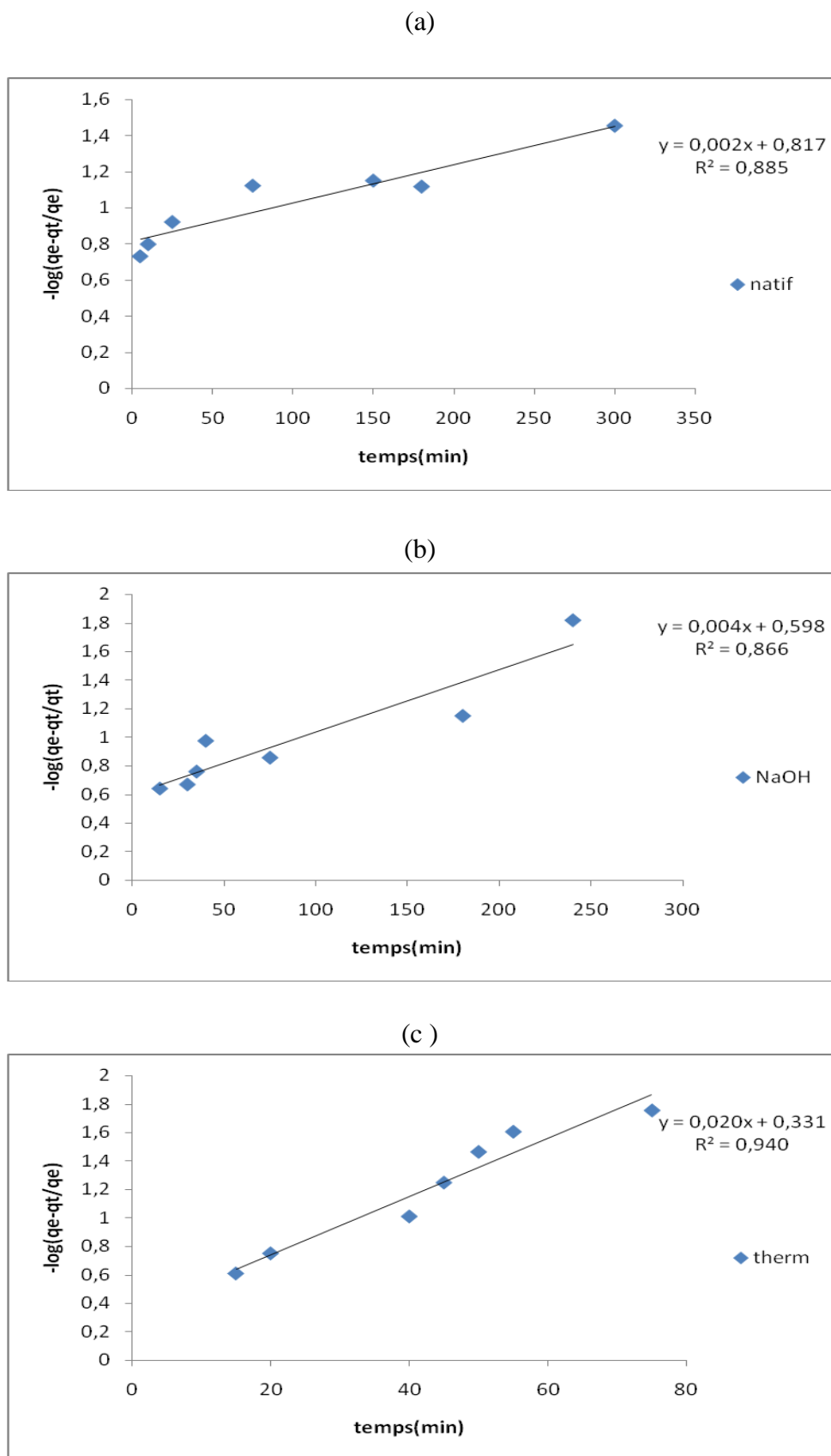


Figure V- 8: Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions métalliques Ag^+ pour les trois adsorbants à pH 5:((a):adsorbant natif, (b): adsorbant traité par NaOH,(c) adsorbant traité thermiquement).

V.4.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivant :

$$dq_t/dt=k_2(q_e-q_t)^2 \tag{V.4}$$

q_t : est la quantité de soluté adsorbé au temps t ($mg.g^{-1}$) ;

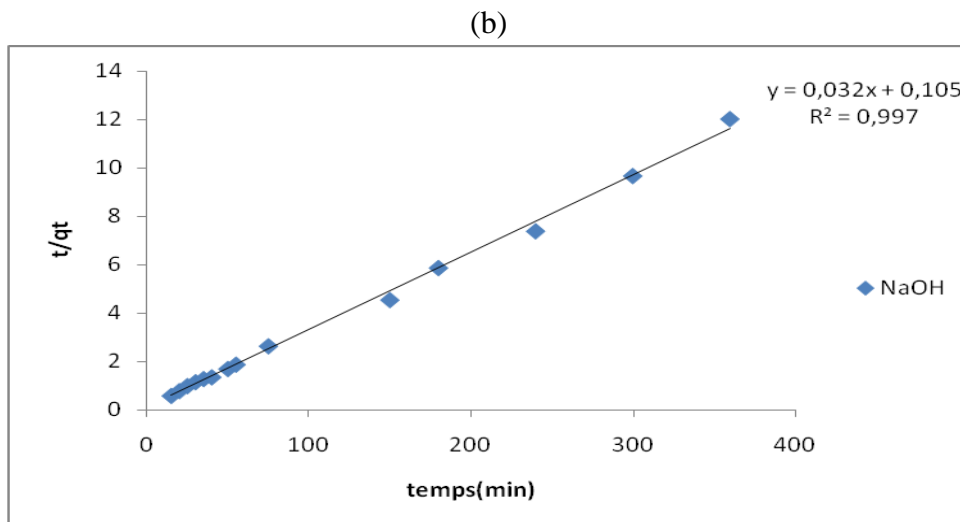
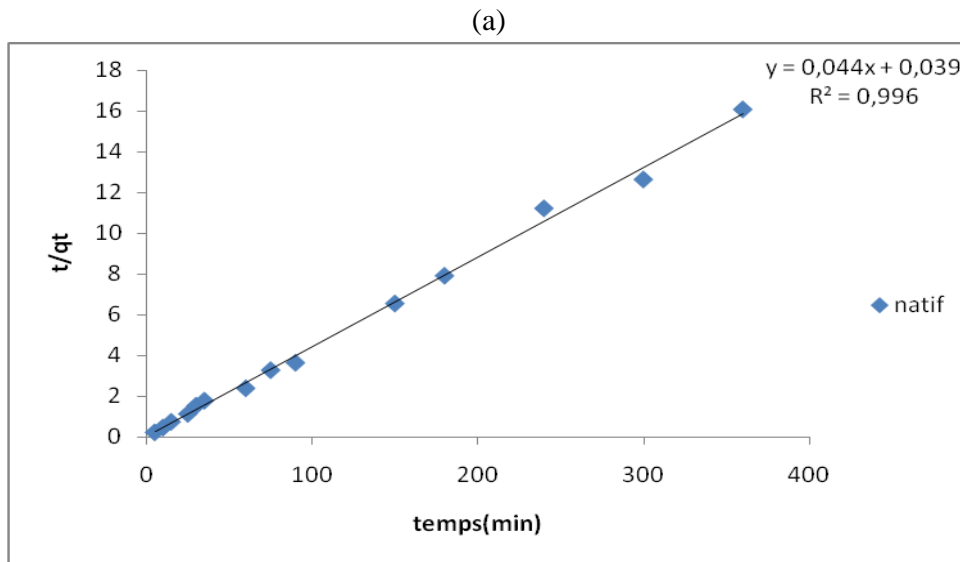
q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ($mg.g^{-1}$) ;

K_2 : une constante de la cinétique.

Après intégration on obtient l'équation :

$$t/q_t=1/K_2q_e^2 +t/q_e \tag{V.5}$$

La figure V-9 nous donne l'évolution de la fonction t/q_t en fonction du temps pour les trois adsorbants.



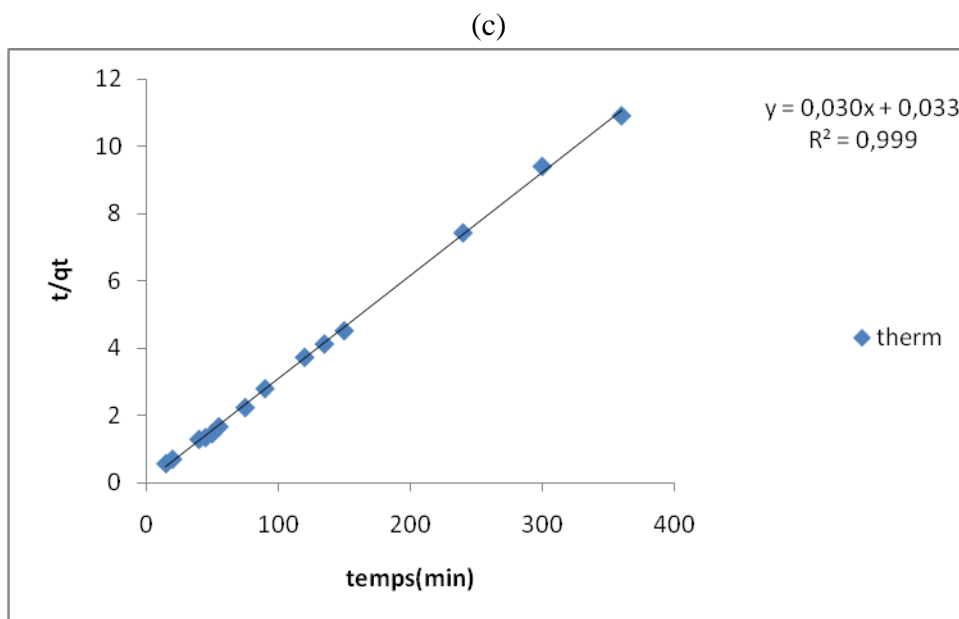


Figure V- 9: Cinétique pseudo second ordre relative à l’adsorption des ions métalliques (Ag⁺) pour les trois adsorbants à pH=5. ((a):adsorbant natif, (b): adsorbant traité par NaOH,(c) adsorbant traité thermiquement).

V.4.1.3 Conclusion

Les paramètres cinétiques de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l’origine sont mentionnés dans le tableau V-3 pour les ions métalliques (Ag⁺) à pH 5.

Tableau V- 3: Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques (Ag⁺) à pH=5.

Types d’adsorbants	Granulométrie (µm)	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre		
		R ²	q _e (mg/g)	K ₁	R ²	q _e (mg/g)	K ₂
Natif	160-200	0,885	24,59	0,004	0,996	22,72	0,05
Traité par NaOH	160-200	0,866	30,95	0,01	0,997	31,25	0,01
Traité thermiquement	160-200	0,940	33,92	0,04	0,999	33,33	0,03

D’après le tableau V-3 le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour les trois adsorbants utilisés.

Le modèle du pseudo second ordre suppose que l’adsorption est proportionnelle au nombre de site inoccupé sur la surface de l’adsorbant. Les traitements chimique et thermique permettent donc de supposer qu’ils ont apporté une augmentation de la surface d’échange de l’adsorbant par une libération des groupements fonctionnels particulièrement carboxyliques et par conséquence une augmentation de la capacité d’adsorption.

V.4.2 Isotherme d'adsorption

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption de l'ion Argent, nous avons appliqués les deux modèles qui sont cités dans la partie théorique à savoir, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, sur l'adsorbant natif. Les constantes des deux modèles ont été déterminées après la linéarisation de ses deux modèles d'isothermes.

V.4.2.1 Modèle de Langmuir

La forme linéaire du modèle de Langmuir s'écrit :

$$C_e/q_e = (1/b \cdot q_m) + (C_e/q_m) \quad (V.6)$$

Où

q_m : capacité maximum d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

b : constante d'équilibre ;

q_e : quantités du métal adsorbé par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) à l'équilibre.

La forme linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorbant natif est représenté dans la figure V-10.

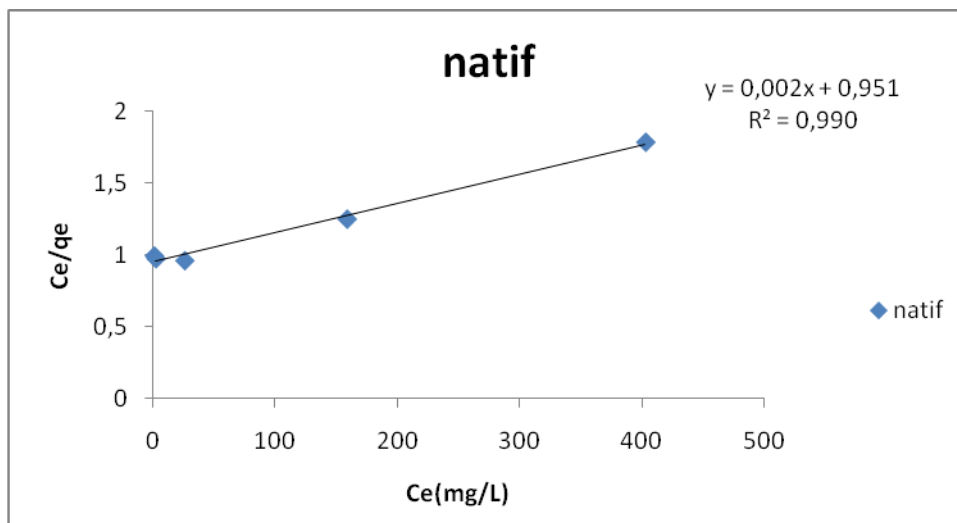


Figure V- 10: Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques (Ag^+) sur l'adsorbant natif

V.4.2.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (V.7)$$

Où

K et $1/n$ constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.

La linéarisation de la relation de Freundlich permet à obtenue l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \tag{V.8}$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ nous pouvons déterminer la pente $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K$.

Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Freundlich pour les trois adsorbants sont données dans la figure V-11.

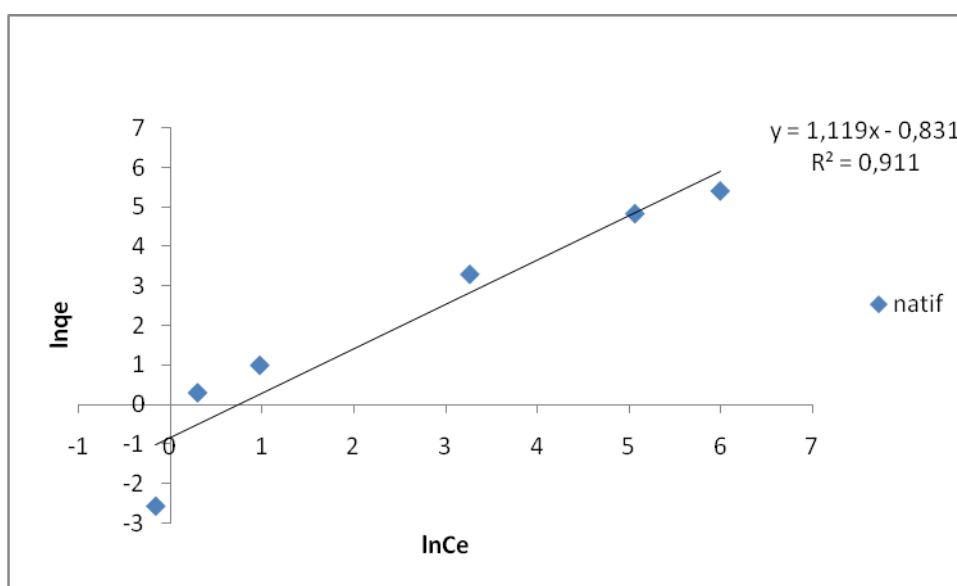


Figure V- 11: Isotherme d’adsorption de Freundlich des ions métalliques (Ag⁺) pour l’adsorbant natif

V.4.2.3 Conclusion

Les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich qui sont calculés à partir des pentes et des ordonnées à l’origine sont mentionnés dans le tableau V-4 pour les ions métalliques (Ag⁺) à pH 5.

Tableau V- 4: Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour l’adsorbant natif.

Type d’adsorbant	Granulométrie (µm)	Langmuir			Freundlich		
		R ²	q _m	b	R ²	K _f	n
Natif	160-200	0,990	500	0,002	0,911	0,435	0,894

Le facteur b détermine l’affinité de la surface pour les ions Ag⁺. Une grande valeur de b indique une forte énergie de la liaison adsorbat-adsorbant un grand pouvoir d’adsorption de l’adsorbant. Nous pouvons remarquer que l’isotherme de Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène d’adsorption du métal par les noyaux de dattes. En effet, le coefficient de corrélation est légèrement supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich.



Conclusion générale



Conclusion générale

L'objectif de notre travail est le traitement des ions métalliques Ag^+ par le procédé d'adsorption sur des matières non classique, concrètement à partir des déchets végétaux qui sont les noyaux de dattes, ils ont été utilisés sous trois formes : forme natif ; traité chimiquement et thermiquement.

Nous avons réalisé nos expériences en batch, ces expériences ont montrés que le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme d'adsorption c'est-à-dire dans la fixation des ions métalliques sur la surface de l'adsorbant. En raison de la complexité de la matière biologique employée, il est tout à fait possible que plusieurs mécanismes pourraient intervenir dans le processus d'adsorption tels que: L'échange ionique, la complexation, la coordination, la micro-précipitation, etc.

Nous avons constaté que l'adsorption des ions métalliques Ag^+ sur les noyaux de dattes entraînent une augmentation progressive du pH de la solution au fur et à mesure que l'adsorption progresse jusqu'à un pH optimal qui est autour de 5 pour l'adsorbant traité thermiquement et autour de 6 pour les deux adsorbants natif et traité chimiquement pour une concentration initiale des ions d'argent de 1 mmol/L.

Nous avons observé que la capacité d'adsorption des ions métalliques est plus importante pour les deux adsorbants traités chimiquement et thermiquement. Par contre, elle est moins importante pour l'adsorbant natif. Cette légère augmentation de la capacité d'adsorption des ions Ag^+ peut être due au traitement chimique et thermique, qui entrainera l'apparition des groupements carboxyliques sur la surface de l'adsorbant. Ces groupements sont responsables en majorité à la fixation des ions Ag^+ et nous avons aussi noté que les capacités d'adsorption pour les trois adsorbants peuvent diminuer quand le pH est supérieur au pH optimum.

Nous avons remarqué aussi que les trois adsorbants se comportent de la même manière avec le métal, le pH final augmente suivant nos conditions opératoires, en fonction du pH initial. Cette augmentation est plus importante pour les pH acide, ce qui montre que les ions H_3O^+ participent eux aussi et de manière active selon le pH initial du milieu à l'équilibre adsorbât – adsorbant.

Nous avons observé que le temps de contact de 100 min est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour l'adsorbant natif, pour l'adsorbant traité par NaOH le temps d'équilibre est autour de 150 min, par contre pour l'adsorbant traité thermiquement, il est autour de 50 min et que la capacité d'adsorption pour les deux adsorbants qui sont traités thermiquement et chimiquement sont toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif.

Nous avons également constaté que le pH de la solution augmente légèrement avec l'augmentation de la capacité d'adsorption au cours du temps pour les différents adsorbants. Cette augmentation peut traduire par l'échange et la compétition des ions cationiques (H^+ , Ag^+)

avec les adsorbants, ce qui a été confirmé par l'étude de l'influence de pH sur la capacité d'adsorption.

Par ailleurs, Nous avons remarqué que la capacité d'adsorption des ions métalliques Ag^+ sur les deux adsorbants traités est toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif quelque soit la concentration initiale des ions Ag^+ .

La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du diamètre des adsorbants. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange ou de la surface spécifique de l'adsorbant. Cette surface est étroitement liée aux diamètres des particules des noyaux de dattes utilisés.

Le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour les trois adsorbants utilisés et que l'isotherme de type de Langmuir semble être adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du métal par l'adsorbant natif.

Il demeure entendu que notre étude est loin d'être achevée, ainsi certains paramètres devraient être étudiés à savoir : l'influence de la température et l'influence de la vitesse d'agitation.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] **Djerbi M .**, Précis de phoeniciculture.Ed.FAO, Rome, 1994, pp 52-58.
- [2] **El Nemr A., Khaled A., Abdelwahab O., et al** , “Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed”, 2007.
- [3] **Munier P.**, « le palmier dattier technique agricole et production tropicales », 1973, pp221.
- [4] **Hamada J., Hachim I ., Sharif A.**, « preliminary analysis and potential of date pits in foods,food chemistry », 2002, pp135-137.
- [5] **Besbes S., Blecker C., Deroanne C., et al**, « chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction », 2004, pp 577- 584.
- [6] **Alhamed Y.A.**, "Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones", 2009.
- [7] **Hussein A.S., Alhadrami G.A.**, "Effect of Enzyme Supplementation and Diets Containing Date Pits on Growth and Feed Utilization of Broiler Chicks», 2003.
- [8] **Abou Zied A.A., Baghlef A.O.**, "Utilization of date seeds and cheese whey in production of citric acid by *Candida lipolytica*",1983.
- [9] **Ali B.H., Bashir A.K.**, "Statut hormonal reproducteur de Hadrami G. d'Al des rats traités avec des puits de date", 1999.
- [10] **Sabah A. A., Jassim A., Naji.**, "In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a *Pseudomonas* Phage" , 2007,pp.1- 6.
- [11] **Bouguedoura N.**, "Rapport de synthèse de l’atelier Fusariose du Palmier dattier", Ed. Unité de recherche sur les zones arides, 2008.
- [12] **Mazoyer M.**, « le monde agricole au XXIème siècle». Ed. Mathilde Majorel, 2002, pp 22,.
- [13] **Feldman M.**, “Evolution of plants”. Ed. Longman, London, 1976, pp 120-128.
- [14] **Espiard E.**, « Introduction à la transformation industrielle des fruits ». Ed. Tech et Doc-Lavoisier, 2002, pp360.
- [15] "la mise en œuvre de la fermentation de jus de datte étude cinétique et biochimique, mémoire d'ingénieur en sciences alimentaire", mascara, pp 21-22-23.
- [16] **Gilles P.**, « Cultiver le palmier dattier »,Ed. CIRAS, 2000, pp110.
- [17] **Toutain G.**, "Eléments d’agronomie saharienne «de la recherche au développement ". Ed. JOUVE, Paris, 1979, pp 276.
- [18] "Eléments d'agronomie saharienne et la recherche au développement", marrakech, maroc, pp277.

- [19] "Interactions involving plants, homoptera, and ants. annual review of ecology and systematics", pp 111-135.
- [20] "Quelques données sur la bio-écologie d'ectomyelois ceratoniae dans les régions de touggourt et de ouargla, en vue d'une éventuelle lutte contre ce prédateur", mémoire d'ingénieur en agronomie, i.a.s., Ouargla, pp 62.
- [21] **Buelguedj M.**, "Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud - Est Algérien", N° 11, Ed. INRAA. El-Harrach, Alger, 2001, pp 289.
- [22] **Hanachi S., Khitri D., Benkhalifa A., et al**, "Inventaire variétal de la palmeraie algérienne.", 1998, pp225.
- [23] **Noui Y.**, "Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla.", Thèse de Magister, Département de génie alimentaire, Université de Boumerdès, 2007, pp62.
- [24] **Kaida et Touzi A .**, « Production et Valorisation de Biomasse », 2001, pp75-78.
- [25] **Anonyme**, " Statistiques agricoles : Superficies et productions. Ministère de l'agriculture et du développement rural", Série A, 2002, pp 5-6.
- [26] **Sebai K.**, La production de dattes , Ed. Algérie 360 (<http://www.algerie360.com>: site d'information et d'actualité sur l'Algérie), 2010.
- [27] **Dammak I., Ben Abdallah F., Boudaya S., et al**, "Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ", 2007,pp 137-145.
- [28] **Darleen A., Demason R., Sexton M., et al**, " Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date Palm "(*Phoenix dactylifera* L.) Seeds. *Protoplasma* , 1985,pp 159-167
- [29] **Lecheb F.**, « Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau de dattes :essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin »,mémoire de magister ,Boumerdès ,Alger ,2009 ,pp 181 .
- [30] **Acourene S., Tama M.**, "Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban". *Revue recherche Agronomique*, Ed. INRAA, N° 1, 1997,pp 59-66.
- [31] **Khalifa A.**, "Effect of source of pollen on the physical and chemical quality of (Amhat) date variety" , *Date Palm Journal*, Vol. 2(2), 1997, pp88 – 92.
- [32] **Chehma A., Longo H.**, « Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail, revue des énergies renouvelables production et valorisation biomasse », 2001, pp 56-64.
- [33] **Askeur N., Balaouane N.**, « Etude de la qualité physico-chimique, biochimique et microbiologique des noyaux de dattes en vue d'une meilleure valorisation », 2006.

- [34] « Valorisation des dattes communes et rebuts de dattes par la production du vinaigre, Memoire d'ingenieur d'état en nutrition et technologie agroalimentaire, Université de Mentouri Constantine », 2006.
- [35] **Bouanani S., Zeggar M., et Aouadi S.**, « Valorisation des noyaux de datte par fractionnement des polysaccharides », 2007.
- [36] **Banat F., Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L.**, "Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters". *Process Biochemistry*, 2003,pp 193 - 202.
- [37] **Haimour N. M., Emeish S.**, "Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid", *Waste Management* , 2006,pp 651–660.
- [38] **Addoun A., Merzougui Z., Belhachemi M.**, "Preparation et caracterisation de materiaux à grand pouvoir adsorbant" .*Thèse Magistère*, 2000.
- [39] **Rahman M. S., Kasapis S., Al-Kharusi N. S. Z., et al**, "Composition characterisation and thermal transition of date pits powders.", *Journal of Food Engineering*, 2007.
- [40] **Barka N.**, “Etude comparative des proprietes d’adsorption de quelques micro-polluans sur les phosphates “ memoire d’ingeniorat, Agadir, 2004.
- [41] **Mocanu R., Cucu-Man S., Steinnes E.**, "Heavy Metals Pollution: An Everlasting Problem"2006, pp 359–368.
- [42] **Andrès Y., Faur-Brasquet C., Gérente C., Leclourec P.**, « Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau » ,2007 .
- [43] **Bradl H. B.**, "Interface science and technology : Heavy metals in the environment", (Vol. 6). ELSEVIER, 2005.
- [44] WHO. – *Guidelines for Drinking-water Quality*.Third Edition. Vol. 1 – Recommendations, World Health Organisation, Genève, Suisse (2004).
- [45] **Manahan S. E.**, – *Environmental Science and Technology*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 1997, pp 641.
- [46] **Dubourguier H. C., Petit D., Logeay C., Aderam.**, « Le phytomanagement, éléments de synthèse ». Pôle de Compétences Sites et Sédiments Pollués Région Nord- Pasde-Calais, ISBN 2-951-7290-0-6, 2001, pp49.
- [47] IARC – CICR. – <http://www.iarc.fr/>.
- [48] **Perceval O., Couillard Y., Pinel-Alloul B., Bonneris et al.**,”long-term trends in accumulated metals (Cd, Cu, Zn) and metallothionein in bivalves from lakes within a smelter-impacted region”. *Science of Total Environment*, 2006 pp369, 403-418.
- [49] **Murata T., Kanao-Koshikawa M., Takamatsu T.**,”Effects of Cd, Cu, Sb, In and Ag contamination on the proliferation of soil bacterial colonies , soil dehydrogenase activity , and

phospholipid fatty acid profiles of soil microbial communities. *Water, Air and Soil Pollution*” ,2005, PP 164,103-118.

[50] **Purcell T. W., Peters J. P.,**” Sources of Silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*”, 1998, pp537-538.

[51] [« Silver, elemental »](#) dans la base de données *Hazardous Substances Data Bank*, consulté le 10 août 2010.

[52] www.societechnique.de/fr/extras/./metaux/argent/texarg.htm.

[53] **David R.,** Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 2009, 89^e éd., pp. 10-203

[54] **Bourgois J., Deray B., Laforest V.,** « *Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets* », traité environnement, vol. G2, 2000.

[55] **Eckenfelder J R.,** “ *Industrial water pollution control*. McGraw Hill International Eds, 2000, pp584.

[56] **Mouchet P.,** « *Traitement des eaux avant utilisation – Substances dissoutes* ». [G 1 171], *Traité Technologies de l’eau*, vol. W2, 2000.

[57] **Faust S. D., ALY O. M.,**” *Chemistry of Water Treatment*. Lewis Publishers”, 1999, pp 581.

[58] **Tchobanoglous G., Burtan F. L., Stensel H D.,** « *Wastewater engineering – treatment and reuse*”, 4th edition. McGraw Hill, Metcalf & Eddy Inc, (2003), pp 1819.

[59] **Degremont S.,** « *Mémento Technique de l’Eau* », 10e édition, 2005, pp1718.

[60] **Dardel F.,** « *Échange d’ions, Principes de Base* », [J 2 783] *Traité Technologies de l’eau*, vol. W3 1998.

[61] **Sengupta A. K.,** « *Ion-exchange technology, advances in pollution control* ». Technomic Publishing, 1995, pp384.

[62] SITS. – Agence de l’eau Rhône Méditerranée Corse « *Traitements de surface, Épuration des eaux* », ISBN 2-9506252-2-3, 2002, pp287.

[63] **Trémillan B., Durand G.,** « *Électrochimie. Fonctionnement des cellules d’électrolyse*. [J 1 608], *Traité Génie des Procédés*, vol. JB1, 2001.

[64] **Juttner K., Galla U., Schmieder H.,**” *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*”, 2000, pp2575-2594.

[65] **Lecloire P.,** “*Adsorption en traitement de l’air*. [G 1 770], *Traité Environnement*”, vol. G2 ,2003.

[66] **Sun L.M., Meunier F.,** « *Adsorption – Aspects théoriques* ». [J 2 730], *Traité Technologies de l’eau*, vol. W2 ,2003.

- [67] **Maurel A.**, « *Techniques séparatives à membranes. Considérations théoriques* ». [J 2 790], *Traité Génie des Procédés*, vol. JB3, 1993.
- [68] **Boeglin J. C.**, « *Traitements physico-chimiques de la pollution soluble*. [G 1 271], *Traité Environnement – Eau*, vol. W2 ,2002.
- [69] **Dubonrguier H. C., Petit D., Logeay C., Deram A.**, « *Le phytomanagement, éléments de synthèse*. Pôle de Compétences Sites et Sédiments Pollués Région Nord-Pasde- Calais, ISBN 2-951-7290-0-6, 2001, pp 49.
- [70] **Vogel T. M.**, « *Bioremediation des sols* ». [J 3 982], *Traité Génie des Procédés*, vol. JB5 2001.
- [71] **Chang P., Kim J Y., Kim K W.**,” *Concentrations of arsenic and heavy metals in vegetation at two abandoned mine tailings in South Korea*”. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, no 2, 2005,pp 109-119.
- [72] **Haman D., Bendjama Z.**, "Adsorption de Pb(II) par la sciure de bois d'Eucalyptus, *Récents Progrès en Génie des Procédés* ",vol.92, 2005, pp18.
- [73] **LeVan M. D., Carta G., Yon C. M.**, "Adsorption and ion exchange", *Perry's Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, Inc, 1999.
- [74] Detoc, "Elimination des pesticides par le charbon actif dans les eaux destinées à la consommation humaine.", *Agence de l'Eau Loire-Bretagne*, 1998.
- [75] **Roque-Malherbe R. M.**, "Adsorption and diffusion in nanoporous materials. Taylor & Francis",2007.
- [76] **Boudries N.**, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne », *Thèse de magistère*, ENP, 1997.
- [77] **Chitour C.E.**, "Physico-chimique des surfaces II", *Edition OPU*, Alger, 2004.
- [78] **Boucif A.**, « *etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre* », *Thèse de magistère l'ENSP*, 2009.
- [79] **Berkani Z., khalifi A.**, « *Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H₃PO₄.industriel de Annaba par les bentonites Algériennes* », *PFE, USTHB*, Alger, 1991.
- [80] **Koller E.**, « *Génie Chimique* ». *DUNOD*, Paris, 2001.
- [81] **Errais E.**, « *Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques* », *thèse de doctorat université de STRASBOURG* ,2011.
- [82] **Talbi A., Sameut-Bouhaik A.**, « *Biosorption du Cu(II),Zn(II) et de Ni(II) sur la biomasse pleurotus mutilus immobilisée dans Ca-alginate* ».mémoire d'ingeniorat .ENP ,El Harrach, Alger,2009 ,pp112.

- [83] **Sun I. M., Meunier F .,** « Adsorption – Aspects théoriques », 7200092229-cerist // 193.194.76.5,2003.
- [84] **Moreau S., Soyer H.** "L'adsorption et l'environnement", EDUSCOL, 2003.
- [85] **Kavita D., Namasivayam C.,** "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption b coir pith carbon, Bioresource Technology", 2007, pp 14-21.
- [86] **Bounour I.,** « Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : Phénol et de Bleu de méthyle sur le charbon actif en grain ».mémoire d'ingeniorat.ENP,El Harrach , Alger,2009 ,pp69 .
- [87] **NAIB N.,** "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.
- [88] **Desjardins R.,** "Traitement des eaux", 2eme Edition, Edition Lavoisier, Paris, 1990.
- [89] **Monser L., Adhoum N.,** "Separation and Purification Technology" , 2002, pp137-146.
- [90] **Hammache F .,** « modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe ». Mémoire de magister, Université A. Mira – Bejaia, 2006.
- [91] **Weber W. J.,** "Adsorption in physical process for water quality control", Ed, Interscience, New York, 1972, Chap. 5,pp 199-259.
- [92] **Akhtar M., Moosa Hasany S., Bhangar M.I., et al,** "Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions". Chemosphere, , 2007, pp 1829–1838.
- [93] **Quek S.Y., Wase D.A.J., Forster C.F.,** "The use of sago waste for the sorption of lead and copper. Water SA", Vol. 24, No 3, 1998, pp 251-256.
- [94] **Haddad F., Akkache A.,** "Étude de l'adsorption des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus* immobilisée sur une matrice de Ca Ca-Alginate ", mémoire d'ingeniorat , ENP ,2010.
- [95] "Méthode spectrométriques d'analyse et de caractérisation", Ecole des mines Saint-Etienne, disponible sur : <http://www.emse.fr/> .
- [96] **Chergui A .,** « Electro-oxydation et biosorption dans le traitement des effluents cyanurés ».Thèse de doctorat d'état ENSP ,2008.

Résumé

Notre travail consiste à étudier l'adsorption des ions Ag^+ sur un charbon actif issu des noyaux de dattes sous trois formes : natif ; traité chimiquement par NaOH : traité thermiquement, La variété locale qui a fait l'objet de cette étude provient du sud-est algérien et plus exactement à Tolga (Biskra).

La capacité d'adsorption est mesurée en fonction de divers paramètres physico-chimiques : pH de la solution, temps de contact, différents diamètres et la concentration de l'ion métallique Ag^+ . Les expériences ont montré que la capacité maximale des ions métalliques est obtenue pour un pH initial autour de 5 et que le traitement thermique et chimique apporte une amélioration relativement significative sur la capacité d'adsorption des ions Ag^+ . Les données d'équilibre ont été modélisées par les modèles de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption des Ag^+ sur les noyaux de dattes ont suivi la cinétique de pseudo second ordre.

Mots clés : Adsorption, noyaux de dattes, charbon actif, ion Ag^+ , cinétique.

Abstract

Our work is to study the adsorption of the ions Ag^+ on activated charbon resulting from the core of dates under three forms: native ; treated chemically and treated thermally .The local variety which was the subject of this study coming from south-est of Algeria, specifically from Tolga (Biskra)

The adsorption capacity is measured for various physico-chemical parameters: pH of the solution, contact time, different diameters, concentration of metal ions Ag^+ . The experimental runs showed that the maximum capacities of metal ions are obtained for an initial pH around 5 and that the chemical and thermal treatment bring significant improvement on the adsorption capacity of the ions Ag^+ .the data of balance were modeled by the isotherms of Langmuir and Freundlich .the adsorption of the ions Ag^+ on the data cores followed the kinetics of pseudo second order.

Keys words: Adsorption , cores of dates ,activated charbon, ion Ag^+ .

ملخص

عملنا هذا هو دراسة قدرات الامتزاز أيونات Ag^+ من طرق الفحم الناتج من نوى التمر و ذلك باستعمال ثلاثة أنواع ممتازات أصلية، ممتازات معالجة NaOH , ممتازات معالجة بالحرارة النوعية المحلية التي كانت موضوعا لهذه الدراسة من جنوب شرق الجزائر و تحديدا من طولقة (بسكرة) تقاس قدرة الامتزاز بمعايير فيزيائية و كيميائية مختلفة : pH المحلول , مدة التماس , تنوع قطر الماص , التركيز الابتدائي للأيونات المعدنية. أظهرت التجارب أن القدرات القصوى للأيونات المعدنية تكون في pH يساوي 5 و أن المعالجة بالحرارة و NaOH أظهرت تطور ملحوظ على كمية الامتزاز لدى الأيونات المعدنية Ag^+ .

معطيات التوازن بواسطة الأيزوثرم لنجميورو فروندليتش, و امتزاز الأيونات (Ag^+) يتبع حركية من الدرجة الثانية
الكلمات المفتاحية: الامتزاز, نوى التمر, أيونات (Ag^+), الفحم