

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Mademoiselle KIBBOUA Meriem

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

Adsorption des ions métalliques Cu, Zn et
Ni sur des noyaux issus de différentes
variétés de datte

Soutenu le : 29/06/2011 devant le jury suivant :

Président :	M. R. KHERBACHI	Professeur à l'ENP
Promoteurs :	M. A.CHERGUI	Maître de conférences à l'ENP
	M. A.GHERBIA	Doctorant à l'ENS
Examineur:	M. H. BALOUL	Doctorant à l'ENP

PROMOTION 2010/2011

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Mr Abdelmalek CHERGUI et Mr GHARBIA mes promoteurs

de m'avoir encadré et aidé à accomplir en mieux ce projet de fin d'études ;

Mes remerciement vont aussi à Mr Rabah KERBACHI Professeur à l'ENP, pour m'avoir honoré de présider le jury.

Mais également à Mr H.Baloul doctorant à l'ENP pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Enfin, A tous ceux qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de proche ou de loin, dans l'élaboration de ce travail.

Merci

Dédicaces

A ceux qui m'ont éclaircit le chemin de la vie,
et ne cessent de m'encourager : mes chers parents
qu'ils trouvent dans ce travail mes gratitudes et reconnaissances
A celui qui m'a été le soutien moral pendant ce projet...Mon mari
A mon frère et mes sœurs ma petite nièce Ania
A mes beaux parents et mon petit beau frère foued
Aussi, a toute ma promo pour les bons moments qu'on a passé ensemble

Résumé

Notre travail consiste à étudier les capacités d'adsorption de quatre variétés de noyaux de dattes « Deglet Nour, Ghars, Deglat Beida, Mech Deglat » de la région de Biskra, vis-à-vis des ions métalliques à l'état brute en suspension agitée.

La capacité d'adsorption est mesurée en fonction de divers paramètres physico-chimiques : pH de la solution, temps de contact, concentration en biomasse, vitesse d'agitation et concentration des ions métalliques.

Les expériences ont montré que les capacités maximales des ions métalliques sont obtenues pour un pH initial autour de 5 et qu'elles augmentent quand la concentration initiale des métaux augmente.

Pour les différentes variétés de noyaux de dattes utilisées, l'ion métallique Cu^{2+} reste l'élément le mieux adsorbé par rapport aux éléments Ni et Zn . La meilleure capacité est obtenue avec l'adsorbant de variété deglet Nour.

Les données d'équilibre ont été modélisées par les isothermes de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption des ions Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur les noyaux de dattes ont suivi la cinétique de pseudo second ordre.

Mots clés : Adsorption, Noyaux de dattes, Métaux lourds

Abstract

Our work is to study the adsorption capacities of four varieties of date seeds "Deglet Nour, Ghar Deglat Beida, Mech Deglat" of the region of Biskra, dealing with metal ions in the rough in agitated suspension.

The adsorption capacity is measured in terms of various physicochemical parameters : pH of the solution, contact time, biomass concentration, stirring speed and concentration of metal ions.

The experiments showed that the maximum capacities of metal ions are obtained for an initial pH around 5 and they increase as the initial concentration of metal increases.

For the different varieties of date seeds used, the metal ion Cu^{2+} remains the best adsorbed comparing to Ni and Zn . The better capacity is obtained with the adsorbent made of Deglet Nour variety seeds.

The equilibrium data were modeled by Langmuir isotherm and Freundlich. The adsorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) on the date seeds follows the pseudo second order kinetics.

Keywords : Adsorption, Date seeds, Heavy metals

ملخص

مهمتنا هي دراسة قدرات الإمتزاز لنواة أربعة أنواع من التمور : " دقلة نور، غرس ، دقلة بيضة ، ماش دقلة" من منطقة بسكرة بالنسبة لأيونات معدنية خامة في مستعلق مهتاج.

تقاس قدرة الإمتزاز بمعايير فيزيائية وكيميائية مختلفة : H_p المحلول ، مدة التماس ، تركيز الكتلة الحيوية ، سرعة التحريك و تركيز الأيونات المعدنية.

أظهرت التجارب أن القدرات القصوى للأيونات المعدنية تكون في pH يساوي 5 و تتزايد بتزايد تركيز المعادن.

لكل من الأربعة أنواع من الأنوية ، الأيون Cu^{2+} هو الأكثر إمتزازا مقارنة ب Ni و Zn . القدرة القصوى تحصلنا عليها باستعمال دقلة نور.

معطيات التوازن نمذجة بالاستعمال متساوية الحرارة لأنجميور و فروندليتش. إمتزاز أيوات Ni و Cu و Zn

من طرف أنوية التمور تبعت حركية من الشبه الدرجة الثانية .

كلمات مفتاحية : إمتزاز ، أنوية التمور ، معادن ثقيلة

Table des matières

Introduction Générale	1
1 Généralités sur le palmier Dattier et la Datte, Noyau de datte	2
1.1 Introduction	2
1.2 Généralités sur le palmier dattier	3
1.2.1 Classification	3
1.2.2 Nomenclature	3
1.2.3 Dimensions	3
1.2.4 Exigences climatiques du palmier dattier	3
1.2.5 Production du palmier dattier	4
1.3 Données générales sur la datte	5
1.3.1 Description de la datte	5
1.3.2 Les principales variétés de dattes étudiées	6
1.4 Les Noyaux De Datte	7
1.4.1 Généralités sur les noyaux	7
1.4.2 Caractéristiques physiologiques des noyaux des différentes variétés étudiées	8
1.5 Valorisation Des Sous Produits De Datte	8
1.5.1 Valorisation des déchets de datte	8
1.5.1.1 Valorisation par voie biotechnologique	9
1.5.1.2 Valorisation par voie technologique	10
1.5.2 Valorisation des noyaux de dattes	10
1.5.2.1 Incorporation dans l'alimentation humaine ou animale	10
1.5.2.2 Valorisation des noyaux de dattes par fractionnement des polysaccharides	11
1.5.2.3 Production du charbon actif à partir des noyaux de dattes	11
2 Généralité sur les métaux lourds	12
2.1 Chimie des solutions métalliques	12
2.1.1 Définition des métaux lourds	12
2.1.2 Précipitation / dissolution	13
2.2 Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds	13
2.2.1 Origines naturelles	13
2.2.2 Origines anthropiques	14
2.3 Conséquence de la pollution par les métaux lourds	14
2.3.1 Impact sur la santé humaine	15
2.3.2 Impacts sur l'environnement	16
2.4 Technique d'élimination et de récupération des métaux lourds	16
2.4.1 La précipitation chimique	17
2.4.2 La coagulation-floculation	17

2.4.3	L'échange d'ions	18
2.4.4	L'électrolyse	18
2.4.5	Les techniques membranaires	19
2.4.6	Extraction par solvant	19
3	Généralité sur l'adsorption	20
3.1	Définition	20
3.1.1	Adsorption physique (physisorption)	20
3.1.2	Adsorption chimique (chimisorption)	20
3.2	Etapes du processus d'adsorption	21
3.3	Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	21
3.3.1	Surface spécifique	22
3.3.2	Porosité	22
3.3.3	Nature de l'adsorbat	22
3.3.4	Polarité	22
3.3.5	pH	22
3.3.6	Température	22
3.4	Adsorption en systeme batch	22
3.5	Isothermes d'adsorption	23
3.5.1	Classification des isothermes d'adsorption	23
3.5.2	Modélisation des isothermes concaves	24
3.5.2.1	Les modèles de Freundlich	25
3.5.2.2	Les modèles de langmuir	25
3.6	Modélisation de la cinétique de l'adsorption	26
3.6.1	Modèles basés sur la composition des milieux	27
3.6.1.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	27
3.6.1.2	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	27
3.6.2	Modèle basé sur la diffusion moléculaire	28
3.6.2.1	Modèle de la diffusion intra particule	28
3.6.2.2	Modèle de la diffusion homogène de surface	28
3.7	Exemples d'application des procédés d'adsorption	28
4	Matériel et Méthodes	30
4.1	Materiel Végétal	30
4.2	Préparation des solutions	30
4.3	Produits	30
4.4	Essai d'adsorption en batch	31
4.4.1	Influence du pH	31
4.4.2	Influence du temps de contact (cinétique)	32
4.4.3	Influence de la concentration initiale en métaux	32
4.5	Matériel utilisée	33
4.6	Méthode d'analyse utilisée	33
5	Résultats et discussion	35
5.1	Introduction	35
5.2	Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption	35
5.2.1	Influence du pH sur la capacité d'adsorption	35
5.2.2	Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption	39
5.2.3	Effet de la concentration initiale du métal sur la capacité d'adsorption	43
5.3	Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption	45

5.3.1	Cinétique d'adsorption	45
5.3.1.1	Cinétique pseudo premier ordre	45
5.3.1.2	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	50
5.3.2	Isothermes d'adsorption	53
	Conclusion	62
	Annexe	63
	References	65

Table des figures

1.1	Noyau de datte(profil et coupe) [9]	7
2.1	Schéma d'une cellule électrolytique simple [16]	18
3.1	les différentes étapes du processus d'adsorption	21
3.2	Schéma de la classification des isothermes d'adsorption	24
4.1	Poudre de noyaux de deglet Nour après broyage	31
4.2	Schéma de base d'un spectromètre d'adsorption atomique	34
5.1	Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial des trois ions métalliques en solution mélange pour les quatre adsorbants ((a):Deglet Nour, (b):Ghars, (c):Mech Deglat, (d):Deglat Beida)	36
5.2	Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial des trois métaux pour les quatre adsorbants.((a): Cu, (b): Zn, (c): Ni)	37
5.3	Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution mélange pour chaque adsorbants.	38
5.4	Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution des ions métalliques pour les quatre adsorbants.((a):Cu, (b):Zn, (c):Ni)	39
5.5	Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à pH=5 pour les quatre adsorbants ((a):Ghars, (b):Mech deglat,(c):Deglat Beida , (d):Deglet Nour).	40
5.6	Evolution de la capacité d'adsorption des trois ions métalliques en fonction du temps à pH=5.((a):Cu, (b):Zn, (c):Ni)	41
5.7	Variation du pH final en fonction du temps pour la solution mélange des quatre adsorbants à pH=5.	41
5.8	Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants à pH=5. ((a): Cu, (b): Zn, (c): Ni)	42
5.9	Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange pour les quatre adsorbants ((a): Deglet Nour, (b): Mech Deglat, (c):Ghars, (d):Deglat Bieda).	44
5.10	Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants. ((a):Cu, (b):Zn, (c):Ni)	45
5.11	Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Deglet Nour).	47
5.12	Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Mech Deglat).	48
5.13	Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Ghars).	49

5.14	Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Deglat Beida)	50
5.15	Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants à pH=5.((a):Deglet Nour, (b): Mech Deglat, (c): Ghars, (d): Deglat Beida)	51
5.16	Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions trois ions métallique pris seul à pH=5.((a): Cu, (b): Zn, (c): Ni)	51
5.17	Isotherme d'adsorption de langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Deglet Nour	54
5.18	Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Mech deglat.	54
5.19	Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Deglat Beida.	55
5.20	Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Ghars.	55
5.21	Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Deglet Nour	56
5.22	Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Mech Deglat	57
5.23	Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Ghars	58
5.24	Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Deglat Beida	59
5.25	Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions Cu pour les différents adsorbants à pH=5	59
5.26	Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions Zn pour les différents adsorbants à pH=5	60
5.27	Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions Ni pour les différents adsorbants à pH=5	60

Liste des tableaux

1.1	Classification du palmier dattier [3]	3
1.2	Les dix principaux producteurs des dattes (FAO 2002)	5
1.3	Principales variétés de dattes algériennes et leur localisation	5
1.4	Caractéristiques chimiques de Deglet-Nour [9]	6
1.5	Caractéristiques chimiques de Degla Baidha [9]	6
1.6	Caractéristiques chimiques du Ghars [9]	6
1.7	Caractéristiques chimiques du Mech Deglat [9]	7
1.8	Pourcentage du poids moyen des noyaux dans l'ensemble du fruit [11]	7
3.1	Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [27]	21
4.1	Produits chimiques utilisés dans nos expériences	31
4.2	Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH	32
4.3	Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.	32
4.4	Paramètres opératoires de l'influence de C_0	32
4.5	Appareils utilisés durant nos expériences.	33
4.6	Les limites de détection des éléments Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	34
5.1	Valeurs des capacités d'adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants en solution mélange.	37
5.2	Valeurs des capacités d'adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques pris seul pour les quatre adsorbants	42
5.3	Valeurs des capacités d'adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques en solution mélange pour les quatres adsorbants	43
5.4	Cinétique pseudo premier et second ordre pour les trois ions métalliques en solution mélange à pH=5	52
5.5	Cinétique second ordre pour les trois ions métalliques pris seul pH=5	52
5.6	Valeurs des paramètres de freundlich pour les quatres adsorbants en solution de Cu,Zn et Ni pris seul	58
5.7	Valeurs des paramètres de langmuir et freundlich pour les quatre adsorbants en solution mélange	61

Introduction Générale

La pollution due aux métaux lourds est de plus en plus accrue, une telle pollution peut affecter les différents compartiments de l'environnement, à savoir, le sol, l'atmosphère et les eaux.

L'eau constitue l'élément le plus essentiel à toute vie sur terre. la pollution des eaux par les métaux et métalloïdes s'est avérée actuellement un problème environnemental d'envergure mondiale, d'autant plus que leur utilisation, dans les différents domaines, ne cesse d'augmenter ; ce qui implique, inévitablement un accroissement des quantités de déchets, essentiellement liquides, rejetés dans la nature par les industries productrices ou utilisatrices de ces métaux.

Des eaux chargées en métaux lourds peuvent aussi être le résultat de processus naturels qui impliquent, essentiellement, l'entraînement de contenus rocheux métallifères vers des eaux de surface ou souterraines environnantes.

Le traitement des eaux fait appel à un ensemble de techniques variées et complexes que les usines d'épuration ont de plus en plus de difficultés à maîtriser à des coûts raisonnables. Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers métaux lourds.

Les recherches se sont donc orientées vers des procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

Notre travail a pour objectif la valorisation des noyaux de quatre variétés de dattes de sud Algérien a fin d'obtenir une poudre prête a être utilisée pour l'adsorption de quelque métaux (Ni,Cu,Zn).

Pour cela, nous avons subdivisé notre mémoire en cinq parties :

- Des généralités sur les palmiers Dattiers, les dattes et les noyaux de datte, ainsi que les différentes méthodes de valorisation sont traités en chapitre 1 ;
- Le chapitre 2 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 3, quelques notions de base sont données sur l'adsorption dans un système dynamique ainsi que ses domaines d'applications, avec les différents types de biosorbants existants.
- Le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences sont décrits dans le chapitre 4 ;
- Les résultats expérimentaux obtenus en batch sont présentés accompagnées d'interprétation et de discussion sont présentés en chapitre 5 . Cette étude se termine par une conclusion générale et recommandations.

Chapitre 1

Généralités sur le palmier Dattier et la Datte, Noyau de datte

1.1 Introduction

En Algérie, la culture du palmier dattier est essentiellement localisée dans les wilayates sahariennes. On estime le nombre à 10 millions de palmiers dattiers dont 76 % productifs donnant une production annuelle de 270000 tonnes de dattes dont 45 % de Deglet Nours [1].

La palmeraie algérienne, qui représente le pivot de l'écosystème oasien à travers l'importance de sa production, génère à chaque campagne des quantités importantes de déchets. En effet, selon les statistiques du Ministère de l'agriculture, la production nationale a atteint 4921 880 tonnes en 2006 dont 40 à 60% sont constitués de déchets et des dattes de faible valeur marchande, soit environ 1524 930 tonnes qui pourraient être valorisés [2].

Les sous-produits de palmiers dattiers (SPPD) sont classiquement utilisés comme compléments en alimentation animale. Les SPPD 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 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 [4].

A 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 [5]. Elle permet de mettre sur le marché national une nouvelle génération de produit fortement prisés et souvent importés [6]. Ces sous produits peuvent être valorisés par incorporation dans l'alimentation animale ou humaine, production de charbon actif et fonctionnement pour extraire des bio-molécule dotées de propriétés fonctionnelles, production de biomasse et de certains métabolites [5].

1.2 Généralités sur le palmier dattier

1.2.1 Classification

Les palmiers dattiers appartiennent à la famille de Palmaceae qui est la seule famille dans l'ordre Pamales et qui regroupe 225 genres et 2600 espèces. Le tableau 1.1 donne la classification du palmier Dattier

TABLEAU 1.1 – Classification du palmier dattier [3]

Embranchement	Phanérogames
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Monocotylédones
Groupe	Phoenocoides
Famille	Arecaceae
Sous-famille	Coryphoideae
Genre	Phoenix
Espèce	Phoenix dactylifera L

1.2.2 Nomenclature

Le palmier dattier, comme le précise son nom, appartient à une grande famille d'arbres à palme et produit des dattes.

Phœnix est le nom donné par les Grecs qui fait référence à Phoinikes mot d'origine égyptienne c'est-à-dire le corne de l'Afrique. Quant à Sactylifera, cet adjectif décrit les fruits du palmier dattier, en forme de doigts.

C'est Linné, en 1734, qui a repris le non de Phoenix dactylifera et qui on a fait une description complète [7].

1.2.3 Dimensions

le palmier dattier peut atteindre des dimensions de l'ordre de 10 à 30 m de hauteur et de 30 à 90cm (selon les variétés) de largeur. C'est un palmier qui produit des rejets (touffe de douzaine environ) [2].

1.2.4 Exigences climatiques du palmier dattier

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 [8].

La lumière

Le dattier est une espèce héliophile, et la disposition de ses folioles facilite la photosynthèse, la faible luminosité favorise le développement des organes végétatifs au dépend de la production de dattes, ainsi les fortes densités de plantation sont à déconseiller [3].

Le vent

Les vents ont une action mécanique et un pouvoir desséchant. Ils augmentent la transpiration du palmier, entraîne la brûlure des jeunes pousses et le dessèchement des dattes [8].

Les exigences édaphiques

Le palmier dattier s'accommode aux sols de formation désertique et subdésertique très divers, qui constitue les terres cultivables de ces régions. Il croit 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 [8].

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 suffisantes 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 [8].

1.2.5 Production du palmier dattier

– Production mondiale :

Le palmier dattier a fait l'objet d'une exploitation intense en Afrique méditerranéenne, au Moyen-Orient et à l'U.S.A. On distingue deux groupes de pays : · Les pays grands exportateurs ; · Les pays principalement consommateurs. La production mondiale pour l'an 2002 est estimée à 6 405 178 tonnes, à travers environ 34 pays, occupant une superficie de 2,7 millions d'hectares. La production globale du monde a doublé en l'an 2002 par rapport à l'an 1980.

TABLEAU 1.2 – Les dix principaux producteurs des dattes (FAO 2002)

Pays	Pourcentage de la production mondiale (%)
Égypte	17
Iran	14
Arabie Saoudite	13
Émirats	12
Irak	10
Pakistan	10
Algérie	7
Oman	4
Soudan	4
Libye	2

– Production Algérienne et sa répartition géographique :

Le palmier dattier est cultivé au niveau de 17 wilayas seulement ,pour une superficie de 120 830 hectares, cependant quatre principales wilayas représentent 83,6% du patrimoine phoenicicole national : biskra 23%, Adrar 22%, El-Oued 21%, et ouargla 15%.

TABLEAU 1.3 – Principales variétés de dattes algériennes et leur localisation

Variétés	Nombre de palmiers	Localisation
Ghars	2.500.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf, Ouargla, M'zab, El golia.
Deglet Nour	1.500.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf, Ouargla, M'zab, El golia.
Mech Degla	1.500.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf.
Tilemson	500.000	Touat, El Boléa, Gourara, Tidikelt.
Tin-Nacer	400.000	Touat, El golia, Tidikelt.
Degla Beida	300.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf.
Tazerzait	100.000	M'zab, Tidikelt, Saoura.
Tegaza	70.000	Tidikelt, Touat, El golia, Hoggar.
Temjouhart	50.000	El golia, Gourara, M'zab.
Takerboucht	42.000	Tidikelt, Touat.
Tafezouine	35.000	M'zab, Oued souf, Oued Righ,
Tanteboucht	10.000	Oued Righ, Ouargla, Tidikelt.
Timedouel	8.000	M'zab, El golia.
Total des palmiers	7.015.000	

1.3 Données générales sur la datte

1.3.1 Description de la datte

La datte est une baie ayant une seule graine communément appelée noyau, de forme généralement allongée, leurs dimensions sont très variables de 1,5 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 20 g. Leur couleur va du blanc -jaunâtre au sombre très foncé presque noir, en passant par les ambres, rouges et bruns ,et leur consistance peut être dure, mole ou très molle, ou leur répartition selon les caractéristiques dans les catégories suivantes avec les types représentatif en Algérie

– Dattes sèches :de consistance dure : Deglat Baida, Mech Deglat et la Hamraia(12% d'eau)

- Datte Molle : le mésocarpe est très humidifié avec peu de saccharose (31% d'eau) tel que Ghars.
- Datte Demi molle : telle que la Deglet Nour (18% d'eau).

1.3.2 Les principales variétés de dattes étudiées

Deglet-Nour

Deglet-nour ou Doigts de lumière est la plus abondante des cultivars des oasis du Sud-est Algérien. De forme ovoïde, au stade 'Bser' la datte est de couleur rouge et variable au 'Tmar'. De consistance demi-molle à sèche. Sa maturation parvient aux mois d'octobre à novembre. La récolte se fait au mois de Novembre et on peut l'utiliser fraîche, conservée ou pilée. D'appréciation excellente, avec un gout exquis, leur commercialisation est très importante (la plus commercialisée des dattes) [9] .

TABLEAU 1.4 – Caractéristiques chimiques de Deglet-Nour [9]

Eau(%)	Sucre reducteurs%MS	Saccharose/MS	Sucre totaux% MS
25,52	22,81	46,11	71,37

Degla Baidha

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 [9] .

TABLEAU 1.5 – Caractéristiques chimiques de Degla Baidha [9]

Eau(%)	Sucre reducteurs%MS	Saccharose/MS	Sucre totaux% MS
13,3	42	4,34	85,28

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 [9].

TABLEAU 1.6 – Caractéristiques chimiques du Ghars [9]

Eau(%)	Sucre reducteurs%MS	Saccharose/MS	Sucre totaux%
13,00	42	30,36	74

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 [9]

TABLEAU 1.7 – Caractéristiques chimiques du Mech Deglat [9]

Eau(%)	Sucre reducteurs%MS	Saccharose/MS	Sucre totaux%
23	20.00	51.40	80.07

1.4 Les Noyaux De Datte

1.4.1 Généralités sur les noyaux

Le noyau ou graine de forme allongée est de grosseur variable, son poids moyen oscille autour du gramme. Il représente de 7 à 30 du poids de la datte et est constitué d'un albumen corné de consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique [10]. Il 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 [3].

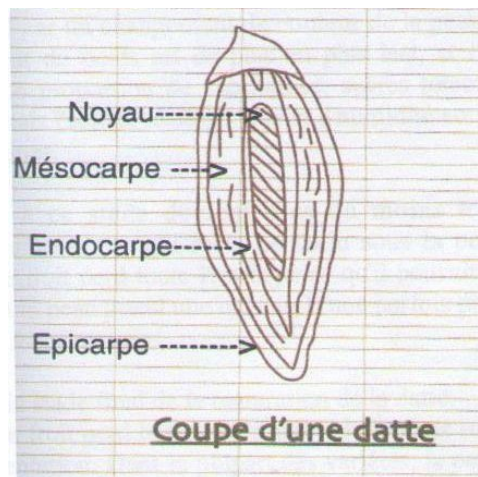


FIGURE 1.1 – Noyau de datte(profil et coupe) [9]

TABLEAU 1.8 – Pourcentage du poids moyen des noyaux dans l'ensemble du fruit [11]

Variété de Datte	% du poids moyen des noyau dans l'ensemble du fruit
Haynai	12.9
Deglet Nour	10.1
Medjol	5.4
Deari	12.7
Zahidi	10.0
Halawee	12.3
Khadrawee	9.6

1.4.2 Caractéristiques physiologiques des noyaux des différentes variétés étudiées

Deglet Nour

Noyau de petite taille : 3/0,8cm, pointu au deux extrémités est d'un poids moyen de 0,7g sa surface est lisse, brillante et de couleur marron. La rainure ventral est peut profonde, en forme de U le micropyle est en position centrale [9].

Deglet Baidha

C'est un gros noyau parfois allongé de couleur marron a surface lisse, ses dimension son de l'ordre 3/0,9cm et pèse 1,3g. La rainure ventrale est profonde, en forme de U, traversée par des stries perpendiculaires. Le micropyle est légèrement en retrait du centre [9].

Ghars

C'est un noyau fin allongé avec des dimension de l'ordre de 2,5/1cm et d'un poids moyen de 0,8g sa surface est lisse, brillante et de couleur marron. La rainure ventale est profonde, en forme de V parfois rétrécie sur sa partie médiane par voie biotechnologique. Le micropyle est en position centrale [9].

Mech Degla

C'est un noyau de couleur beige claire de petite taille : 3/0,6cm en moyenne et a un poids de l'ordre de 1,6g, la rainure ventale est peu prononcée, en forme de V et le port germinatif est de position centrale [9] .

1.5 Valorisation Des Sous Produits De Datte

1.5.1 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 [6]. Les dattes de rebut, offrent une large gamme de sous produits exploités par la population saharienne, à savoir [1] :

- 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.

1.5.1.1 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 intéressants 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) [2].

Vin de datte

Le vin de datte est connu depuis la plus haute antiquité. Le procédé de fabrication comporte les opérations suivantes [10] :

- Extraction de jus de datte par diffusion, car il suffit d'extraire un jus environ 200 grammes de sucre par litre, pour de dattes contenant 65% de sucre fermentescible, le soutirage sera de 3.5 litre par kilo de datte (22 à 23% d'indice réfractométrique à 20°C pour tenir compte des non sucres).
- Fermentation : le jus est refroidi à 35°C et son pH est ajusté par addition de 2 grammes par litre d'acide tartrique.
- Filtration et conditionnement.

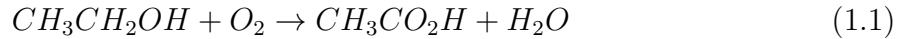
Alcool de datte

Il est possible de faire tout type d'alcool, de l'eau de vie à l'éthanol à partir de vin de datte mais sauf cas particulier, la production d'éthanol pur n'est pas rentable et on se contente de produire des eaux de vie en alambic classique. On peut obtenir de 30 à 34 litres d'alcool pur pour 100 kilos de datte, soit environ 70 litre d'eau-de-vie [10]. La fabrication de l'alcool de datte est soumise à une réglementation sévère, lorsque elle n'est pas prohibée, cependant sa fabrication est autorisée dans certains pays lorsqu'elle est destinée pour un usage médical [3]. 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. Ceci épargnerait des dépenses très importantes compte tenu des prix flambants d'éthanol sur le marché international [2].

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]. Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide acétique, résultant d'une fermentation d'acétification spontanée ou provoquée d'un

vin alcoolisé. Cette fermentation due à une bactérie du genre *Acetobacter* ou *Mycoderma aceti*. L'*Acetobacter* se développe dans les liquides alcooliques dont il transforme l'alcool éthylique en acétique par oxydation selon la formule [10].



1.5.1.2 Valorisation par voie technologique

Farine de dattes

En Algérie, les variétés sèches telles Dégela Baidha 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 [2].

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 [12].

Sirop de dattes

Le sirop de dattes peut être fabriqué avec n'importe quelle datte de qualité secondaire, avec les fruits trop aqueux, touchés par les oiseaux ou écrasés. C'est un produit stable d'une couleur plus ou moins brune [3]. 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 [2].

1.5.2 Valorisation des noyaux de dattes

Il existe plusieurs possibilités de valorisation des noyaux de datte. Ces sous-produits peuvent être valorisés par production de biomasse et de certains métabolites, incorporation dans l'alimentation

humaine ou animale, production de charbon actif et fractionnement pour en extraire des biomolécules dotées de propriétés fonctionnelles [5].

1.5.2.1 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, leur valeur fourragère équivaut à celle du kilogramme d'orge. 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].

1.5.2.2 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 médicinal évident. La valorisation des noyaux de datte de la variété Degla Baidha, 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 [13].

1.5.2.3 Production du charbon actif à partir des noyaux de dattes

La valorisation des noyaux de datte de sud algérien pour la production du charbon actif, a montré que les charbons obtenus ont les mêmes caractéristiques (taux d'humidité, cendre, surface spécifique et volume poreux, etc.) à ceux fabriqués industriellement et pourraient alors être utilisés par exemple dans les filières de traitement des eaux [2].

Chapitre 2

Généralité sur les métaux lourds

2.1 Chimie des solutions métalliques

Dans les eaux à traiter (nappes polluées, eaux usées industrielles ou domestiques), les métaux lourds peuvent se trouver sous deux formes chimiques [14] :

- 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. L'eau sera quasi exempte de pollution métallique.

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.

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.

2.1.1 Définition des métaux lourds

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité (ce sont des conducteurs) et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique), [15].

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une densité élevée, supérieure à $5\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$; 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) [16].

Cependant il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique, et discutable car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (le zinc) tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (l'arsenic par exemple).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, eau et sol) mais en général en quantités très faibles. Pour cette raison la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation "éléments en traces métalliques (ETM)" ou par extension "éléments traces" ou "métaux traces" .

2.1.2 Précipitation / dissolution

C'est le passage d'une espèce métallique de l'état dissous à l'état solide. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s) :

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y$$

où

(A) et (B) représentent les activités des espèces dans le liquide x et y leur stœchiométries respectives. Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé [17].

Les réactions d'hydrolyse des ions métalliques engendrent, la formation d'hydroxydes capables de former des ponts entre eux, ces séquences réactionnelles aboutissent généralement à la formation de colloïdes à base de polymères hydroxylés ; et résultent en fin de compte en la formation de précipités. Les réactions d'hydrolyse et de précipitation sont concentration dépendantes, et modifient la composition chimique de la solution métallique durant le vieillissement de celle-ci [18].

Le traitement d'une solution métallique par des procédés physico chimiques tels que la coagulation floculation, la précipitation chimique ou l'adsorption, nécessite la connaissance parfaite de l'état et de la nature des métaux en solution (spéciation) et la prédiction du comportement de ceux-ci durant le traitement considéré.

2.2 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 ; ce paragraphe donne un aperçu sur ces différentes sources [19].

2.2.1 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. Par exemple, une eau coulant sur du calcaire ($CaCO_3$) aura un pH autour de 8, alors qu'une eau coulant sur du granite qui contient essentiellement du quartz (SiO_2) et du feldspath développera un pH plus acide (d'environ 6). Si la pyrite (FeS_2) est présente, l'oxydation du minéral contenu dans le sédiment va causer la génération d'eaux acides qui affectent la solubilité des métaux lourds aboutissant ainsi à la mobilité de ces métaux.

La pollution des nappes phréatiques est principalement d'origine anthropique ; cependant le transport naturel des métaux à une contribution non négligeable. Les ions métalliques dissous (Mn^+) peuvent être absorbés par les plantes, adsorbés sur des phases minérales, ou encore être liés à la matière organique particulaire via les mécanismes de complexation/adsorption ; ces colloïdes sont très mobiles dans les sols et dans les eaux des nappes phréatiques et permettent ainsi la mobilité des métaux dissous.

Les ions métalliques dissous (Mn^+) peuvent aussi précipiter sous forme de gros cristaux immobiles. La matière organique dissoute (*MOD*) peut, avec le sol, incorporer les métaux lourds par les processus d'adsorption. Les complexes sol-MOD-M qui en résulte, sont drainés et transportés vers les nappes phréatiques.

2.2.2 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 : l'opération d'extraction de minerai donne lieu à des sous-produits sous forme de débris de roches contenant des métaux lourds. Le drainage de ces sédiments pollués conduit à la mobilisation des métaux vers les eaux proches du site d'exploitation.
- Industries de traitement de surfaces (chromage, zingage, ...) : elles déversent des eaux résiduaires chargées de métaux lourds dans les cours d'eau ou dans les réseaux d'évacuation d'eaux usées.
- Activités agricoles : Comme le sol, les eaux de surface et la nappe phréatique sont des systèmes étroitement interconnectés, les métaux introduits dans le sol par les amendements (fertilisants, pesticides, fumiers, ...) peuvent aussi affecter l'aquifère ou les eaux de surface par infiltration.

2.3 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 aquatiques, l'atmosphère et tout ce qu'ils contiennent comme entités vivantes (Homme, animaux, plantes, microorganismes).

2.3.1 Impact 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 :

- 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 [14] :

- 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. Ainsi les composés accumulés dans les organismes vivants sont emmagasinés plus vite qu'ils soient métabolisés et excrétés de l'organisme.

Les quatre métaux et métalloïdes les plus dangereux qui n'existent pas naturellement dans l'organisme et qui n'ont pas de fonction biochimique ou physiologique connue sont : le plomb, le cadmium, le mercure et l'arsenic [14].

Cu : Cuivre

Formes Toxiques

Sels solubles Fumées (soudure)

Modes d'intoxication

Ingestion, inhalation

Effets toxiques

Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus ; « fièvre du fondeur » accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête, conjonctivites et rhinites atrophiques

Zn : Zinc

Formes Toxiques

Sels solubles

Modes d'intoxication

Ingestion, inhalation

Effets toxiques

Irritations des muqueuses gastro-intestinales ; irritations des muqueuses respiratoires, dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale, fièvre du fondeur.

Ni : Nickel

Formes Toxiques

Sels solubles

Modes d'intoxication

Ingestion, inhalation

Effets toxiques

Les dérivés de nickel inhalés sont cancérigènes pour l'homme .

2.3.2 Impacts sur l'environnement

Les chaînes alimentaires sont constituées par les réseaux formés entre des organismes primaires (tirant leur énergie du rayonnement solaire et de leur environnement minéral), des organismes secondaires se nourrissant de ces premiers, des consommateurs de ces organismes secondaires, etc.

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. D'un point de vue des sciences de l'environnement, les substances toxiques peuvent être divisées en deux catégories :

- Les éléments et les composés 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. [20]

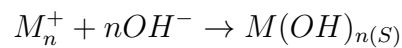
2.4 Technique d'élimination et de récupération des métaux lourds

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non ; et constitue, ainsi, une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout. Aussi, est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de

ces eaux résiduaires. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau. En milieu liquide, les métaux lourds sont soit dissous complètement dans l'eau, soit liés aux particules colloïdales. Il existe, au temps actuel, une panoplie de procédés dynamiques qui visent l'élimination des métaux lourds dissous en phase aqueuse, ces techniques sont de nature physicochimique, ou biologique :

2.4.1 La précipitation chimique

Bien qu'utilisée beaucoup plus pour l'adoucissement des eaux dures, cette technique peut être utilisée pour l'élimination des métaux lourds ; le principe le plus courant étant de précipiter les hydroxydes métalliques, puis de séparer le solide ainsi précipité par une technique de séparation solide/liquide [21]. La formation d'hydroxydes métalliques implique l'ajout de la soude caustique ou de la chaux pour ajuster le pH de la solution au pH de précipitation du métal considéré (qui se situe généralement entre 6,5 et 9) selon la réaction [16] :



Pour le traitement d'eaux métallifères industrielles, il est souvent indispensable d'éliminer en premier lieu, les substances susceptibles d'être Co-précipitées ; à titre d'exemple, le cyanure et l'ammonium forment des complexes avec plusieurs métaux. Le cyanure peut être éliminé par chloration alcaline, l'ammonium par décapage ou chloration.

Pour plusieurs métaux, la Co-précipitation avec le fer ou l'aluminium est souvent plus efficace pour les eaux de faibles concentrations, dans ce cas le métal adsorbe aux floes de fer ou d'aluminium [20].

2.4.2 La coagulation-floculation

Dans des eaux turbides, les colloïdes et particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant, ainsi, instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floes facilement et rapidement décantables.

Le procédé de coagulation floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il est utilisé à fin de piéger les matières en suspension (colloïdales ou particulaires) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation.

Les coagulants généralement utilisés sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium, qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspension, et donc de déstabiliser le système. Parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Sont aussi utilisés des polymères organiques, poly-ioniques ou neutres comme floculants à l'exemple de l'amidon ou du chitosane.

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides floculés [19].

2.4.3 L'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 .

Ce procédé est utilisé majoritairement en récupération de métaux contenus dans des effluents industriels, tels que le chrome en traitement de surface, 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+} et Zn^{2+}

Les résines utilisées actuellement sont essentiellement organiques, composées d'un squelette et de sites actifs (cationiques ou anioniques), greffés sur ce squelette [22].

2.4.4 L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique aux bornes de cet ensemble une différence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique [23]. Sous l'influence du champ électrique, les ions se déplacent de la façon suivante :

- les ions négatifs (anions) migrent vers l'anode ;
- les ions positifs (cations métalliques) migrent vers la cathode.

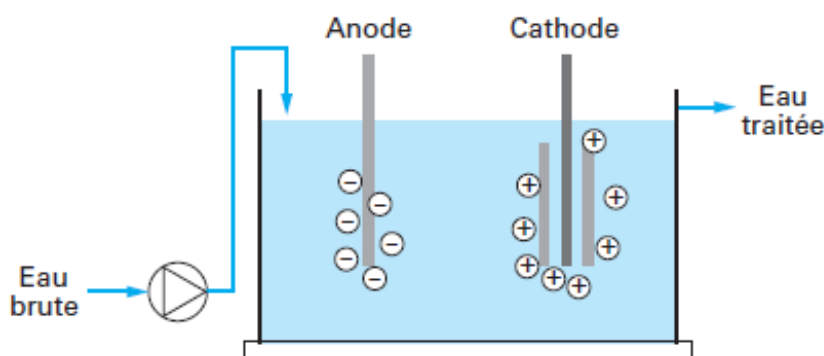
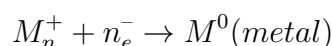


FIGURE 2.1 – Schéma d'une cellule électrolytique simple [16]

Une fois arrivés en cathodes, les cations métalliques sont réduits en gagnant des électrons, et forment ainsi des dépôts métalliques solides [16] :



Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés sous forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation moins efficace et donc un mauvais rendement du procédé simple. Pour surmonter ce problème on associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane perméable ne permettant le passage que des ions métalliques désirés.

Enfin, Il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre les normes de rejets imposés par la réglementation ; mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces.

2.4.5 Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés de filtration en milieu liquide qui utilisent des membranes dont les diamètres de pores diminuent progressivement quand on passe de la microfiltration à l'ultrafiltration puis à la nanofiltration et enfin à l'osmose inverse. Il faut toutefois noter que, dans le cas de l'osmose inverse, la membrane utilisée n'est pas une membrane microporeuse mais une membrane dense sans porosité apparente et dont la sélectivité résulte d'un mécanisme de solubilisation-diffusion [24].

L'électrodialyse fait partie aussi de ces procédés, elle implique en plus, des mécanismes électrochimiques permettant la séparation des ions en solution.

Les principaux procédés membranaires utilisés dans le cas du traitement des eaux métallifères sont, l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse [16] :

- Les membranes d'osmose inverses arrêtent pratiquement tous les sels, pour lesquels, elle a un excellent taux de rejet. Cependant elles consomment plus d'énergie et dégagent de grands volumes de rétentat.
- Pour la nanofiltration, son seuil de coupure situé entre 1 et 5 nm lui permet de retenir les solutés ionisés bi ou trivalent (avec 90 à 99% d'abattement), ainsi que les molécules organiques de taille supérieure à 1 nm ; cependant la rétention des ions monovalents n'est qu'à 20 à 90% à cause de leurs faibles tailles.
- En électrodialyse, les membranes perméables aux cations ou aux anions sont disposées alternativement dans un réacteur, ce qui permet d'obtenir d'une part une solution appauvrie en ions métalliques dans un compartiment (diluât) et une solution enrichie dans l'autre (concentrât), la force motrice étant créée par le champ électrique. Le traitement des bains issus des traitements de surfaces est ainsi possible et les métaux qui sont récupérés sont réintroduits dans le cycle de traitement.

2.4.6 Extraction par solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparation. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique [20].

Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique [25].

L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques, permet la récupération non sélective, ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans des effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi des coûts élevés en produits chimiques. La combinaison de l'extraction par solvant avec des procédés de précipitations sélectives ou d'échange d'ions laissent entrevoir des perspectives intéressantes [25].

Chapitre 3

Généralité sur l'adsorption

3.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.[26]

3.1.1 Adsorption physique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules ou des ions sur la surface adsorbante polarisée se fait essentiellement par les forces de Van der Waals. On parle alors d'une adsorption non spécifique, avec possibilité d'adsorption en plusieurs couches. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est réversible.

3.1.2 Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique constitue le résultat de l'établissement d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés accepteurs d'électrons. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et parfois même irréversible (PITTER, 1999). D'après SIGG (1992), la complexation de la surface est le principal mécanisme de l'adsorption chimique des ions métalliques.

L'adsorption chimique est spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques que les atomes en présence peuvent contracter. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnit, au maximum de recouvrement, d'une couche monomoléculaire d'adsorbât .

TABLEAU 3.1 – Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [27]

physisorption	chimisorption
Faible chaleur d'adsorption	Chaleur d'adsorption élevée
Non spécifique	Hautement spécifique
Monocouche et multicouche	Monocouche seulement
significative uniquement à des faible température	Possible sur une large gamme de température
Rapide, sans activation, réversible	peu etre lente, avec activation, irreversible

3.2 Etapes du processus d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules ou des ions se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant .

- 1ère étape : transfert de l'adsorbât de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- 2ème étape : transfert de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- 3ème étape : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentrations. C'est une étape qui est lente.

1. Voie 1 (3a) : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 2. Voie 2 (3b) : à l'état libre, par diffusion de pore.
- 4ème étape : adsorption dans un micropore. Etape très rapide[28].

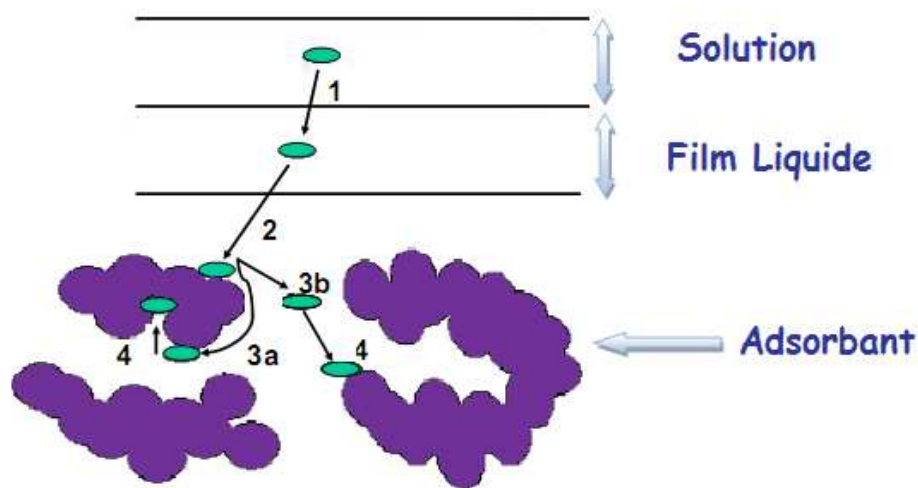


FIGURE 3.1 – les différentes étapes du processus d'adsorption

3.3 Facteurs influencant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après[29] :

3.3.1 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 .

3.3.2 Porosité

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

3.3.3 Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube (Adamson, 1960), l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues .

3.3.4 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...)

3.3.5 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.

3.3.6 Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers

3.4 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.

3.5 Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [30].

$$q_t = (c_0 - c_e)V/m \quad (3.1)$$

avec :

q_t : quantité adsorbée ($mg\ g^{-1}$);

V : volume de la solution (l);

m : masse d'adsorbant (g);

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat ($mg\ l^{-1}$);

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ($mg\ l^{-1}$).

3.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [30]. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [31] :

1. la forme de l'isotherme;
2. l'existence de paliers sur les isothermes;
3. le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire);
4. l'orientation des molécules adsorbées.

Les isothermes de type S

Ce type d'isotherme se produit lorsque les forces soluté-soluté sont importantes entre le soluté et le solide. L'énergie d'activation pour déloger une molécule de soluté est augmentée par la présence de ses voisins. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

Les isothermes de type L

Les plus fréquentes, sont celles de Langmuir. Ces isothermes sont obtenues lorsque l'adsorption du soluté est facile et que les atomes ou les molécules adsorbées forment des plages à la surface du solide. Dans ce cas la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

Les isothermes de type H

Les isothermes de cette classe sont obtenues lorsque l'adsorption du soluté est de type chimique : cas d'échange d'ions, de l'adsorption des macromolécules et agglomération de solutés en milieu ionique.

Les isothermes de type C

Cette classe est caractérisée par un partage constant du soluté entre le solide et la solution[28].

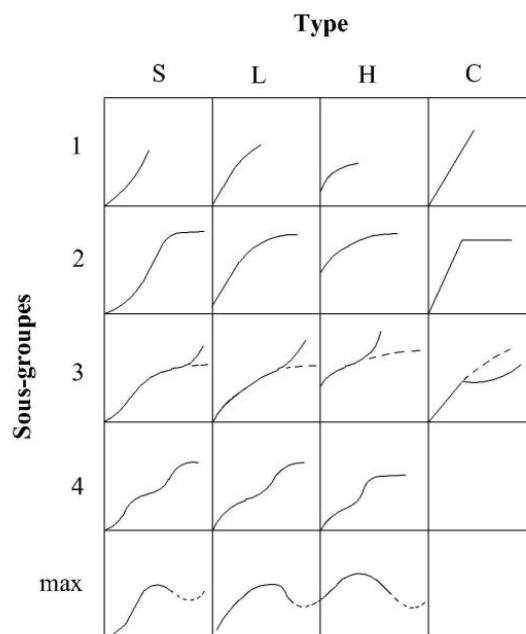


FIGURE 3.2 – Schéma de la classification des isothermes d'adsorption

3.5.2 Modélisation des isothermes concaves

La modélisation d'une isotherme d'adsorption revient à lui trouver une description mathématique la plus adéquate, qui donne des valeurs prédites très proche des valeurs réelles. Pour ce la, plusieurs corrélations ont été démontrées et qui ont prouvé chacune leur adéquation à une ou plusieurs types d'isothermes. La plupart des corrélations décrivant les isothermes d'adsorption solide-gaz sont aussi valables pour l'adsorption en milieu liquide ; parmi lesquelles, les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les plus commodes et donc les plus utilisées pour la modélisation des isothermes d'adsorption[32].

3.5.2.1 Les modèles de Freundlich

- Le modèle simple de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrés. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation suivante [30] :

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.2)$$

où

K ($l \text{ kg}^{-1}$) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

K est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (3.3) permettent de déterminer K et n [30].

$$\ln q_e = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (3.3)$$

- Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption est sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique ; par exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich généralisent l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives d'après l'équation suivante :

$$q_i = K_i.C_i \left(\sum_{j=1}^m a_{i,j}^{\frac{1}{n_j}} C_j \right) n_i - 1 \quad (3.4)$$

où $a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j . n_i est le coefficient de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i . $C_{i,j}$ est la concentration en solution de l'espèce i et j à l'équilibre (mg l^{-1}) Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations et des anions dans les sols [30].

3.5.2.2 Les modèles de langmuir

- Le modèle simple de Langmuir

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915), telle que :

$$q_e = q_m \frac{b.C_e}{1 + b.C_e} \quad (3.5)$$

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915), telle que :

Où :

- q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}) ;
- q_m : capacité d'adsorption ultime (mg.g^{-1}) ;
- C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

- b : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par l'équation II.2 permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_d égale à $\frac{1}{b}$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{k_d}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.6)$$

k_d : constante de dissociation.

On constate que l'équation 3-6 est celle d'une droite d'ordonnée $\frac{1}{q_e}$ et abscisse : $\frac{1}{C_e}$.

- Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats. Plusieurs explications ont été suggérées. La première explication est l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. Dans ce cas il est possible de généraliser l'isotherme de Langmuir pour p couples (b_i, q_m, i) chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante :

$$q_e = \sum_{i=1}^p q_{m,i} \frac{b_i \cdot C_e}{1 + b_i \cdot C_e} \quad (3.7)$$

Mais plusieurs auteurs ont démontré qu'un ajustement parfait de ce modèle, ne peut démontrer a priori l'existence de plusieurs types de sites [30]. La deuxième explication des mauvais résultats obtenus de la linéarisation de la fonction q/C en fonction de q est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que la fraction des sites occupés augmente. Dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide. La troisième explication est la compétitivité entre deux espèces. La modification de l'isotherme de Langmuir donne l'équation :

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + b_i C_i + b_j C_j} \quad (3.8)$$

Cette équation a été généralisée pour une compétition entre q espèces.

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^a b_j C_j} \quad (3.9)$$

Selon cette formule, la capacité de saturation q_m est indépendante de la compétitivité (les différentes espèces sont adsorbées par les mêmes sites d'adsorption) et l'isotherme simple de Langmuir peut être utilisée pour l'obtenir. Par contre la constante d'affinité b_i est dépendante de la compétitivité des espèces [30].

3.6 Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques

d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

1. le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection - dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
 - sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.
- Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption[31]

3.6.1 Modèles basés sur la composition des milieux

3.6.1.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible . La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen .

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.10)$$

- q_t : est la quantité de soluté adsorbé au temps t ;
- q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ;
- k_1 : une constante cinétique. Après intégration on obtient l'équation.

Après intégration on obtient l'équation .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3.11)$$

3.6.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant . Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.12)$$

- 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 cinétique.

Après intégration on obtient l'équation.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.13)$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t .

3.6.2 Modèle basé sur la diffusion moléculaire

3.6.2.1 Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (pore diffusion model (PDM)) [30]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$q = k_{int} t^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

Ou :

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$)

t : temps (s)

K_i : coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ($mg.g^{-1}.s^{-1/2}$) de l'espèce considérée .

3.6.2.2 Modèle de la diffusion homogène de surface

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où soit supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée "rampe" le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances : la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle [31].

3.7 Exemples d'application des procédés d'adsorption

L'adsorption est une technique séparative utilisée pour la purification[28] :

- adsorption des métaux lourds présents dans le sol, les eaux souterraines et les rejets industriels ;
- élimination des colorants des effluents de l'industrie de textile ;
- élimination 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 ;
- élimination 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 [20].

Chapitre 4

Matériel et Méthodes

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

4.1 Matériel Végétal

Des noyaux de quatre variétés de dattes :

- Deglet Nour ;
- Deglat Beida ;
- Mech Degalt ;
- GHARS.

On a récolté dans les palmeraies au sud-est algérien et plus exactement à Biskra. Le choix de ces variétés a été motivé par leur disponibilité et leur abondance.

Les noyaux de dattes ont été broyés afin d'obtenir une poudre ;

Pour éliminer les impuretés qui peuvent perturber le phénomène d'adsorption, cette poudre a subi des lavages successifs à l'eau distillée, puis un séchage à 105°.

4.2 Préparation des solutions

Pour notre étude expérimentale, nous avons travaillé avec quatre solutions différentes :

- Une solution comportant des ions métalliques de zinc ;
- Une solution comportant des ions métalliques de cuivre ;
- Une solution comportant des ions métalliques de Nickel
- une solution comportant un mélange de ces trois ions métalliques.

Nous avons préparé des solutions mères des différents métaux étudiés (Cu, Zn, Ni) à des concentrations de $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les différentes concentrations des métaux lourds sont préparées à partir de ces solutions mères.

4.3 Produits

Les produits chimiques utilisés durant toutes nos expériences sont résumés dans le tableau suivants :



FIGURE 4.1 – Poudre de noyaux de deglet Nour après broyage

TABLEAU 4.1 – Produits chimiques utilisés dans nos expériences

Produits	Poids Moléculaire($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Pureté (%)	Marque
$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	170, 48	99	PROLABO
HNO_3	63, 01	65	RIEDEL-DE HAEN
NaOH	40	97	FLUKA
NiCl_2	126, 616	99	PROLABO
ZnCl_2	136, 28	98	PANREAC

4.4 Essai d'adsorption en batch

4.4.1 Influence du pH

Pour observer de près l'influence du pH sur l'adsorption des métaux, nous avons procédé comme suit :

On met 100mL de la solution chargée en métaux dans un erlenmeyer, on y ajoute 0,3g de l'adsorbant. On met le dispositif sous agitation pendant 4h.

Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs comprises entre 1 et 6.

Le pH de solution a été ramené au pH désiré par ajout d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de sodium selon le cas.

A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution.

Les gammes de pH ont été choisies de manière à éviter la précipitation des métaux dans la solution.

Les produits de solubilité pour les hydroxydes des différents métaux (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) sont donnés ci-dessous :

- $K_S(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ à } T = 25^\circ\text{C}$.
- $K_S(\text{Zn}(\text{OH})_2) := 4,5 \cdot 10^{-17} \text{ à } T = 25^\circ\text{C}$.
- $K_S(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ à } T = 25^\circ\text{C}$.

TABLEAU 4.2 – Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH

pH initial	1-6
Granulométrie des adsorbants	$200\mu m - 350\mu m$
Masse de l'adsorbant	0,3g
Concentration initiale en métaux	$2mmol.L^{-1}$
Volume de la solution	100ml
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	$300tr.min^{-1}$
Durée de l'agitation	4h

4.4.2 Influence du temps de contact (cinétique)

L'étude cinétique de l'adsorption des métaux par les différents adsorbants consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} en fonction du temps. Le tableau 4.3 donne les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

TABLEAU 4.3 – Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

pH initial	5
Granulométrie des adsorbants	$200\mu m - 350\mu m$
Masse de l'adsorbant	3g
Concentration initiale en métal	$2mmol.L^{-1}$
Volume de la solution	1L
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	$300tr.min^{-1}$
Durée de l'agitation	24h

4.4.3 Influence de la concentration initiale en métaux

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents, il est important de déterminer le comportement de l'adsorbant en fonction de la concentration initial en métaux. Le tableau 4.4 nous donne les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de C_0

TABLEAU 4.4 – Paramètres opératoires de l'influence de C_0

pH initial	5
Granulométrie des adsorbants	$200\mu m - 350\mu m$
Masse de l'adsorbant	3g
Concentration initiale en métal	Comprises entre 0,01et $10mmol.L^{-1}$
Volume de la solution	1L
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	$300tr.min^{-1}$
Durée de l'agitation	24h

4.5 Matériel utilisée

Le matériel utilisé pour nos différentes expériences est mentionné dans le tableau 4.5/

TABLEAU 4.5 – Appareils utilisés durant nos expériences.

Appareillages	Références
Agitateurs magnétiques	GEPRUFTE SICHERHEIT
Etuve	FIRLABO
Micros-pipettes	TOMOS
pH mètre	HANNA pH 210
SAA	PERKIN ELMER SA
Balance	SARTORIUS BP 221S, précision= $10^{-4}g$

4.6 Méthode d'analyse utilisée

La méthodes d'analyse utilisée dans le cadre de cette études est "La Spectroscopie d'Adsorption Atomique à flamme (SAA)".

Principe

La spectrométrie d'adsorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde λ . Ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques [33].

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 [33] :

$$A = \varepsilon.l.C \quad (4.1)$$

- $A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$: 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 ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) ;
- l : longueur de la flamme traversée (cm).

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. Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant pour les trois éléments dosés (Cu, Zn et Ni) un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ $2500^{\circ}C$.

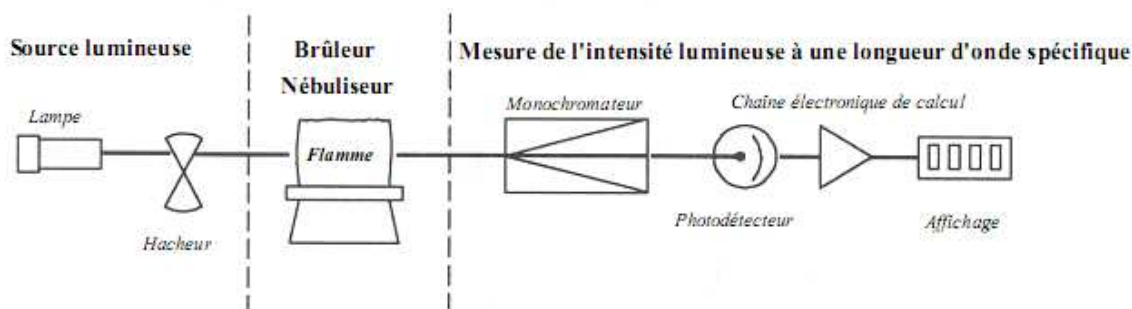


FIGURE 4.2 – Schéma de base d'un spectromètre d'adsorption atomique

La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuleur 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 .

Un étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère des sels suivants : $CuCl_2$, $ZnCl_2$ et $NiCl_2$.

Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée. Le tableau 4.6 nous donne les limites de détection des éléments métalliques utilisés.

TABLEAU 4.6 – Les limites de détection des éléments Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}

Elément	Gamme de dosage ($mg.L^{-1}$)	longueur d'onde (cm^{-1})
Cu^{2+}	5,8-300	249,2
Zn^{2+}	0,018-1	213,9
Ni^{2+}	4,2-200	323,3

Chapitre 5

Résultats et discussion

5.1 Introduction

Notre travail consiste à observer le comportement des quatre 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 métaux ;
- l'influence du temps de contact

5.2 Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption

5.2.1 Influence du pH sur la capacité d'adsorption

Le pH initial de la solution est un paramètre qui joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption et peut être à l'origine du type de mécanisme mis en jeu.

le suivi de la variation du pH de la solution dans le temps donnera un aperçu de ce mécanisme au cours de l'adsorption des trois métaux en utilisant les noyaux de quatre variétés de datte comme adsorbant .la figure 5-1 montre l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions métalliques dans une solution contenant un mélange de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} pour nos adsorbants.

Les résultats de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des métaux (Cu), (Zn), (Ni) pris séparément sur les quatre adsorbants sont présentés sur la figure 5-2 .

Nous constatons d'après ces figures que l'adsorption des ions métallique étudiés sur les noyaux de dattes entraine une augmentation progressive du pH de la solution au fur et a mesure que l'adsorption progresse jusqu'a un pH optimal autour de 5 pour les ions métalliques.

Nous remarquons aussi que l'efficacité des adsorbants est très faible pour le Ni^{2+} , contrairement au Cu^{2+} et au Zn^{2+} . Ceci nous laisse penser que les adsorbants à plus d'affinité pour le Cu^{2+} que pour le Zn^{2+} et le Ni^{2+} .

Pour les quatre adsorbants utilisés, la capacité d'adsorption dans la solution contenant un mélange d'ions métalliques suit l'ordre $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Le cuivre reste l'élément le mieux adsorbé par rapport au zinc et au nickel.

Quant au pH optimal de l'adsorption, il est lié aussi à la solubilité des ions métalliques. Nous voyons, par exemple que la capacité d'adsorption optimale pour l'adsorbant GHARS dans la solution contenant un mélange de trois ions métalliques est de l'ordre de $8,123 \text{ mg.g}^{-1}$, $6,543 \text{ mg.g}^{-1}$ et $5,123 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour le cuivre, zinc et nickel.

Par ailleurs, nous constatons que la capacité d'adsorption des trois ions métalliques est plus importante pour Deglet Nour et Mech Deglat. Par contre, elle est moins importante pour Deglat Beida .

Cette différence dans la capacité d'adsorption du métal peut être due aux propriétés des ions métalliques (par exemple taille, poids atomique, potentiel de réduction) et à des propriétés de l'adsorbant (par exemple structure de l'adsorbant, nature des groupements fonctionnels).

D'autre part, nous notons que la capacité d'adsorption des métaux Cu, Zn et Ni est plus grande étant seule que dans un mélange d'ions comme le montre les Tableaux 5-1 et 5-2 . Ce qui explique que dans un effluent industriel, qui contient une variété d'ions métalliques, la compétition entre ces ions détermine leur capacité à s'adsorber sur la surface des adsorbants.

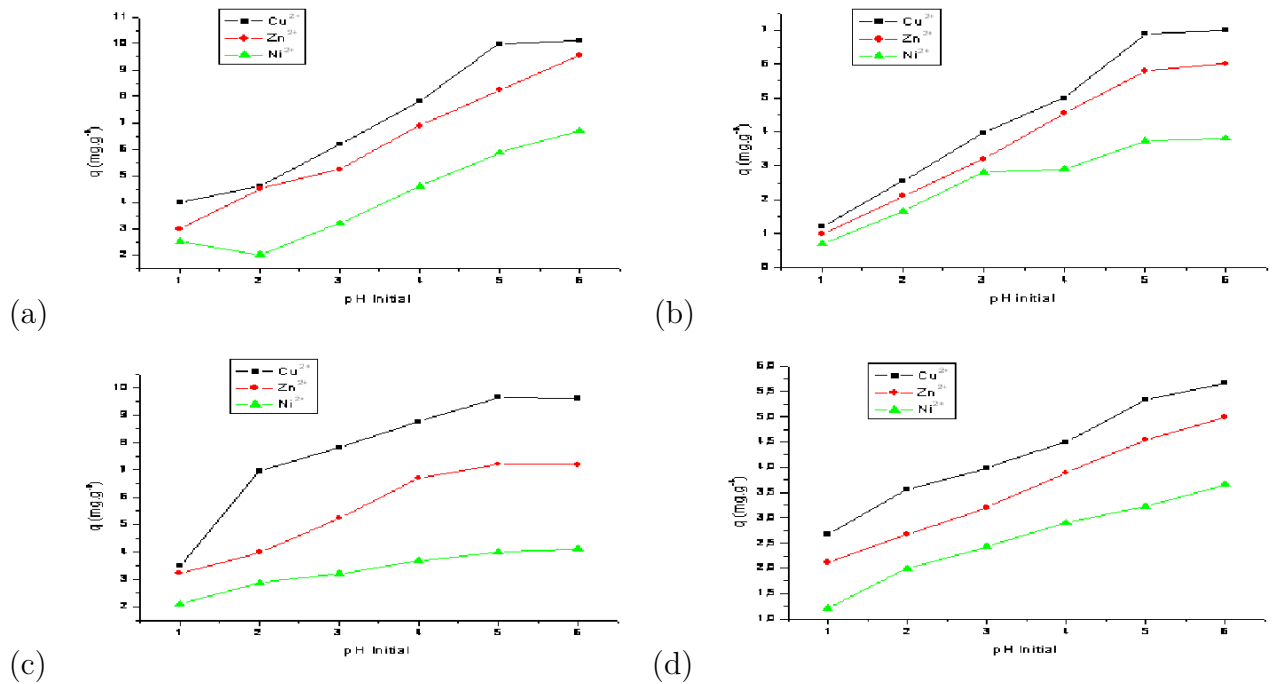


FIGURE 5.1 – Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial des trois ions métalliques en solution mélange pour les quatre adsorbants ((a):Deglet Nour, (b):Ghars, (c):Mech Deglat, (d):Deglat Beida) .

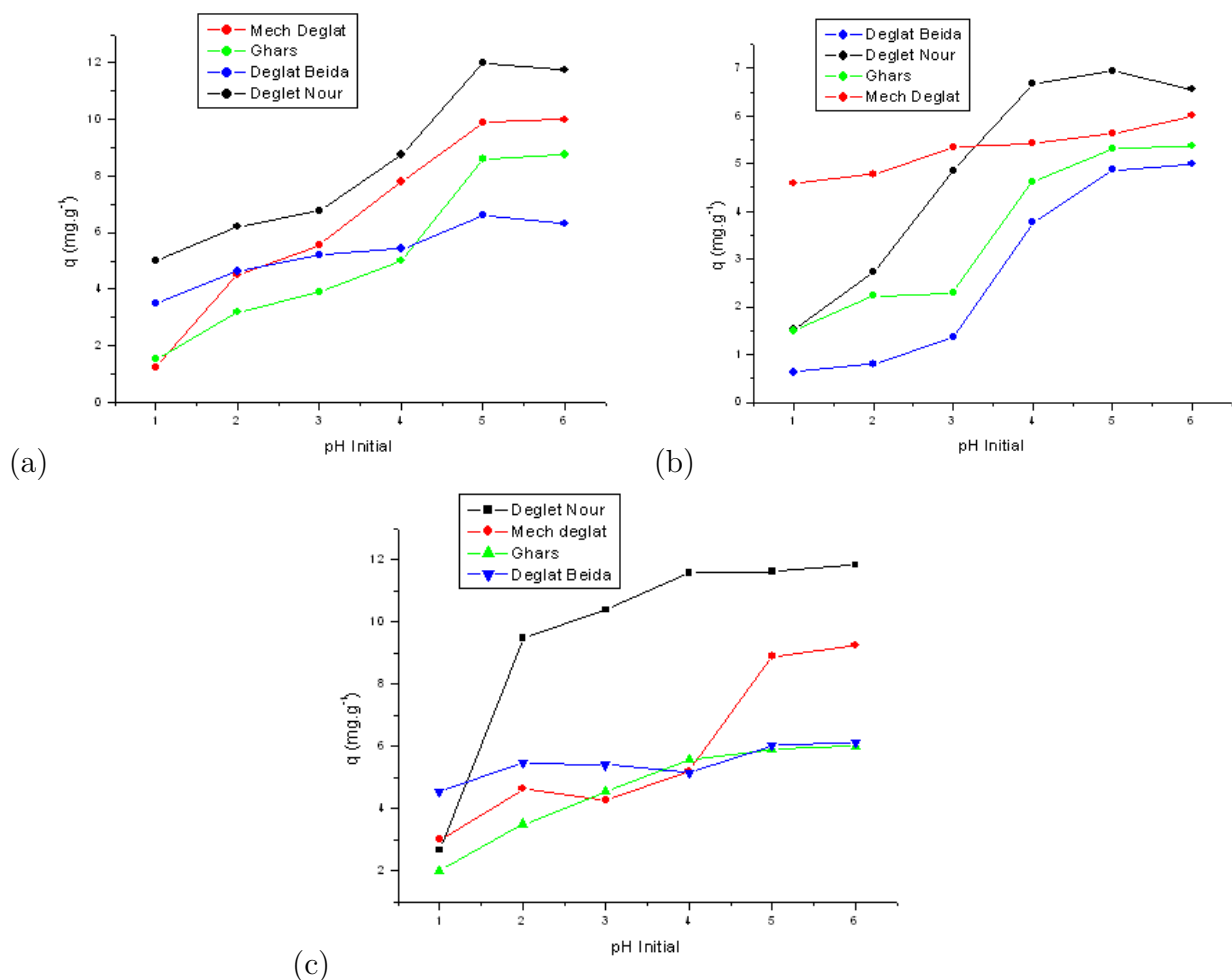


FIGURE 5.2 – Variation de la capacité d’adsorption en fonction du pH initial des trois métaux pour les quatre adsorbants.((a): Cu, (b): Zn, (c): Ni)

Les capacités maximales expérimentales d’adsorption des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} sur les noyaux de dattes sont résumées dans les tableaux 5.1 respectivement pour la solution mélange

TABLEAU 5.1 – Valeurs des capacités d’adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants en solution mélange.

Adsorbants	Mélange d’ion métallique $q_m(\text{mg.g}^{-1})$		
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
Deglet Nour	11,126	9,523	6,123
Mech Deglat	9,567	7,234	4,567
Ghars	6,761	6,123	4,123
Deglat Beida	5,975	5,257	3,509

Ces résultats montrent que le pH est un facteur essentiel à prendre en considération dans les mécanismes de fixation des métaux. La dépendance de la capacité d’adsorption en fonction du 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.

Le pH intervient sur l'état d'ionisation de l'adsorbant et donc sur le nombre de groupes fonctionnels disponibles pour la fixation des ions métalliques. En effet ces groupes peuvent se trouver sous forme protonée, déprotonée, ou neutre selon le pH de la solution.

En diminuant le pH, les groupements carboxyliques se protonent progressivement, devenant moins accessibles aux ions métalliques chargés positivement. Avec l'augmentation du pH, les groupements carboxyliques des adsorbants libèrent les ions H^+ favorisant ainsi la fixation des ions métalliques chargés négativement ce qui entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption sur la surface des adsorbants.

L'effet du pH peut s'expliquer par rapport à la concurrence entre les ions H_3O^+ et les ions métalliques. A 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^+ diminue 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.

Les figures 5.3 et 5.4) nous donnent la variation du pH final ou pH d'équilibre de l'adsorbants en fonction du pH initial pour les quatre adsorbants . Nous remarquons que les adsorbants se comportent de la même manière avec le métal seul ou en mélange ; le pH final augmente 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 les figures 5.3 et 5.4, nous constatons que la quantité des protons H^+ échangée avec les adsorbants est plus importante pour des pH faible 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.

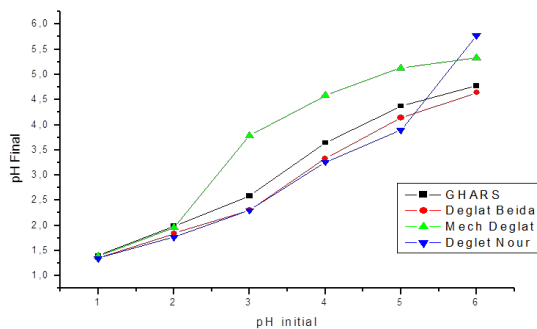
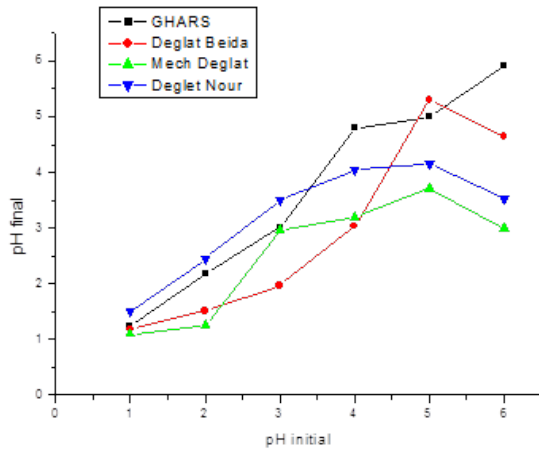
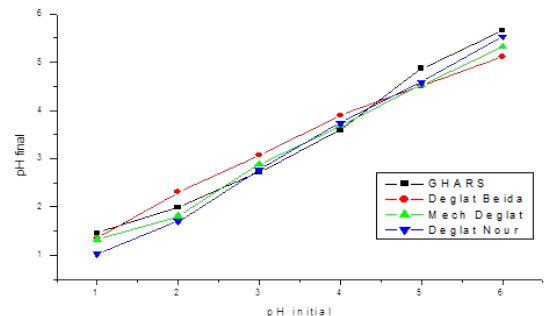


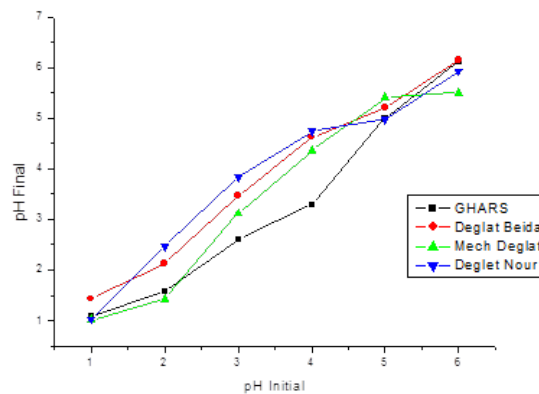
FIGURE 5.3 – Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution mélange pour chaque adsorbants.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.4 – Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution des ions métalliques pour les quatre adsorbants.((a):Cu, (b):Zn, (c):Ni)

5.2.2 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.

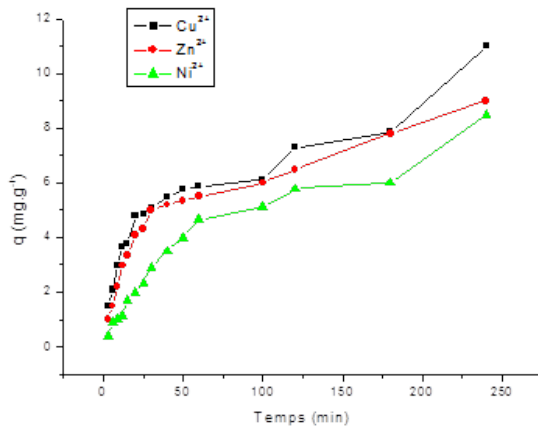
Nous avons suivi aussi l'évolution de pH du milieu réactionnel au cours du temps car il peut varier d'une manière significative, modifiant ainsi le comportement entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Les figures 5-5 et 5-6 montrent l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps à pH initial égal à 5 pour les ions seuls et en mélange respectivement et cela pour les quatre adsorbants.

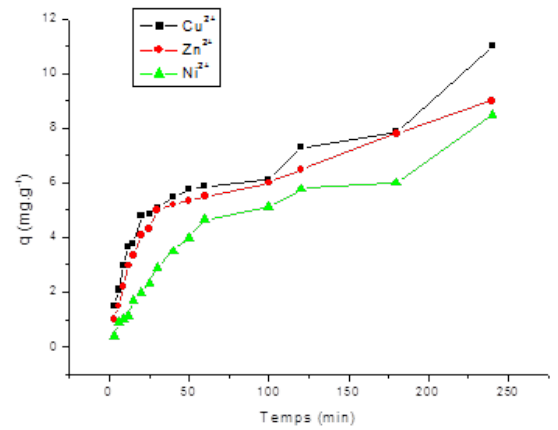
A mesure que le temps de contact augmente, les capacités d'adsorption augmentent jusqu'à atteindre un pallier qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant. Ces variations de la capacité d'adsorption peuvent être dues au fait qu'au commencement, tous les sites d'échange de l'adsorbant sont vides et la concentration des ions métalliques est grande. Et puis, cette variation diminue jusqu'à ce que la concentration résiduelle devienne relativement constante.

Pour deglet Nour, nous avons observé que 155 min de contact est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les trois métaux à pH initial égal à 5 (figure 5-5).

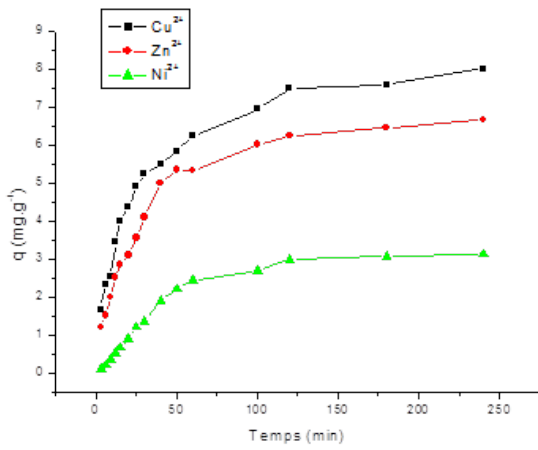
Pour l'adsorbant Mech Deglat, le temps d'équilibre est autour de 200min, par contre pour l'adsorbant Ghars et Deglat Beida, il a fallu plus de 200 min .



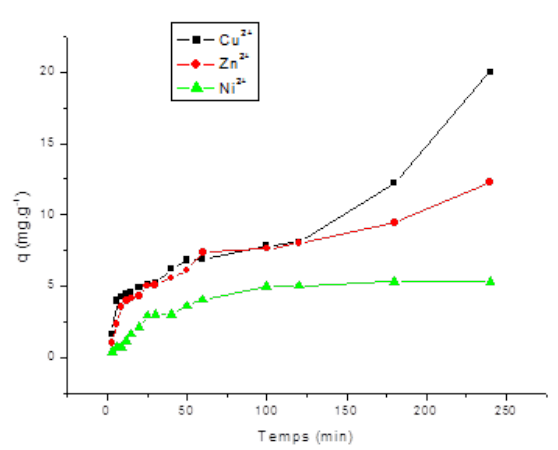
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 5.5 – Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à pH=5 pour les quatre adsorbants ((a):Ghars, (b):Mech deglat,(c):Deglat Beida , (d):Deglet Nour).

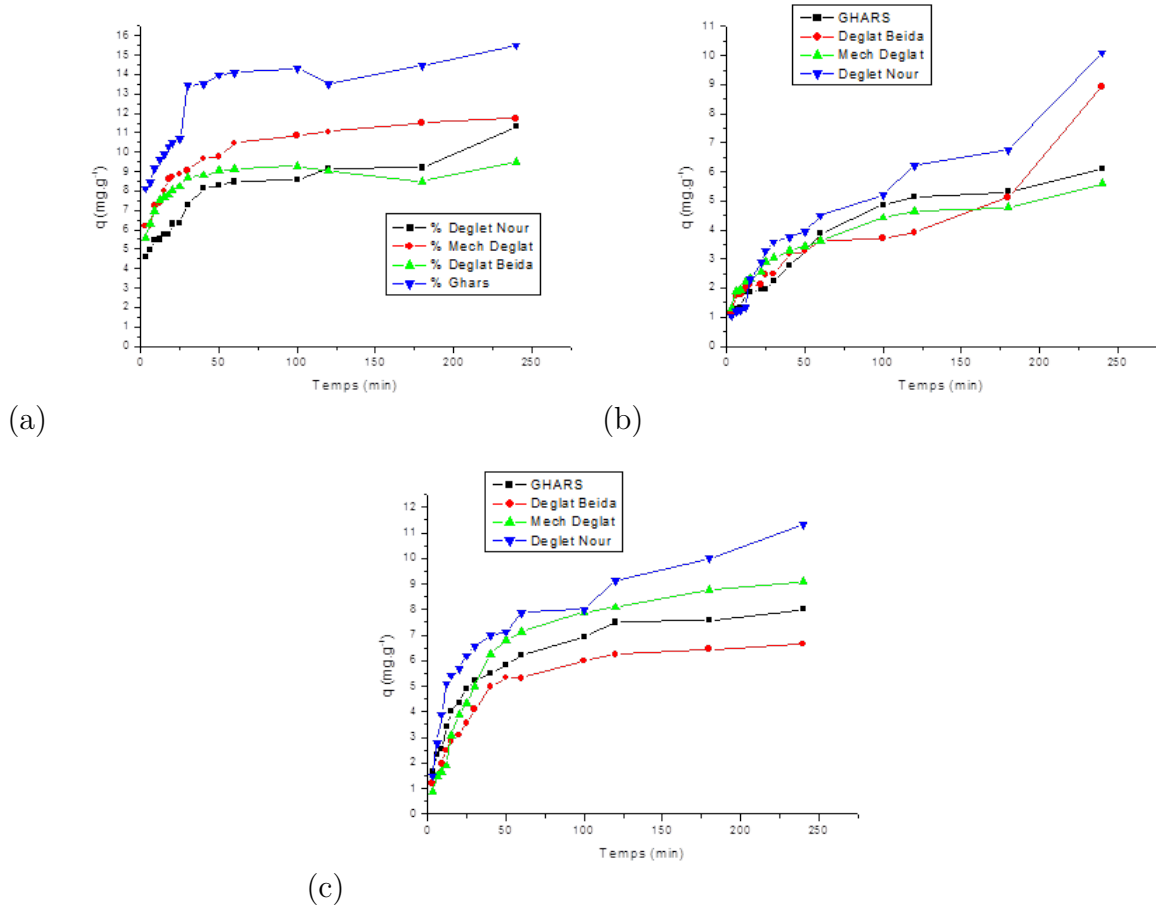


FIGURE 5.6 – Evolution de la capacité d’adsorption des trois ions métalliques en fonction du temps à pH=5.((a):Cu, (b):Zn, (c):Ni)

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 les figures 5.6 et 5.7.

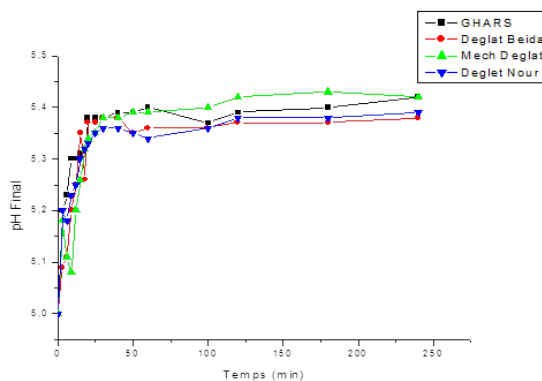


FIGURE 5.7 – Variation du pH final en fonction du temps pour la solution mélange des quatre adsorbants à pH=5.

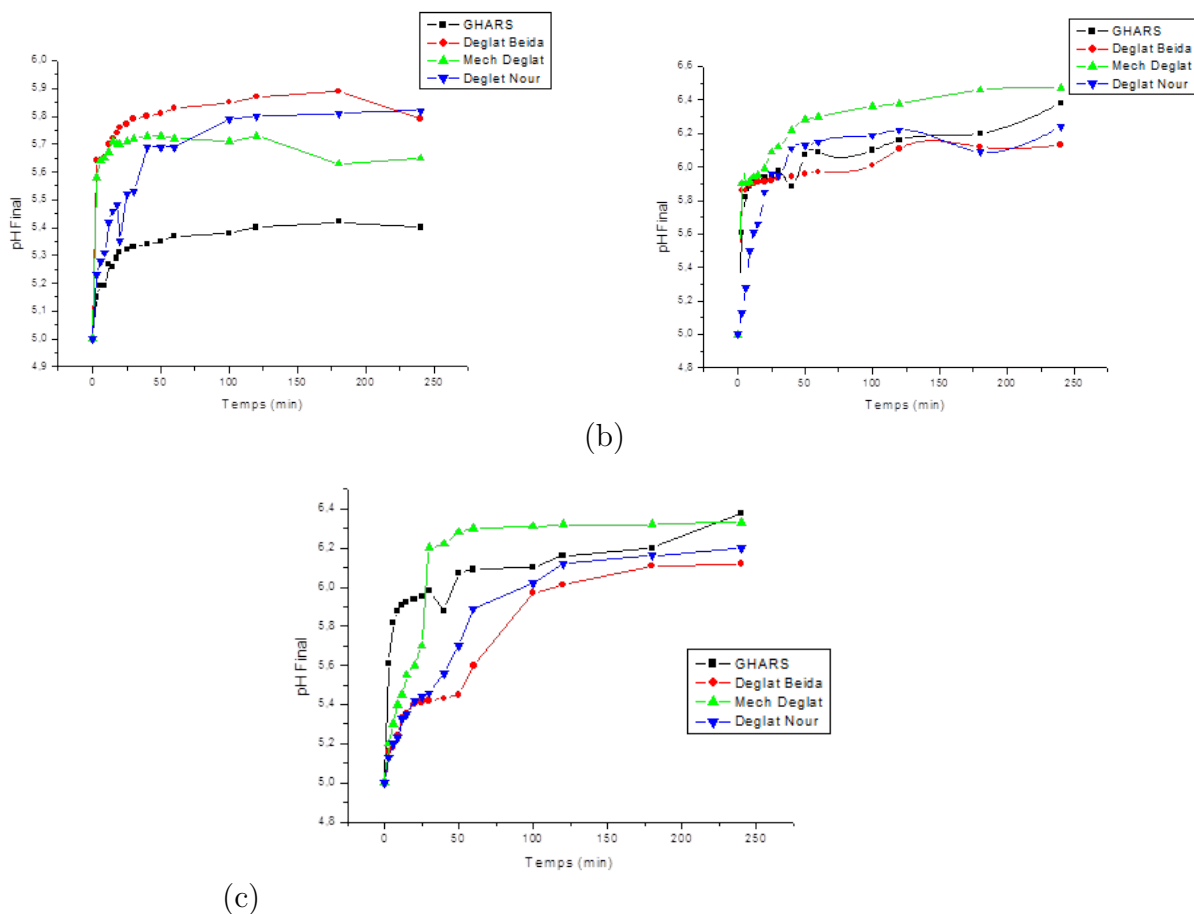


FIGURE 5.8 – Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants à pH=5. ((a): Cu, (b): Zn, (c): Ni)

Les tableaux 5.3 et 5.4 nous donnent les Valeurs des capacités d’adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques pris seul pour les quatre adsorbants et Valeurs des capacités d’adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques en solution mélange pour les quatre adsorbants respectivement.

TABLEAU 5.2 – Valeurs des capacités d’adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques pris seul pour les quatre adsorbants .

Adsorbants	Solution de Cu^{2+}	Solution de Zn^{2+}	Solution de Ni^{2+}
	seul $q_m(\text{mg.g}^{-1})$	seul $q_m(\text{mg.g}^{-1})$	seul $q_m(\text{mg.g}^{-1})$
Deglet Nour	20,231	14,098	11,012
Mech Deglat	13,098	10,212	9,543
Ghars	11,989	8,542	7,341
Deglat Beida	9,671	6,871	5,812

TABLEAU 5.3 – Valeurs des capacités d’adsorption maximales à pH=5 des trois ions métalliques en solution mélange pour les quatres adsorbants .

Adsorbants	Mélange d’ion métallique $q_m(\text{mg.g}^{-1})$		
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
Deglet Nour	19,678	15,546	5,098
Mech Deglat	12,342	8,987	7,876
Ghars	11,543	8,123	6,879
Deglat Beida	8,981	6,987	3,543

5.2.3 Effet de la concentration initiale du 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’adsorbants en fonction de la concentration initiale des ions métalliques. Pour atteindre les valeurs maximales de 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 des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} allant de 0,01 jusqu’à 10mmol.L^{-1} a été utilisée.

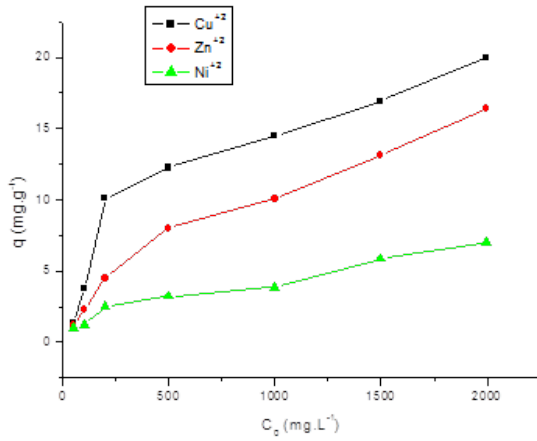
La Figure 5-9 montre l’effet de la concentration initiale sur la capacité d’adsorption d’un mélange d’ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} pour les quatre adsorbants à pH égal à 5.

La figure 5-10 montre l’effet de la concentration initiale du Cu , Zn et Ni respectivement sur la capacité d’adsorption des ions Cu , Zn , Ni seul pour les quatre adsorbants à pH égal à 5.

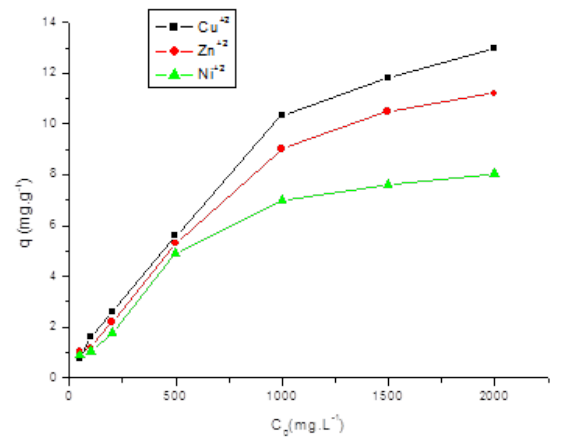
Il convient de noter que durant tout le processus de l’adsorption, en se référant aux valeurs des constantes de solubilité des hydroxydes métalliques et au pH du milieu, il n’y a pas eu de précipitation et ce lors de toutes nos expériences.

Nous constatons que la capacité d’élimination des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} par les quatre adsorbants, augmente avec l’accroissement de la concentration initiale jusqu’à une certaine valeur au-delà de laquelle, la fixation des ions reste approximativement constante; cela s’explique par la saturation des sites actifs.

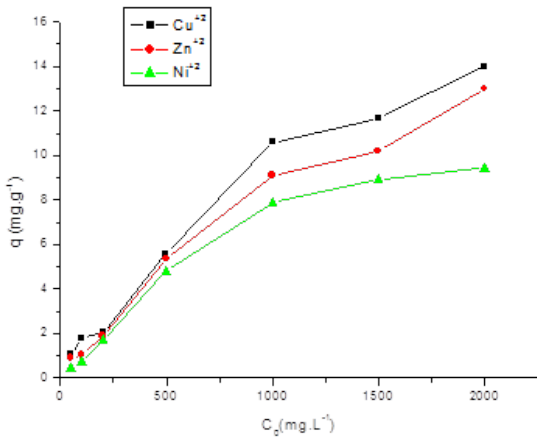
Nous constatons également que la plus grande capacité d’adsorption est obtenue avec les ions Cu^{2+} . La plus faible capacité est obtenue avec les ions Ni^{2+} . Nous observons, par ailleurs, que l’adsorbant "deglet Nour" dispose d’une capacité d’adsorption plus élevée que celles des autres adsorbants.



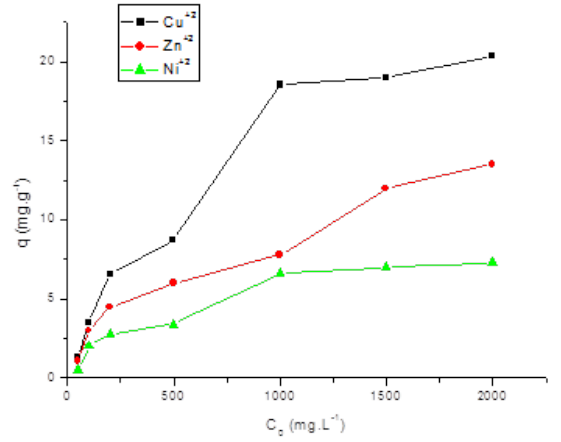
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 5.9 – Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange pour les quatre adsorbants ((a): Deglet Nour, (b): Mech Deglat, (c):Ghars, (d):Deglat Bieda).

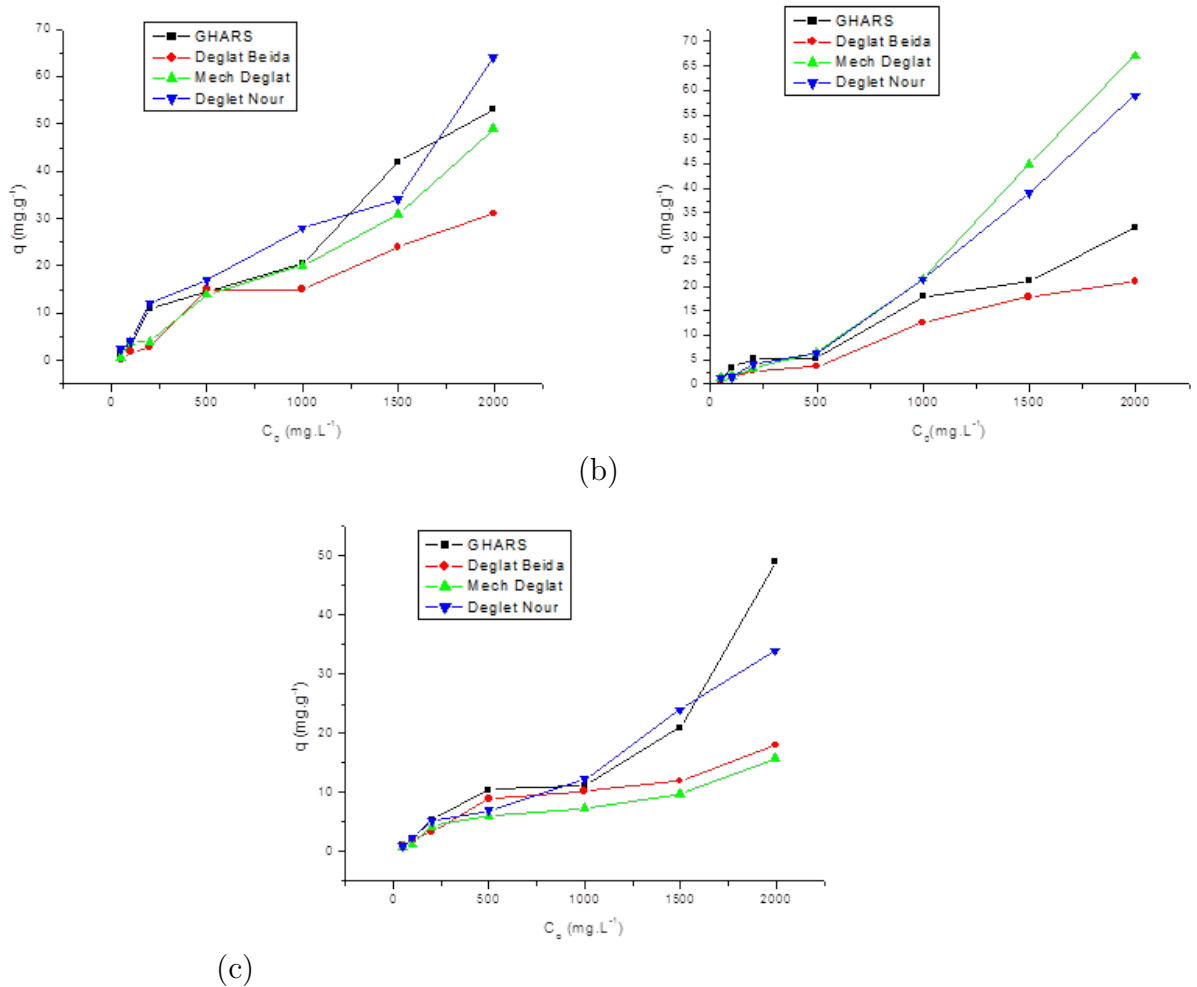


FIGURE 5.10 – Evolution de la capacité d’adsorption en fonction de la concentration initiale des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants. ((a):Cu, (b):Zn, (c):Ni)

5.3 Modélisation de la cinétique et de l’isotherme d’adsorption

5.3.1 Cinétique d’adsorption

Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour tester les données expérimentales. A cet égard, nous avons examiné et appliqué les modèles cités ci-après sur nos résultats obtenus.

- Pseudo premier ordre;
- Pseudo second ordre.

5.3.1.1 Cinétique pseudo premier ordre

Elle obéit a l’équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (5.1)$$

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 :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5.2)$$

Le modèle de pseudo premier ordre de Lagergren est :

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad (5.3)$$

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe $-\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right)$ en fonction du temps t pour chaque adsorbant et à pH=5.

Système constitué d'un mélange d'ion métallique

les figures 5.11, 5.12, 5.13 et 5.14 représente l'évolution de la fonction $-\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right)$ en fonction du temps de sorption pour une solution contenant un mélange d'ions métalliques

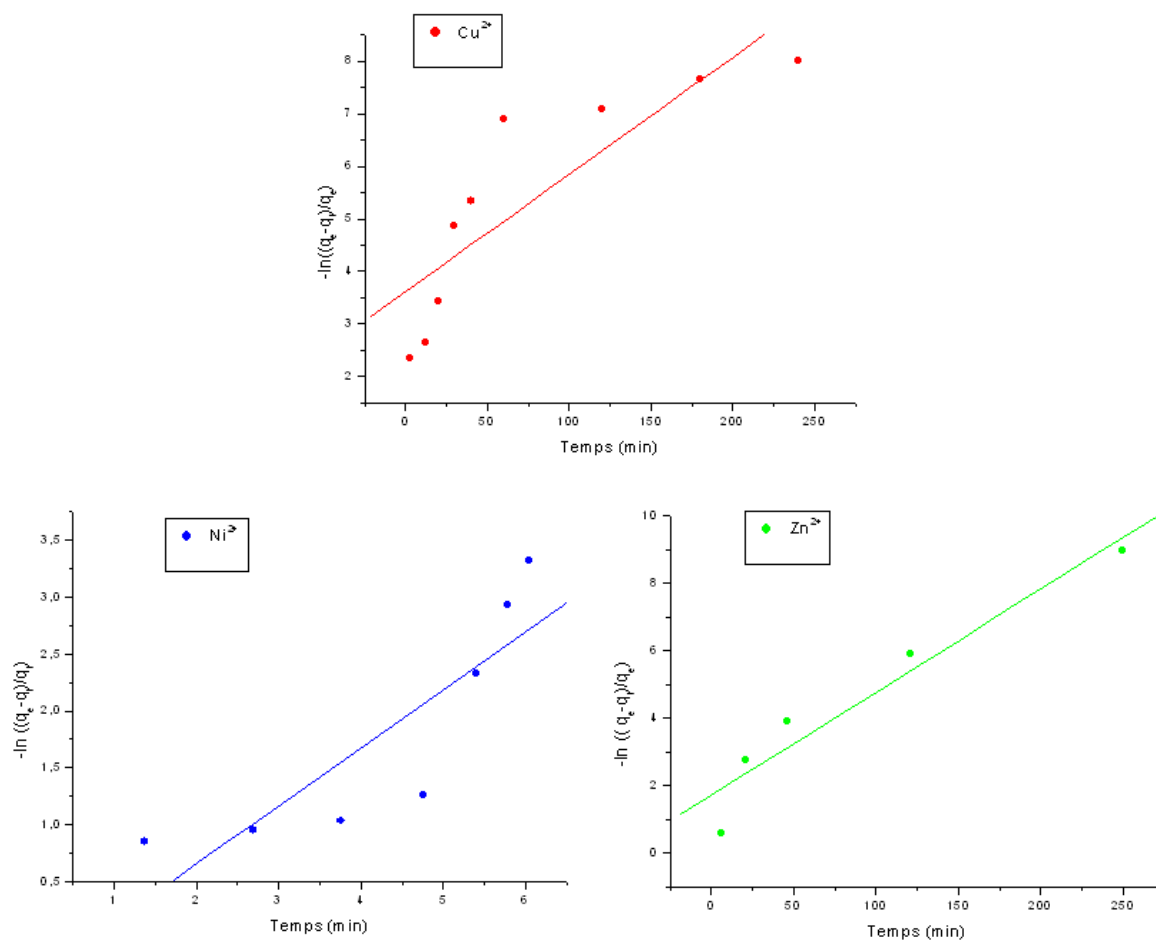


FIGURE 5.11 – Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Deglet Nour).

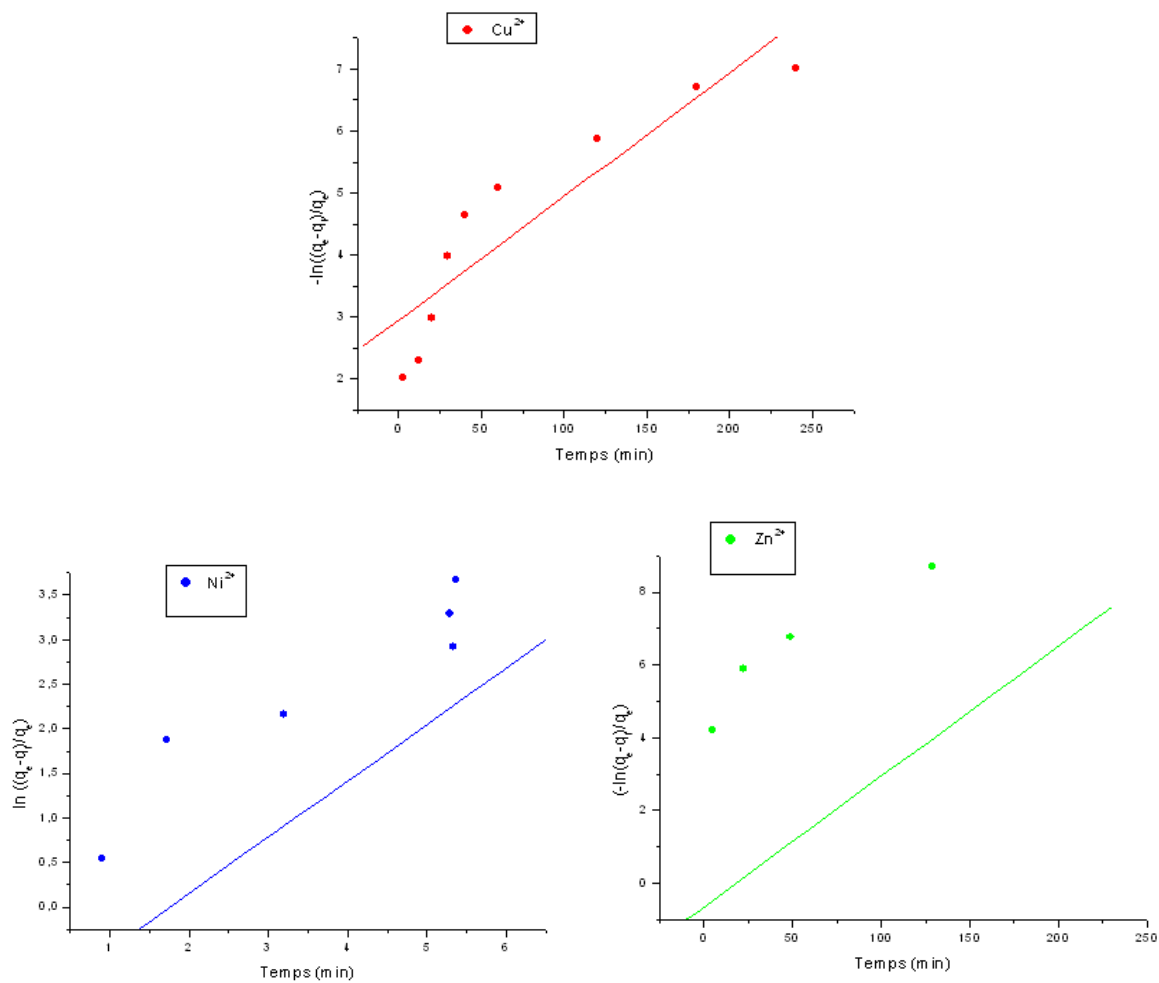


FIGURE 5.12 – Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Mech Deglat).

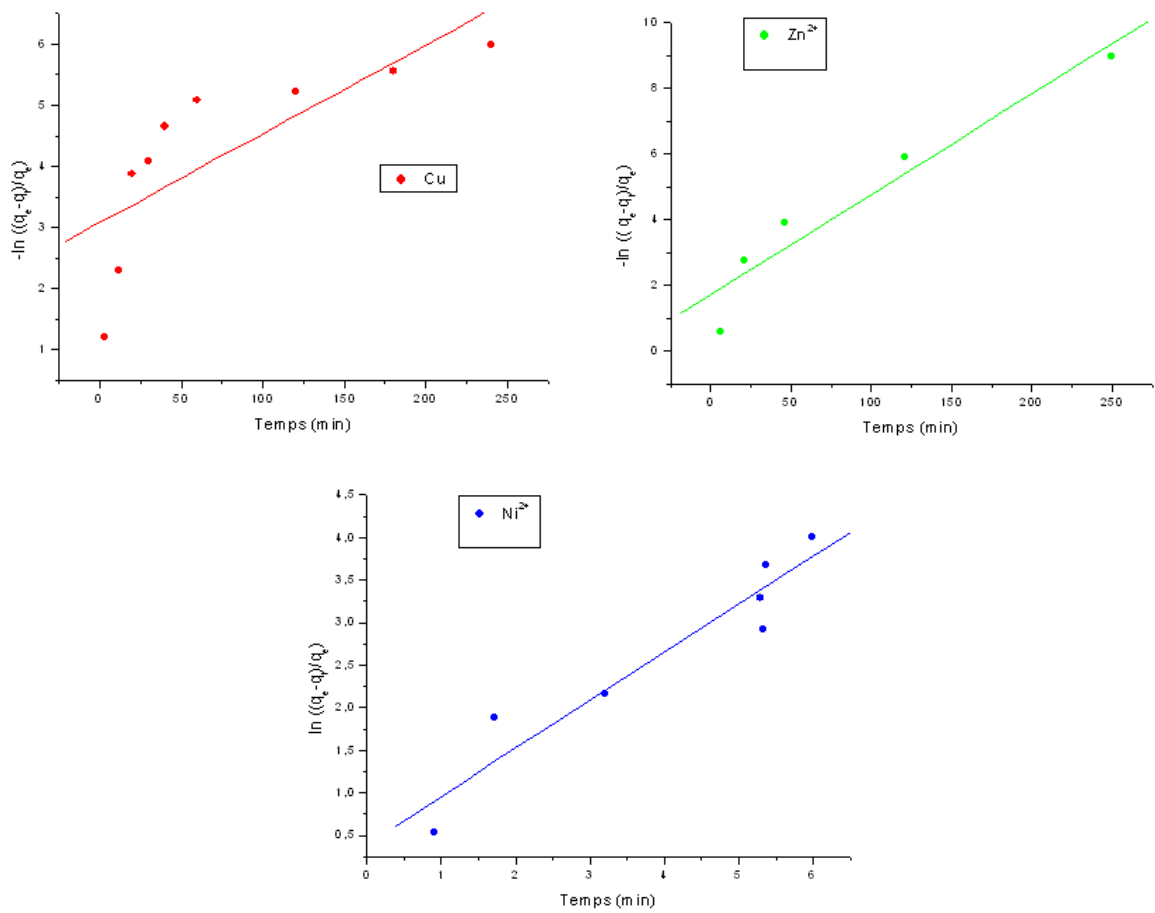


FIGURE 5.13 – Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Ghars).

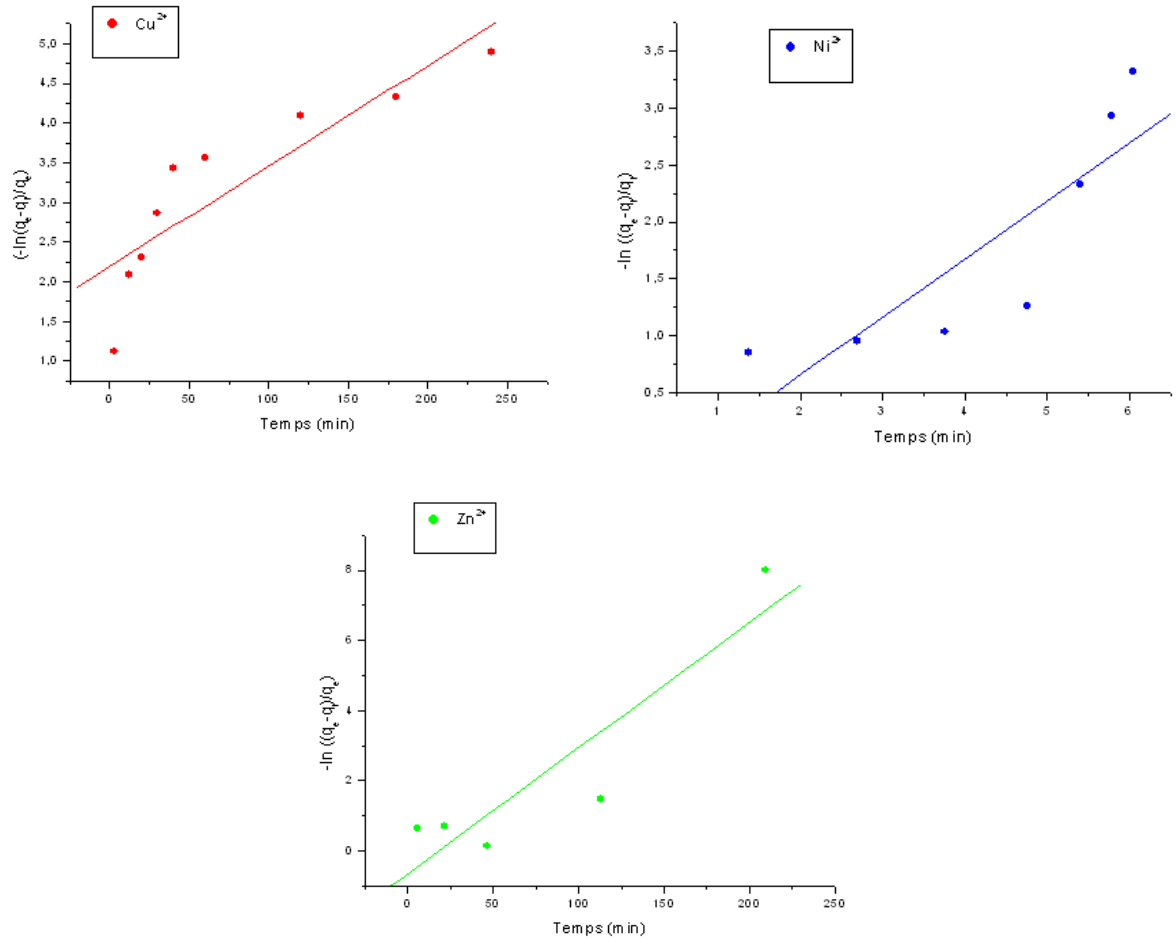


FIGURE 5.14 – Cinétique pseudo premier ordre relative à l’adsorption des trois ions métalliques à pH 5 (Deglat Beida)

5.3.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L’équation de la cinétique de pseudo-second ordre obeit à la relation suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \tag{5.4}$$

- q_t : est la quantité de soluté adsorbé au temps t ($mg.g^{-1}$);
- q_{e2} : la quantité de soluté adsorbé à l’équilibre ($mg.g^{-1}$);
- k_2 : une constante cinétique.

Après intégration on obtient l’équation.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5.5}$$

La recherche de l’ordre de la cinétique d’adsorption consiste à tracer la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ pour chaque adsorbant à différent pH.

Les figures 5-15 et 5.16 représentent l’évolution de la fonction t/q_t en fonction du temps d’ adsorption respectivement pour une solution contenant un seul ions métalliques (Cu,Zn ou Ni) et une solution contenant un mélange de ces ions métalliques.

Système constitué d'un mélange d'ion métallique

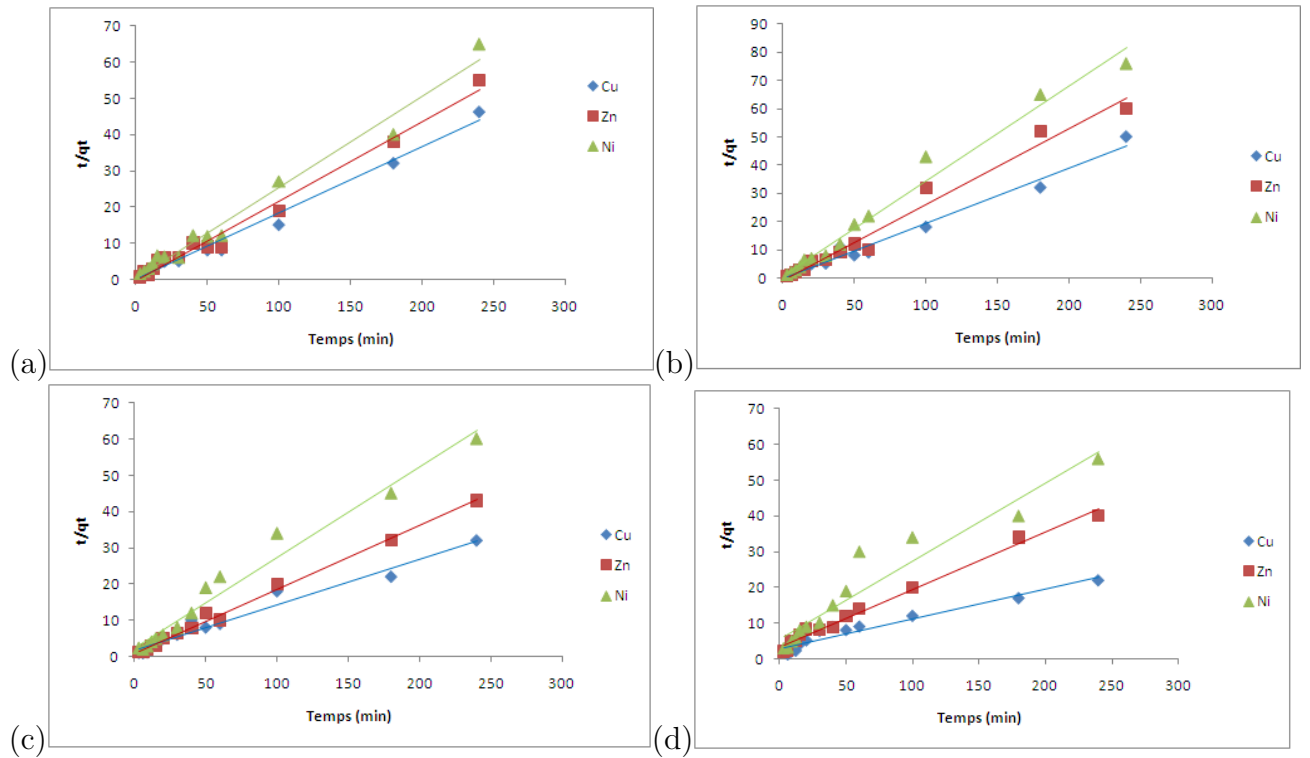


FIGURE 5.15 – Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques pour les quatre adsorbants à pH=5.((a):Deglet Nour, (b): Mech Deglat, (c): Ghars, (d): Deglat Beida)

Système constitué d'un seul ion métallique

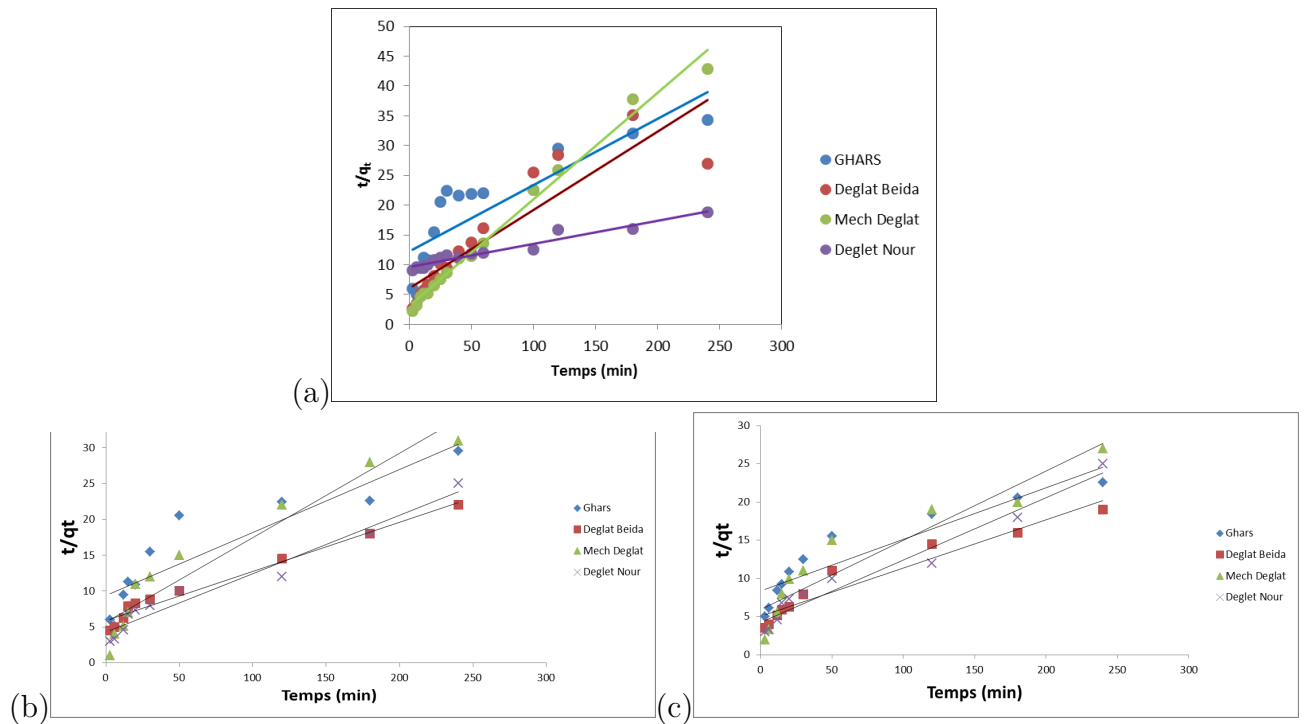


FIGURE 5.16 – Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions trois ions métallique pris seul à pH=5.((a): Cu, (b): Zn, (c): Ni)

Les paramètres de réaction pseudo premier ordre et de pseudo second ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont regroupés dans les tableaux pour la solution contenant un mélange d'ions métallique et les ions seuls respectivement à pH 5

TABLEAU 5.4 – Cinétique pseudo premier et second ordre pour les trois ions métalliques en solution mélange à pH=5

			Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Deglet Nour	Pseudo 1 ^{er} ordre	R ²	0,994	0,977	0,830
		q _e	12,872	11,351	3,543
		K ₁	0,008	0,009	0,012
	Pseudo 2 ^{eme} ordre	R ²	0,954	0,879	0,912
		q _{e2}	18,512	9,560	6,762
		K ₂	0,002	0,005	0,007
Mech Deglat	Pseudo 1 ^{er} ordre	R ²	0,821	0,954	0,877
		q _e	9,897	6,786	5,320
		K ₁	0,003	0,006	0,008
	Pseudo 2 ^{eme} ordre	R ²	0,981	0,879	0,911
		q _{e2}	11,092	8,781	6,781
		K ₂	0,005	0,008	0,011
Ghars	Pseudo 1 ^{er} ordre	R ²	0,897	0,781	0,945
		q _e	9,876	6,712	5,890
		K ₁	0,001	0,004	0,005
	Pseudo 2 ^{eme} ordre	R ²	0,974	0,854	0,846
		q _{e2}	11,067	8,342	7,023
		K ₂	0,003	0,009	0,012
Deglat Beida	Pseudo 1 ^{er} ordre	R ²	0,889	0,782	0,653
		q _e	7,983	5,871	2,230
		K ₁	0,001	0,004	0,008
	Pseudo 2 ^{eme} ordre	R ²	0,992	0,959	0,990
		q _{e2}	9,012	7,211	3,310
		K ₂	0,003	0,006	0,009

TABLEAU 5.5 – Cinétique second ordre pour les trois ions métalliques pris seul pH=5

		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Deglet Nour	R ²	0,941	0,898	0,992
	q _{e2}	15,312	11,670	9,762
	K ₂	0,005	0,009	0,012
Mech Deglat	R ²	0,898	0,880	0,934
	q _{e2}	13,092	8,781	6,781
	K ₂	0,002	0,007	0,013
Ghars	R ²	0,874	0,889	0,866
	q _{e2}	11,679	8,322	7,003
	K ₂	0,009	0,010	0,014
Deglat Beida	R ²	0,892	0,901	0,981
	q _{e2}	10,012	6,281	5,310
	K ₂	0,001	0,004	0,007

D'après ces linéarisations, le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux,

Les modèles du premier et du second ordre supposent que l'adsorption est proportionnelle au nombre du site inoccupé sur la surface de l'adsorbant. Une augmentation des constantes de vitesses avec la diminution des dimensions des particules à été fréquemment observée est attribuée à la surface d'échange importante qu'offrent les particules des différentes variétés de noyaux de dattes.

5.3.2 Isothermes d'adsorption

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption du Cuivre, Zinc et Nickel sur les adsorbants considérés, nous avons appliqué les deux modèles cités dans la partie théorique à savoir, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, qui sont les plus utilisés dans la description de fixation de différents métaux. Les constantes des deux modèles ont été déterminées après la linéarisation de ses deux modèles d'isothermes.

Application du modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé essentiellement sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée. La forme linéaire du modèle de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5.6)$$

Ou

- q_m : capacité maximum d'adsorption (mg.g-1) ;
- b : constante d'équilibre ;
- q_e : quantités de chaque métal adsorbé par gramme d'adsorbant (mg.g-1) à l'équilibre

Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir de la solution mélange pour chaque adsorbants est donnée sur les figures 5.17, 5.18, 5.19 et 5.20 respectivement.

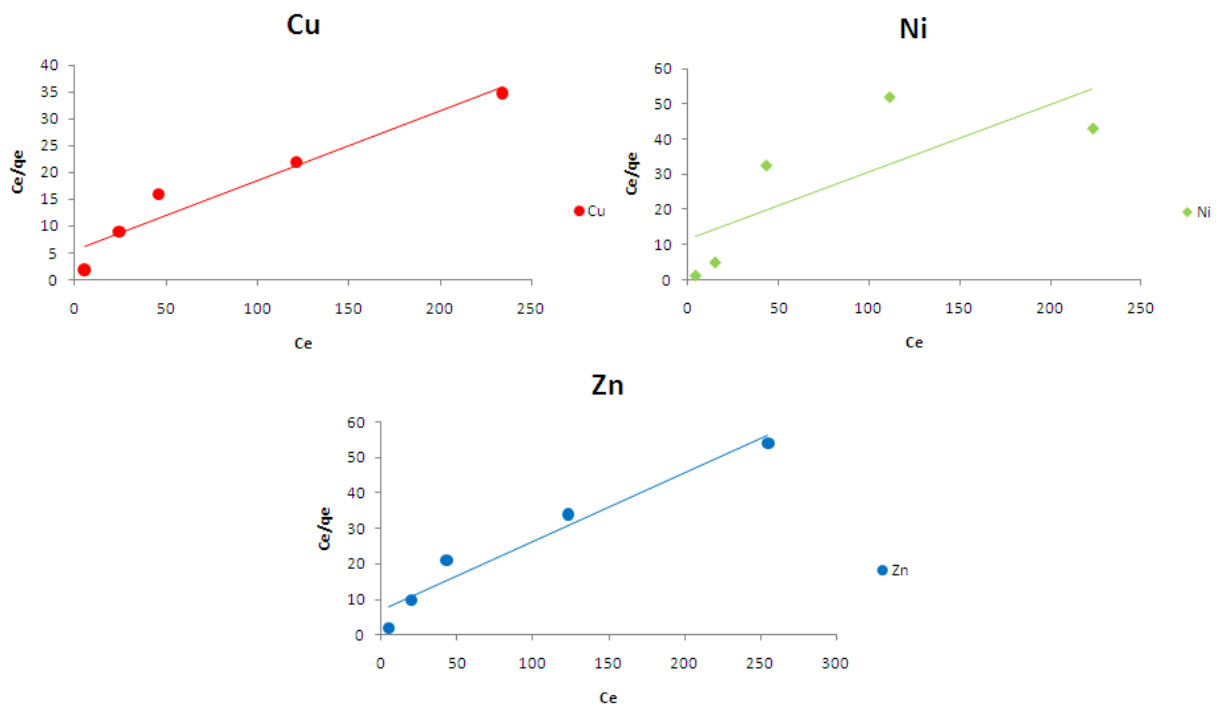


FIGURE 5.17 – Isotherme d’adsorption de langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Deglet Noir

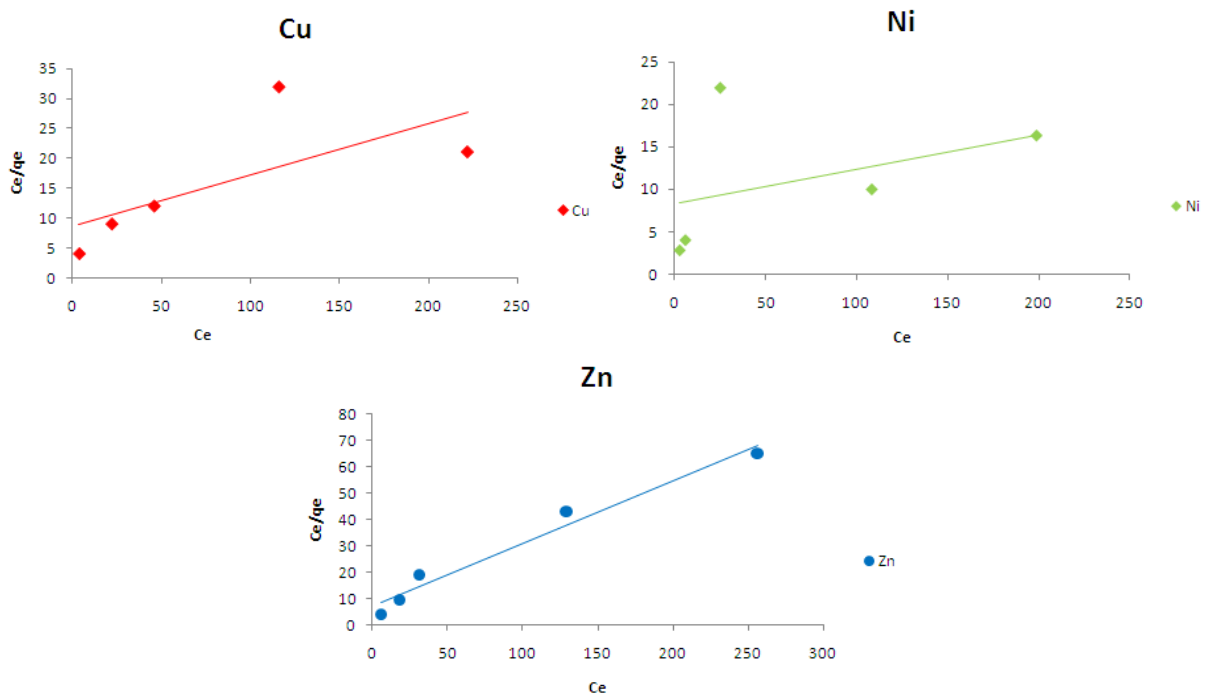


FIGURE 5.18 – Isotherme d’adsorption de Langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Mech deglat.

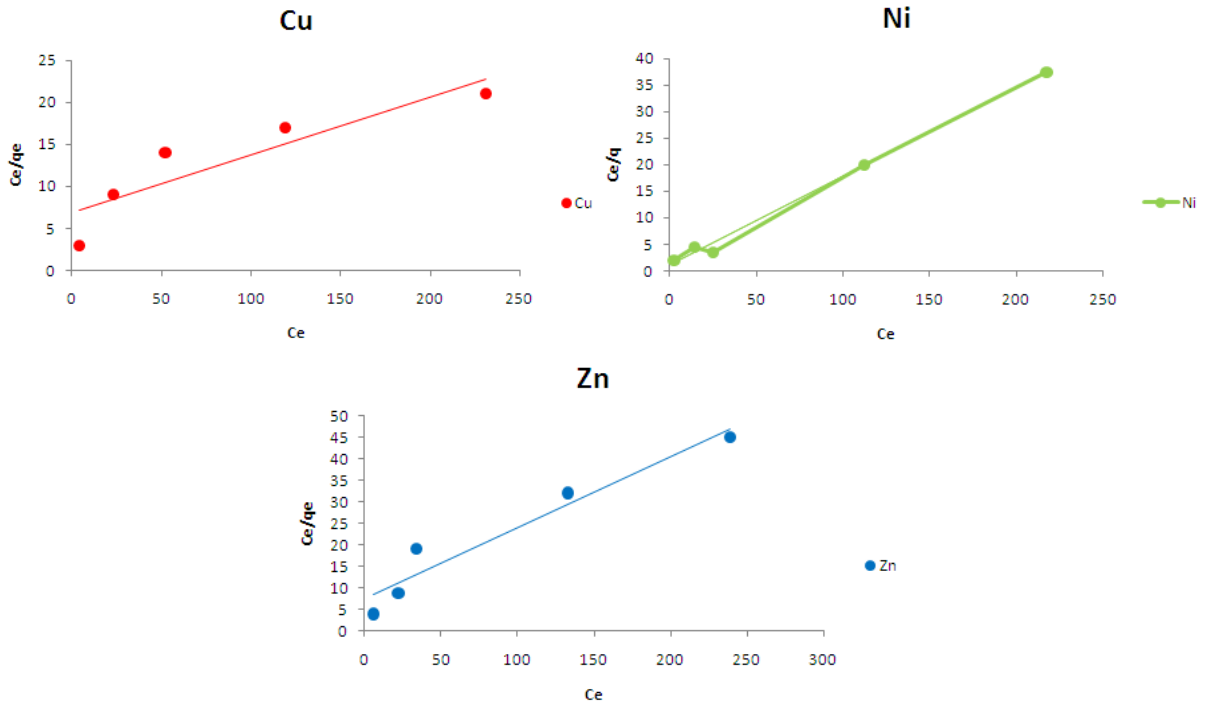


FIGURE 5.19 – Isotherme d’adsorption de Langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Deglat Beida.

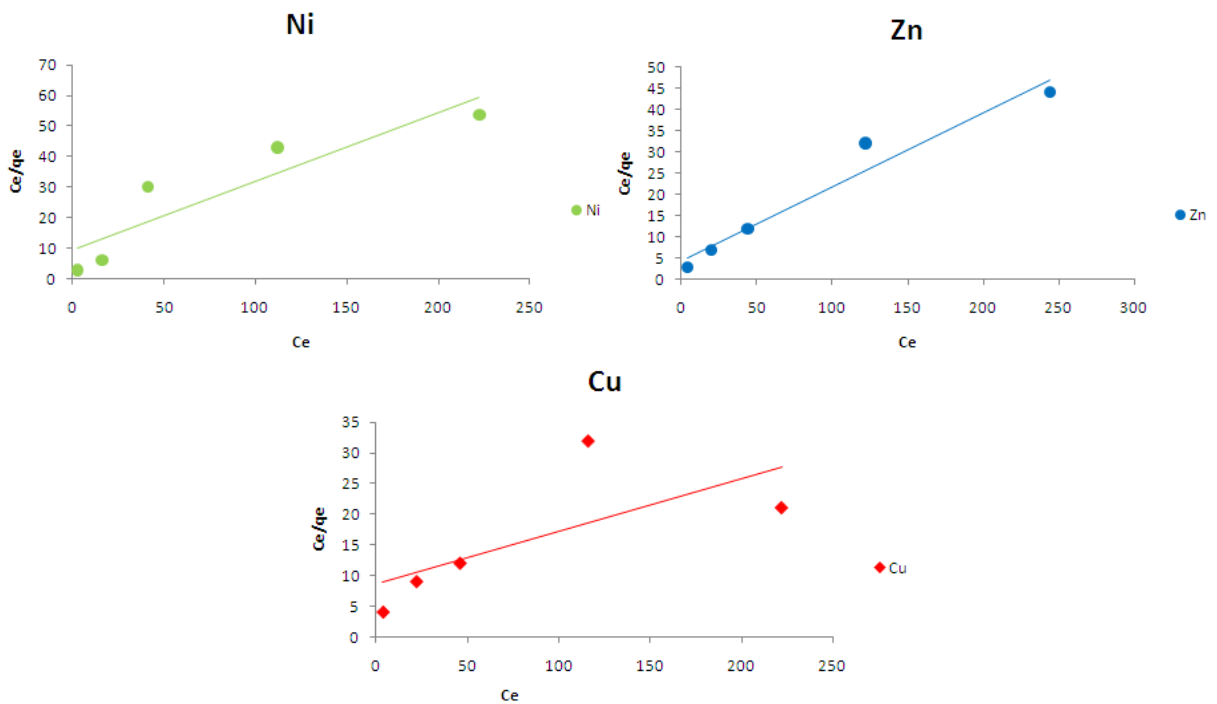


FIGURE 5.20 – Isotherme d’adsorption de Langmuir des ions métalliques dans le mélange pour Ghars.

Application du modèle de Freundlich

Il s’agit d’une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l’équilibre d’adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la

forme :

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.7)$$

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

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

$$\ln q_e = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (5.8)$$

Le modèle de Freundlich est appliqué en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

C'est l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$.

Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Freundlich pour la solution mélange est donné par les figures 5.21, 5.22, 5.23, 5.24

les graphes 5.25, 5.26 et 5.27 représentent la forme linéaire du modèle de Freundlich pour solution de Cu, Zn et Ni respectivement.

Solution constitué d'un mélange d'ion métallique

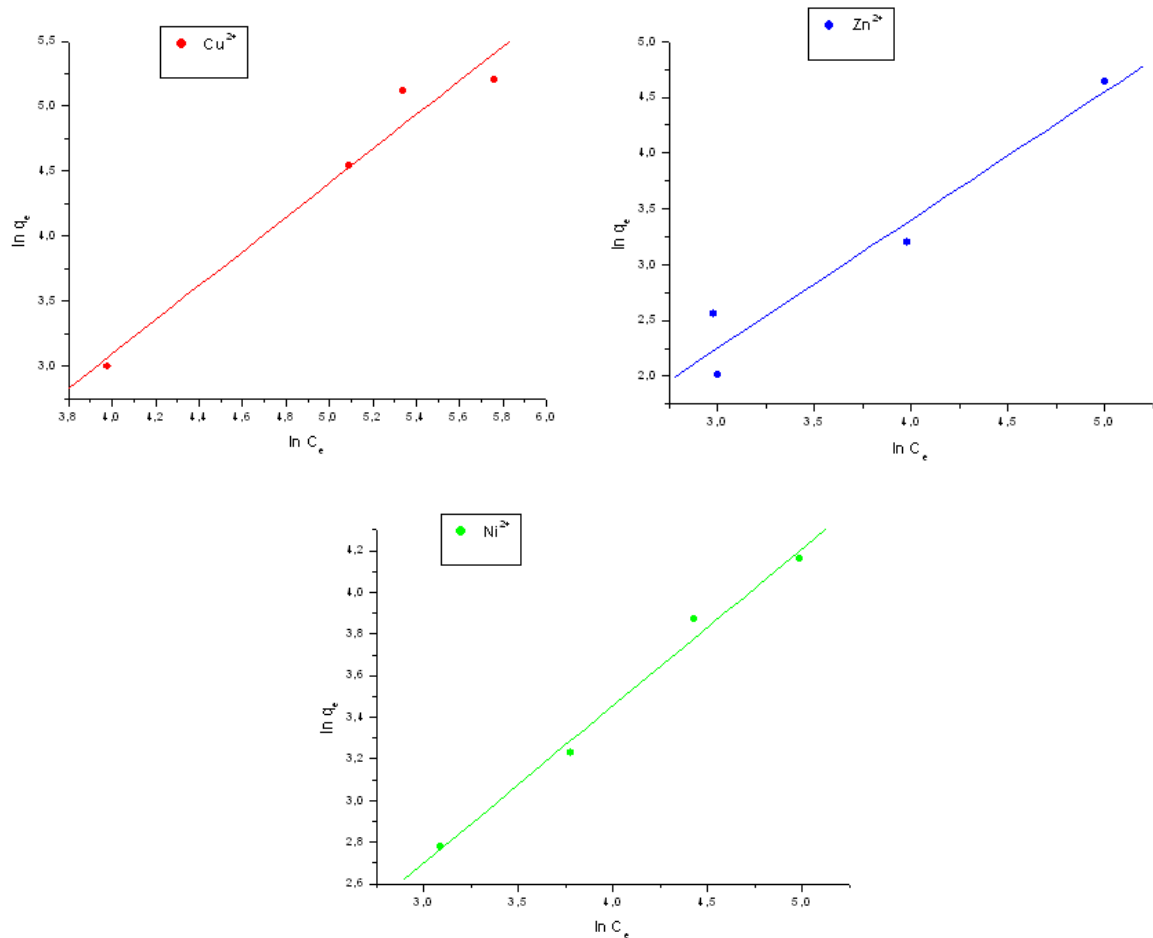


FIGURE 5.21 – Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Deglet Nour

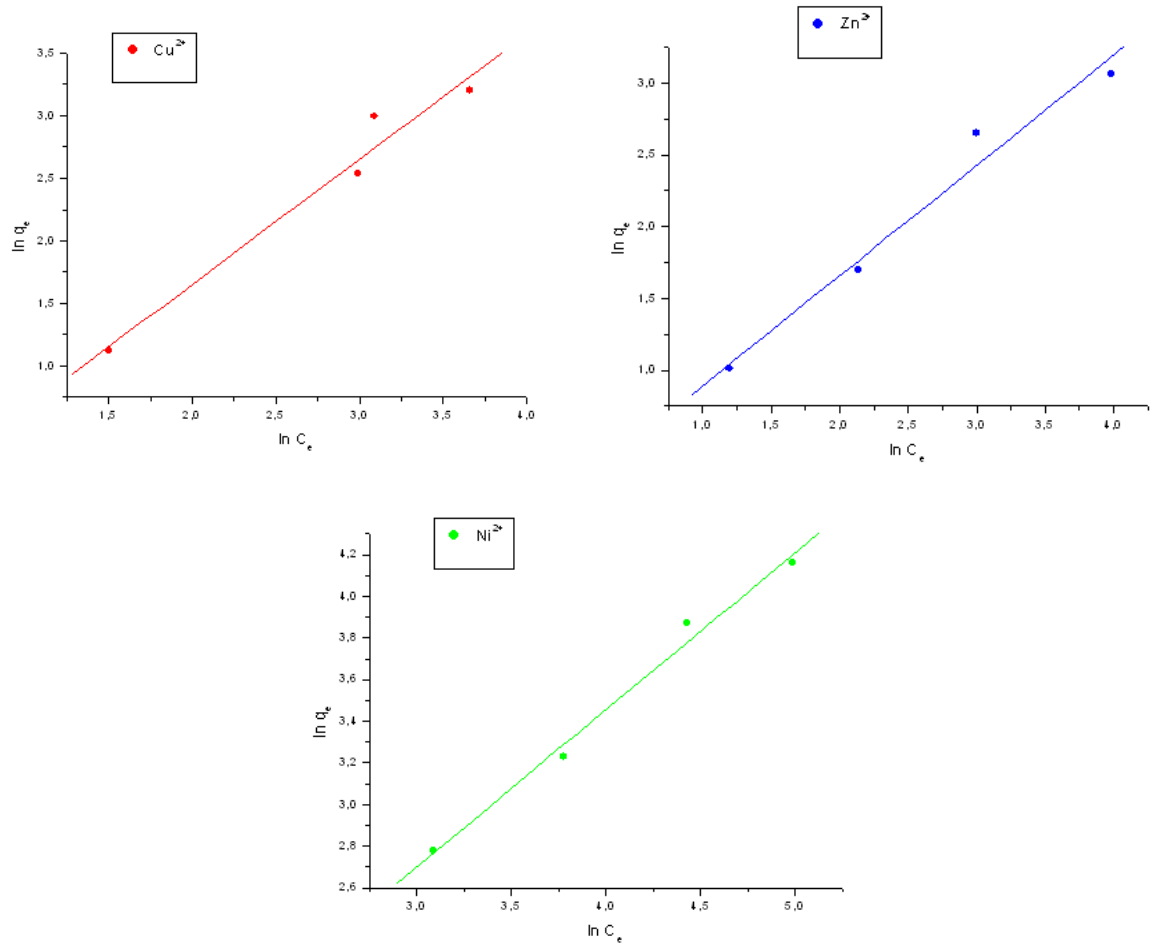


FIGURE 5.22 – Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Mech Deglat

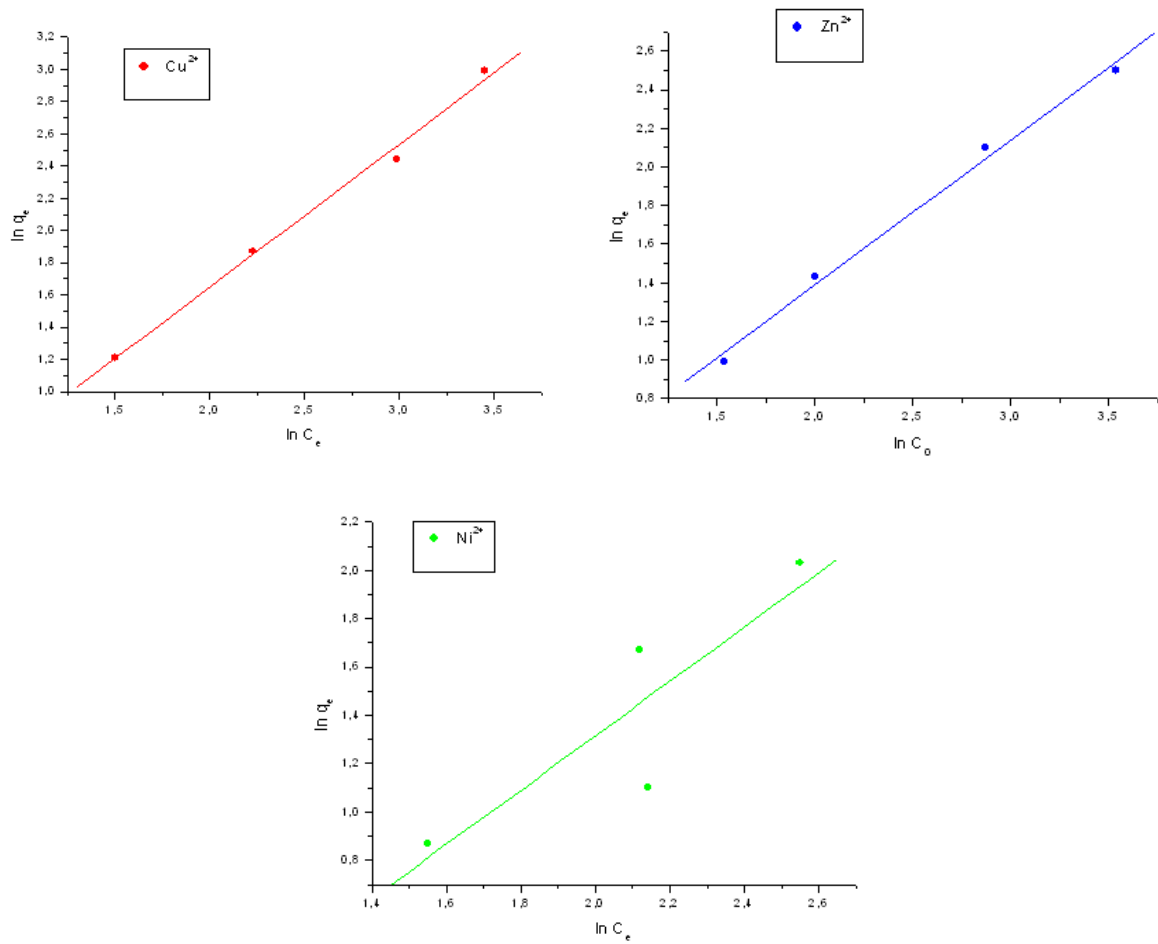


FIGURE 5.23 – Isotherme d’adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Ghars

Solution constitué d’un seul ion métallique

les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le tableau 5-7 pour la solution mélange et 5-8 pour la solution des trois ions seul.

TABEAU 5.6 – Valeurs des paramètres de freundlich pour les quatres adsorbants en solution de Cu,Zn et Ni pris seul .

		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Deglet Nour	R ²	0,9641	0,9872	0,8820
	K _f	1,435	0,998	0,876
	n	1,6851	0,4980	1,4310
Mech Deglat	R ²	0,8759	0,9894	0,9662
	K _f	1,68	1,018	1,003
	n	0,9926	0,3004	0,9498
Ghars	R ²	0,9775	0,8821	0,9914
	K _f	1,5645	0,9878	1,02012
	n	3,0004	0,4500	1,9921
Degat Beida	R ²	0,8591	0,97455	0,9786
	K _f	1,4567	1,0003	0,8765
	n	2,0799	0,7982	1,1089

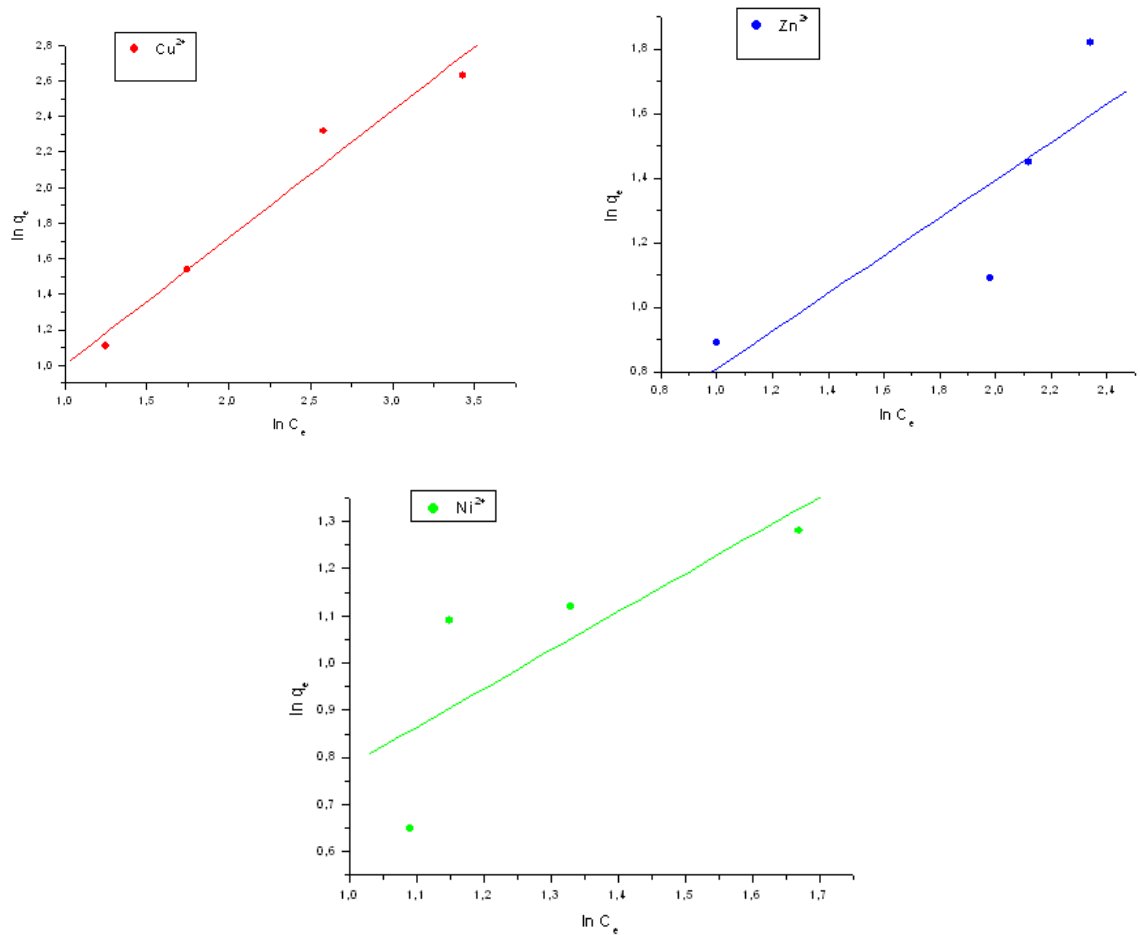


FIGURE 5.24 – Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange pour Deglat Beida

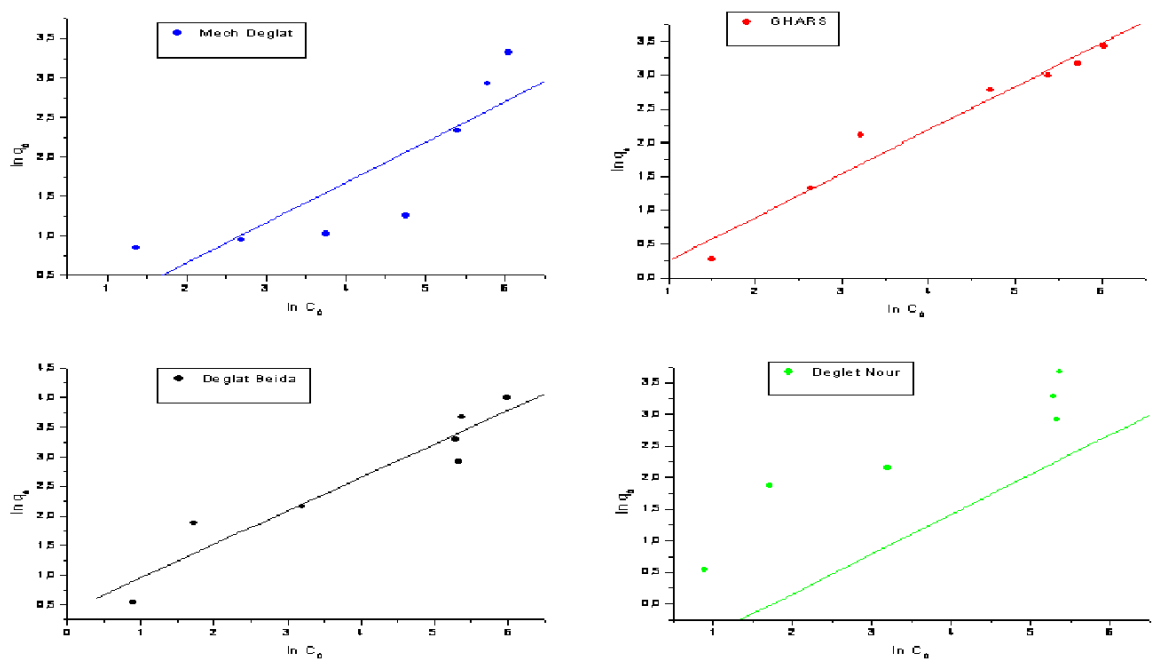


FIGURE 5.25 – Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions Cu^{2+} pour les différents adsorbants à $\text{pH}=5$

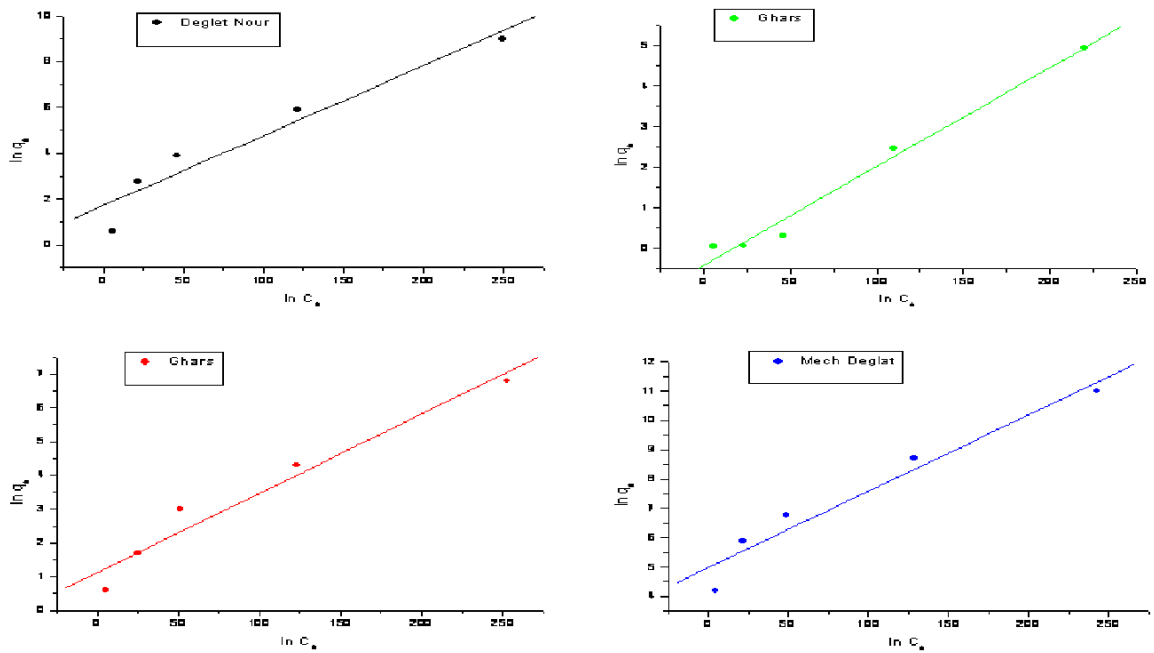


FIGURE 5.26 – Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions Zn pour les différents adsorbants à pH=5

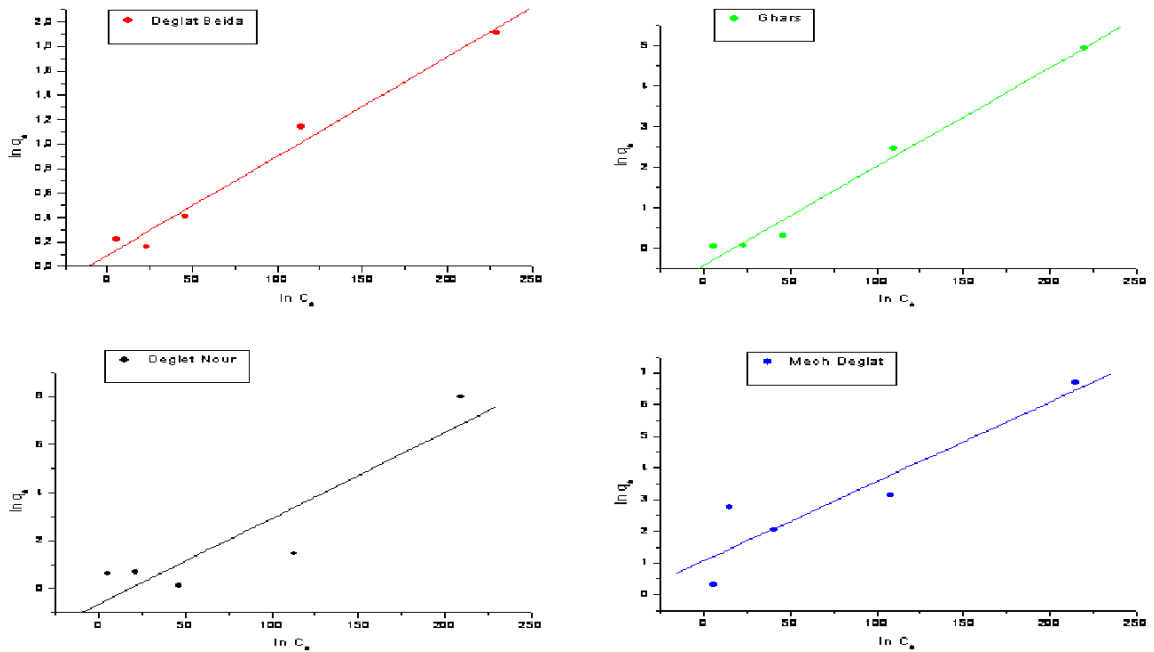


FIGURE 5.27 – Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions Ni pour les différents adsorbants à pH=5

TABLEAU 5.7 – Valeurs des paramètres de langmuir et freundlich pour les quatre adsorbants en solution mélange

			Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Deglet Nour	Langmuir	R ²	0,97973	0,9647	0,91076
		q _m	107,98	87,71	40,650
		b	0,017	0,009	0,004
	Freundlich	R ²	0,8797	0,9417	0,8776
		K _f	1,900	1,0333	1,036
		n	2,568	0,5850	1,5710
Mech Deglat	Langmuir	R ²	0,9871	0,9984	0,9665
		q _m	98,67	28,644	49,504
		b	0,024	0,056	0,031
	Freundlich	R ²	0,8833	0,9647	0,9287
		K _f	1,88	1,028	1,025
		n	0,9026	0,3774	0,9437
Ghars	Langmuir	R ²	0,9763	0,9564	0,9663
		q _m	87,719	32,051	40,67
		b	0,012	0,003	0,006
	Freundlich	R ²	0,9485	0,9779	0,9915
		K _f	1,72	1,02	1,024
		n	3,1231	0,2000	2,4911
Degat Beida	Langmuir	R ²	0,9872	0,9777	0,9875
		q _m	77,132	33,000	62,123
		b	0,017	0,004	0,008
	Freundlich	R ²	0,8591	0,97377	0,99085
		K _f	1,66	1,012	1
		n	2,7799	0,8762	1,5710

Le facteur b détermine l'affinité de la surface pour la solution et correspond à la force d'adsorption. Une grande valeur de b pour le cuivre indique que l'énergie de liaison par adsorption des ions métalliques aux particules des différents adsorbants utilisés est relativement plus forte.

On remarque que le cuivre s'adsorbe mieux que le zinc et le nickel. Ceci nous donne déjà un aperçu sur les dimensions de pores comparativement à la taille des molécules (les molécules les plus petites s'adsorbent plus facilement).

La valeur de la constante K_f qui représente le pouvoir de l'adsorbant est supérieur dans le cas de cuivre, donc nous pouvons dire que les adsorbants ont plus la tendance pour l'adsorption des ions de petit volume, cas du cuivre, comparativement au zinc et au nickel.

Nous pouvons remarquer que l'isotherme de type de Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du métal par les différents noyaux de dattes. En effet, le coefficient de corrélation est légèrement supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich bien que les deux modélisations donnent des résultats tout à fait acceptables. Nous pouvons dire que la fixation du métal s'effectue en monocouche sur des sites spécifiques.

Conclusion générale

Notre étude a eu comme objectif le traitement de solutions chargées en métaux lourds Cuivre, Zinc ou le Nickel ou le mélange de ces trois ions métalliques par le biais d'adsorption sur des matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux qui sont les noyaux de quatre variétés de dattes.

Nous avons réalisé des expériences en batch : Ces expériences ont montré que le pH est un paramètre qui joue un rôle très important 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....

D'après les résultats obtenus, une capacité maximale est atteinte en générale à pH 5. Elle est de l'ordre de $8,123 \text{ mg.g}^{-1}$, $6,543 \text{ mg.g}^{-1}$ et $5,123 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour le cuivre, zinc et nickel pour l'adsorbant GHARS pour une concentration initiale de 2 mmol/L pour chaque ion métallique.

Par ailleurs, nous constatons que la capacité d'adsorption des trois ions métalliques est plus importante pour les l'adsorbant Deglet Nour et Mech Deglat. Par contre, elle est moins importante pour Deglat Beida.

Nous remarquons aussi que l'efficacité de l'adsorbant est très faible pour le Ni^{2+} , contrairement au Cu^{2+} et au Zn^{2+} . Pour les quatre adsorbants utilisés, la capacité d'adsorption des ions métalliques suit l'ordre $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Le cuivre reste l'élément le mieux adsorbé par rapport au zinc et au nickel.

Par ailleurs, nous constatons que le temps d'équilibre est différent suivant la nature de l'adsorbants. Cette différence dans le temps d'équilibre est due d'une part à la nature du mécanisme d'échange entre l'adsorbât et l'adsorbant et d'autre part à la surface spécifique propre à chaque adsorbant.

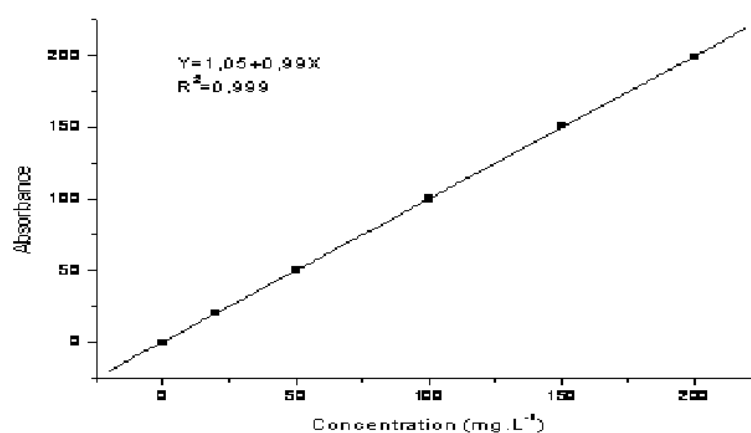
Nous remarquons que le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux et que l'isotherme de type de Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du métal par les trois adsorbants. En effet, le coefficient de corrélation est légèrement supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich bien que les deux modélisations donnent des résultats tout à fait acceptables. Nous pouvons dire que la fixation du métal s'effectue en monocouche sur des sites spécifiques.

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

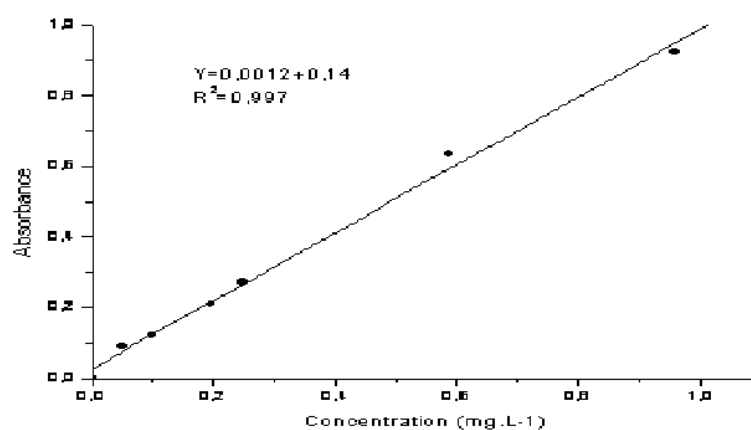
Par ailleurs il aurait fallu développer d'avantage la réflexion sur la préparation du charbon actif par des procédés physiques et chimiques à partir des noyaux des dattes en vue d'améliorer leurs capacités adsorbantes vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

Annexe : Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés par SAA

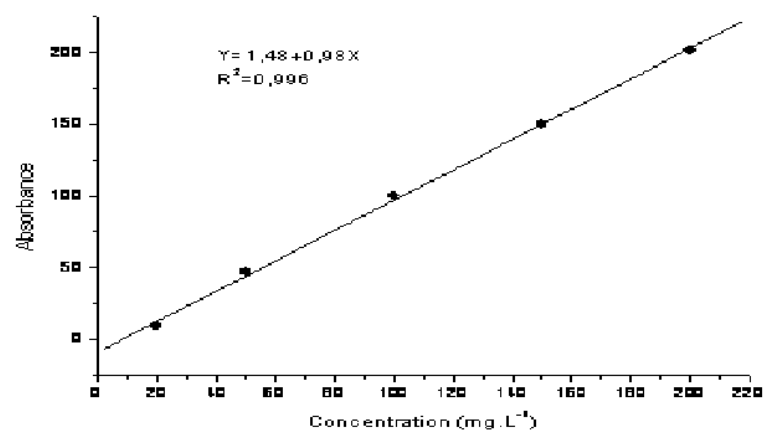
Cu



Zn



Ni



Références

- [1] Chehema A et Longo H « Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail, revu des énergies renouvelables production et valorisation biomasse », (2001), p 56-64.
- [2] Askeur N et Balaouane N « Etude de la qualité physico-chimique, biochimique et microbiologique des noyaux de dattes en vue d'une meilleure valorisation », (2006).
- [3] Munier P « le palmier dattier technique agricole et production tropicales », (1973),p221.
- [4] Hamada J;Hachim I et Sharif A « preliminary analysis and potential of date pits in foods,food chemistry », (2002),p135-137.
- [5] Besbes S ; Blecker C ; Deroanne C ; Drina Net Attia H, « chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction », (2004),p 577-584.
- [6] Kaida et Touzi A « Production et Valorisation de Biomasse », (2001), p75-78.
- [7] Gilles P « Cultiver le palmier dattier », (2000),p 75-78.
- [8] Bessas A « Dosage biochimique des composés phénoliques dans les dattes et le miel récoltés dans le sud algérien »,p2-3
- [9] Belguedj M « Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du Sud-Est Algérien », (2002),p204-251.
- [10] Espiard E « Introduction a la transformation industrielle des fruits », (2002), p150-155.
- [11] Nussinivitch A « chemical composition of date pits », (1990), p 421-424.
- [12] « 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),p9
- [13] Bouanani S;Zeggar M et Aouadi S « Valorisation des noyaux de datte par fractionnement des polysaccharides », (2007)
- [14] Mocanu, R., Cucu-Man, S., & Steinnes, E. (2006). Heavy Metals Pollution : An Everlasting Problem. Dans I. Barnes, & K. J. Rudzinski (Éds.), Environmental Simulation Chambers : Application to Atmospheric Chemical Processes (pp. 359–368). Springer
- [15] Le Coarer, J. (2003). Chimie le minimum à savoir. EDP SCIENCES

- [16] Y.ANDRÈS, C.FAUR-BRASQUET, C.GÉRENTE et P. LE CLOIREC, « Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau » [W 8000] (2005)
- [17] Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *La revue en sciences de l'environnement* , 7 (2), pp. 1-9
- [18] Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.* , 11 (3), pp. 235-250.
- [19] Bradl, H. B. (2005). *Interface science and technology : Heavy metals in the environment* (Vol. 6). ELSEVIER.
- [20] H.C.DUBOURGUIER, D.PETIT, C.LOGEAY et A.DERAM, « Le phytomanagement, éléments de synthèse ». Pôle de Compétences Sites et Sédiments Pollués Région Nord- Pas-de-Calais, ISBN 2-951-7290-0-6, 49 p. (2001)
- [21] Benefield, L. D., & Morgan, J. M. (1999). Chemical precipitation. Dans R. D. Letterman (Éd.), *Water quality and treatment A Handbook of Community Water Supplies* (éd. 5th Edition, pp. 10.1-10.60). McGRAW-HILL, INC.
- [22] A.K. SENGUPTA, "Ion-exchange technology, advances in pollution control". Technomic Publishing, 1995, p 384.
- [23] Laforest, V., Bourgois, J., & Hausler, R. (2010). Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides. *Techniques de l'ingénieur* (J 3965), pp. 1-20.
- [24] Maurel, A. (1975). Filtration membranaire - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité . *Techniques de l'ingénieur* (J 2790), pp. 1-23.
- [25] C.S. BROOKS, "Metal recovery from industrial wastes", Lewis Publishers Inc, 1991, Chelsea, Michigan.
- [26] Roque-Malherbe, R. M. (2007). *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. Taylor & Francis.
- [27] Ruthven, D. M. (2008). Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. *Molecular Sieves* , 7, pp. 1–43. J. FRIPIAT, J.CHAUSSIDON, A. JELLI, «Chimie Physique Des phénomènes de Surface Applications aux Oxydes et aux Silicates», (1971).
- [28] HADDAD F et 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 " thèse de pfe, ENP (2010).
- [29] Emna ERRAIS "Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques "these de doctorat université de STRASBOURG (2011)
- [30] LIMOUSIN G, GAUDET J.P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V. et KRIMISSA M. Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, 2007, pp.294-275.

[31] 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.

[32] Roque-Malherbe, R. M. (2007). Adsorption and diffusion in nanoporous materials. Taylor & Francis.

[33] "Méthode spectrométriques d'analyse et de caractérisation" Ecole des mines Saint-Etienne, capture par mémo web à partir de :<http://www.emse.fr/>