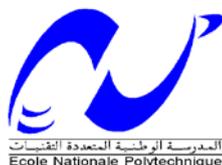


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique



*Ecole Nationale Polytechnique*  
*Département Génie de l'Environnement*

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**  
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat  
en Génie de l'Environnement

Présenté par

**Melle FEDJIRI SOUMIA.**

**Thème**

*Adsorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les noyaux  
de dattes issus de la variété Ghars.*

Proposé par :

**Dr. A. Chergui**

**Soutenu devant le jury composé de :**

<b>Président De Jury :</b>	<b>Mr R. Kerbachi</b>	<b>Professeur, ENP</b>
<b>Promoteur</b>	<b>Mr A. Chergui</b>	<b>Maître de conférences, ENP</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr A. Selatnia</b>	<b>Professeur, ENP</b>

**ANNEE 2011– 2012.**

## *Remerciements*

Tout d'abord, je remercie ALLAH qui m'a amené jusqu'à la fin de mon travail.

Mes remerciements vont tout d'abord à Mr A. Chergui  
Mon promoteur de m'avoir encadré et aidé à accomplir en mieux ce projet de fin  
d'études.

Mes remerciement vont aussi à R. Kerbachi Professeur à  
l'ENP, pour m'avoir honoré de présider le jury.

Mais également à A.Selatnia 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.

**Dédicace**

*Je dédie ce travail :*

*À mes très chers parents.*

*À toute ma famille grande et petite.*

*À mes meilleures amies*

*À tous mes amis.*

*Et toute personne chère à mon cœur.*

## ملخص :

مع نمو وتطور القطاع الصناعي، ومشكلة التلوث هي موضوع اهتمام العديد من العلماء، لأنه يؤثر على مجالات حيوية عدة.

عملنا لديه واجهتان بيئيتان، أولاً بوصفه تعزيراً للمنتجات الطبيعية بالاحص نوى التمر، وثانياً، دراسة فعالية ماصة الفحم من هذه النوى. تنوع المحلية التي كانت موضوعاً لهذه الدراسة هو "Gahrs" من منطقة بسكرة.

النتائج التي حصل عليها على الممتزات الأصلية والممتزات المعالجة بـ NaOH أبدت من نفوذ بعض المعلمات على قدرات امتصاص أيونات المعادن. المعالجة الكيميائية بـ NaOH على نوى الغرس بشكل ملحوظ أكثر أو أقل اعتماداً على كمية من الممتزات المستخدمة. وعلى غرار بيانات التوازن بواسطة الأيزوثرم لنجميور وفروندليتش على امتصاص أيونات (Ni<sup>2+</sup>) يتبع حركية من الدرجة الثانية.

**الكلمات المفتاحية** امتزاز, نوى الغرس , المعالجة الكيميائية, أيونات (Ni<sup>2+</sup>), حركية, أيزوثرم,

## Résumé

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques, puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes, et d'autre part, l'étude de l'efficacité absorbante du charbon actif issu de ces noyaux. La variété locale qui a fait l'objet de cette étude est «Gahrs» provenant de la région de Biskra.

Les résultats obtenus sur un adsorbant natif et un adsorbant traité par NaOH ont montré l'influence de certains paramètres sur leurs capacités d'adsorption des ions métalliques. Le traitement chimique par NaOH des noyaux de Ghars a permis une amélioration plus ou moins significative en fonction de la quantité de l'adsorbant utilisé. Les données d'équilibre ont été modélisées par les isothermes de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption des ions (Ni<sup>2+</sup>) sur les noyaux de dattes a suivi la cinétique de pseudo second ordre.

**Mots clés :** Adsorption, noyaux de dattes, Ghars, traitement chimique, ions Ni<sup>2+</sup>, cinétique, isotherme.

## Abstract

With the rise and the development of the industrial sector, the problem of pollution remains the subject of interest of many scientists, since it touches several vital sectors.

Our work presents a double environmental aspect, on the one hand a valorization of under natural products in fact the cores of dates, and on the other hand, the study of the adsorbent effectiveness of the activated carbon resulting from these cores. The local variety which was the subject of this study is «Gahrs» coming from the area of Biskra.

The results obtained on a native adsorbent and an adsorbent treated by NaOH showed the influence of certain parameters on their capacities of adsorption of the metal ions. The chemical treatment by NaOH of the cores of Ghars allowed a more or less significant improvement according to the quantity of the adsorbent used. The data of balance were modelled by the isotherms of Langmuir and Freundlich. The adsorption of the ions Ni<sup>2+</sup>, on the date cores followed the kinetics of pseudo second order.

**Key words:** Adsorption, cores of dates, Ghars, chemical treatment, ions Nor<sup>2+</sup>, kinetic, isothermal.

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur l'adsorption .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Introduction : .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2 Définition: .....</b>	<b>5</b>
<b>I.3 Les différents types de l'adsorption: .....</b>	<b>5</b>
I.3.1 Adsorption physique: .....	6
I.3.2 Adsorption chimique:.....	6
<b>I.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:.....</b>	<b>7</b>
I.4.1 Nature de l'adsorbant:.....	7
I.4.2 Type d'adsorbant: .....	7
I.4.3 Nature de l'adsorbat:.....	7
I.4.4 Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé:.....	7
I.4.5 La température: .....	7
<b>I.5 Mode de mise en œuvre de l'adsorption: .....</b>	<b>8</b>
I.5.1 L' Adsorption statique: .....	8
<b>I.6 Equilibre d'adsorption : .....</b>	<b>8</b>
<b>I.7 Isothermes d'adsorption : .....</b>	<b>9</b>
I.7.1 Isotherme de Langmuir : .....	11
I.7.2 Isotherme de Freundlich : .....	11
<b>I.8 Cinétique d'adsorption : .....</b>	<b>12</b>
I.8.1 Modèle pseudo-ordre 1 : .....	12
I.8.2 Modèle pseudo-ordre 2 : .....	12
I.8.3 Modèle de diffusion intraparticulaire :.....	13
<b>I.9 Principales applications de l'adsorption liées à la préservation de l'environnement .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre II : Généralité sur les métaux lourds.....</b>	<b>15</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2. Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds.....</b>	<b>16</b>
II.2.1 Les sols .....	16
II.2.2 Les sources anthropiques.....	16
<b>II.4 Nickel.....</b>	<b>19</b>
II.4.2 Caractéristiques.....	19

<b>II.4.3 Toxicité</b> .....	19
<b>II.4.4 Utilisation du nickel</b> .....	20
<b>II.5 Différents procédés de traitement des effluents métallifères</b> .....	21
II.5.1 METHODES CHIMIQUES .....	21
II.5.1.1 Traitement par neutralisation.....	21
II.5.1.2 Traitement par précipitation et coprecipitation.....	21
II.5.2 Les méthodes électrochimiques .....	22
II.5.2.1. Cémentation : .....	22
II.5.2.2 Electrolyse .....	23
II.5.2.3 Les méthodes membranaires.....	23
II.5.2.5 Electrodialyse .....	23
II.5.3 Les méthodes physico-chimiques .....	24
II.5.3.1 Traitement par échange d'ions.....	24
II.5.3.2 La sorption.....	24
II.5.3.2.1 L'adsorption.....	24
II.5.3.2.2 La biosorption .....	24
II.5.4 LES METHODES BIOLOGIQUES.....	25
II.5.4.1 La rhizofiltration : .....	25
II.5.4.2 La phytoextraction : .....	25
<b>Chapitre III : Généralité sur les dattes</b> .....	26
<b>III.1 Introduction:</b> .....	27
<b>III.2 Généralités sur le palmier dattier</b> .....	27
III.2.1 Historique .....	27
III.2.2 Taxonomie.....	27
<b>III.2.3 Morphologie</b> .....	28
<b>III.2.4 Ecologie</b> .....	28
<b>III.2.5 Exigences écologiques du palmier dattier</b> .....	28
<b>III.2.5.1 Les exigences climatiques</b> .....	28
<b>III.2.5.2 Les exigences édaphiques</b> .....	29
<b>III.2.5.3. Les exigences hydriques</b> .....	29
<b>III.2.6 Répartition géographique et production du palmier dattier</b> .....	29
<b>III.2.6.1 Production mondiale:</b> .....	29
<b>III.2.6.2 Production Algérienne et sa répartition géographique</b> .....	30
<b>III.3 Généralité sur Les dattes et les noyaux de dattes :</b> .....	31

<b>III.3.1 Définition</b> .....	31
<b>III.3.2 Caractéristiques morphologiques des dattes</b> .....	32
III.3.3 Description de la datte Ghars .....	32
III.3.4 Caractéristiques physiologiques de noyaux de la variété Ghars :.....	33
<b>III.5 Valorisation des sous-produit de Datte</b> .....	<b>33</b>
III.5.1 Valorisation des déchets de datte .....	33
III.5.1.1 Valorisation par voie biotechnologique.....	34
III.5.1.2 Valorisation par voie biotechnologique.....	35
III.5.2 Valorisation des noyaux de dattes .....	35
III.5.2.1 Incorporation dans l'alimentation humaine ou animale .....	35
III.5.2.3 Production du charbon actif à partir des noyaux de dattes .....	36
<b>Chapitre IV : Matériel et méthodes</b> .....	<b>37</b>
<b>IV Matériel et méthodes</b> .....	<b>38</b>
<b>IV.1 Produits utilisés</b> .....	<b>38</b>
<b>IV.2 Matériel utilisé</b> .....	<b>38</b>
IV.3 Protocole expérimentale.....	38
IV.3.1 Préparation des adsorbants : .....	38
Adsorbant natif : .....	39
Adsorbant traité : .....	39
IV.3.2 Préparation des solutions étalons : .....	39
IV.4 Essai en batch : .....	39
IV.4.1 Influence du pH : .....	39
IV.4.2 Influence de la quantité de l'adsorbant : .....	40
IV.4.3 Influence du temps de contact (cinétique) : .....	40
IV.4.4 Influence de la concentration initiale en métaux : .....	41
<b>IV.5 Analyse des ions Ni<sup>2+</sup></b> .....	<b>41</b>
IV.5.1 Principe .....	41
IV.5.2 Disposition expérimentale : .....	42
IV.5.3 Limite de détection des ions Ni <sup>2+</sup> : .....	43
<b>Chapitre V : Interprétation des résultats</b> .....	<b>44</b>
<b>V.1 Introduction</b> .....	<b>45</b>
<b>V.2 Influence des conditions opératoires</b> .....	<b>45</b>
<b>V.2.1 Influence de pH initial sur la capacité d'adsorption</b> .....	<b>45</b>
V.2.2 Influence de temps de contact sur la capacité d'adsorption .....	47

V.2.3 Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption.....	49
V.2.4 Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption .....	50
V.2.5 Influence de la masse sur le taux d'élimination des ions Ni <sup>2+</sup> .....	51
V.3 Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.....	53
V.3.1 Cinétique d'adsorption .....	53
V.3.1.1 Cinétique pseudo premier ordre .....	53
V.3.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	55
V.3.1.3 Conclusion.....	57
V.3.2 Isothermes d'adsorption .....	57
V.3.2.1 Application du modèle de Langmuir .....	57
V.3.2.2 Application du modèle de Freundlich .....	59
V.3.2.3 Conclusion.....	61
Conclusion générale .....	62

## *Liste des figures*

Figure I.1: Equilibres d'adsorption.....	11
Figure I.2: Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	12
Figure III.3 : Fruit et graine du dattier.....	32
Figure III.4: Noyau de datte (profil et coupe) .....	33
Figure IV.5: Schéma de base d'un spectromètre d'adsorption atomique.....	42
Figure V.6:Variation de la capacité d'adsorption en fonction de pH initial pour les deux adsorbants natif et traité.....	46
Figure V.7:Variation de pH final en fonction de pH initial pour les deux adsorbants natif et traité.....	47
Figure V.8:Variation de la capacité d'adsorption en fonction de temps de contact pour les deux adsorbants natif et traité.....	48
Figure V.9:Variation de pH final en fonction de temps de contact pour les deux adsorbants natif et traité.....	48
Figure V.10:Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Ni <sup>2+</sup> pour les deux adsorbants natif et traité.....	49
Figure V.11:Variation de la capacité d'adsorption en fonction de diamètre des particules des deux adsorbants natif et traité.....	50
Figure V.12:Variation taux d'élimination des ions Ni <sup>2+</sup> en fonction de la masse des adsorbants natif et traité.....	52
Figure V.13:Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> pour les deux adsorbants natif et traité des différents granulométries .....	54
Figure V.14:Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> pour les deux adsorbants natif et traité des différents granulométries .....	56
Figure V.15:Isoterme d'adsorption de Langmuir des ions Ni <sup>2+</sup> pour les deux adsorbants natif et traité.....	58
Figure V.16:Isoterme d'adsorption de Freundlich des ions Ni <sup>2+</sup> pour les deux adsorbants natif et traité.....	60





## *Liste des tableaux*

Tableau I.1: Différences principales entre les adsorptions physique et chimique .....	6
Tableau II 2: Concentration des principaux éléments dans les sols. ....	17
Tableau II 3: Les sources anthropiques de quelques métaux lourds .....	18
Tableau II 4: Classement des métaux selon leurs toxicités.....	19
Tableau II .5: Exemples d'application des procédés de précipitation et coprécipitation. ....	22
Tableau III 6: Les dix principaux producteurs des dattes (FAO 2002). ....	30
Tableau III 7: Principales variétés de dattes algériennes et leur localisation. ....	31
Tableau III 8: Caractéristiques chimiques du Ghars. ....	33
Tableau IV 9: Matériel utilisé durant l'expériences.....	38
Tableau IV 10: Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH .....	40
Tableau IV 11: Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant .....	40
Tableau IV 12: Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact .....	41
Tableau IV 13: Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration initiale des ions Ni <sup>2+</sup> .....	41
Tableau IV 14: Les limites de détection de l'élément Ni <sup>2+</sup> .....	43
Tableau IV 15: Rendement d'élimination des ions Ni <sup>2+</sup> pour différents fractions granulométries pour les deux adsorbants .....	51
Tableau IV 16: Paramètres des cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions Ni <sup>2+</sup> .....	57
Tableau IV 17: Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour les adsorbants traité et natif .....	61

# Liste des symboles

$b$  : constante de Langmuir (constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant),

$C$  : concentration de soluté en solution au temps  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$C_0$  : concentration initiale du métal en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$C_r$  : concentration finale ou résiduelle du métal en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$K_1$  : constante de vitesse d'adsorption ( $\text{s}^{-1}$ ), Si la cinétique est d'ordre 1,

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), Si la cinétique est d'ordre 2,

$K$  : constante de Freundlich, associée à la capacité d'adsorption ( $\text{L.g}^{-1}$ ),

$n$  : constante de Freundlich, associée à l'affinité de l'adsorption,

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

$q_e$  : capacité d'adsorption ultime ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$t$  : temps (min),

$m$  : masse de l'adsorbant (g),

$g$  : gramme,

min : minute,

mg : milli gramme,

L : litre.

# *Introduction générale*

# *Introduction générale*

---

## **Introduction générale :**

La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure des autorités sanitaires internationales. Elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. Hormis les métaux et les métalloïdes sont les substances qui doivent être prioritairement recherchée dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain.

Il est donc nécessaire de traiter les rejets d'eaux usées susceptibles de contenir des métaux lourds afin d'obtenir une eau épurée qui répond aux normes de rejet édictées par les législations en vigueur et pouvant par la suite être évacuées dans la nature ou bien recyclées.

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.

Ainsi les recherches en ce domaine, dont, entre autre la recherche des solutions efficaces et à moindre coût ont un bel avenir devant elles ; surtout celles utilisant les résidus de l'industrie agroalimentaire comme adsorbant et qui offre une bonne combinaison pour ce qui est de l'économie et du respect environnemental.

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir des déchets issus des industries agroalimentaires. Des recherches sont menées actuellement sur des résidus ligno-cellulosiques provenant des noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, ..... etc. pour la production de charbons actifs. Ces charbons peuvent être utilisés dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc.

Une quantité importante de noyaux de datte sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

Ce présent travail propose une voie intéressante de valorisation de ces matériaux, par l'utilisation d'une poudre (à base de noyaux de datte (Ghars)) prête à être utilisée sous forme brute et sous forme traité chimiquement par NaOH pour l'adsorption des ions métalliques  $Ni^{2+}$ .

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

- Quelques notions de base sont données sur l'adsorption sont traités en chapitre I.
- Le chapitre II donne des généralités sur la pollution et ses différentes sources, les effets des métaux lourds ainsi que les différentes méthodes utilisées pour leurs éliminations.

## *Introduction générale*

---

- Dans le chapitre III, Des généralités sur les palmiers dattiers, les dattes et les noyaux de dattes, ainsi que les différentes méthodes de valorisation.
- Le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences sont décrits dans le chapitre IV ;
- Les résultats expérimentaux obtenus en batch, accompagnés d'interprétation et de discussion sont présentés en chapitre V.

Cette étude se termine par une conclusion générale et recommandations.

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

**I.1 Introduction :**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc. [1].

**I.2 Définition:**

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [1].

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a un phénomène de diffusion de la phase mobile (mélange gazeux ou liquide contenant la substance destinée à s'adsorber) vers la phase stationnaire, c'est à dire le solide adsorbant [2].

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface du matériau adsorbant à laquelle l'adsorbât a tendance à se lier, l'énergie de liaison se matérialisant par une chaleur d'adsorption propre au système considéré [3].

**I.3 Les différents types de l'adsorption:**

Vu que la liaison d'adsorption est assimilable à une véritable liaison chimique, donc on peut classer les liaisons d'adsorption selon le type de force impliquée, liaison de covalence, liaison d'électrovalence, liaison dite de VAN DER WAALS.

En fait, on distingue deux types d'adsorption par les solides [4].

**I.3.1 Adsorption physique:**

L'adsorption dite physique, ou les liaisons sont du type dit de VAN DER WAALS, analogue à celle qu'on rencontre dans les liquides [5].

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelque kilocalorie par mole (de 1 à 10 Kcal/mol) [5,6].

L'adsorption physique est complètement réversible, et un équilibre est établi très rapidement. Elle est aussi d'une faible sélectivité vis-à-vis des solutés.

Le cycle d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sous changement de la nature de l'adsorbat [5].

**I.3.2 Adsorption chimique:**

L'adsorption chimique met en jeu des énergies, en général supérieures à 10Kcal/mol. Elle se traduit par la formation de liens chimiques et superficiels entre les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat [4].

En outre l'adsorption chimique se caractérise par une réaction chimique qui est généralement irréversible ; la désorption est plus difficile [7].

Les différences entre la physisorption et la chimisorption sont indiquées dans le tableau I.1 :

**Tableau I.1:** Différences principales entre les adsorptions physique et chimique [6].

<b>Propriété</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10Kcal/mol environ
Liaisons	Physique	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

**I.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

**I.4.1 Nature de l'adsorbant:**

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent de préférence des substances non polaire [8,9].

**I.4.2 Type d'adsorbant:**

Le type d'adsorbant est caractérisé par:

- Le volume total des pores.
- La distribution de la grandeur des pores.
- La surface développée du matériau [8,10].

**I.4.3 Nature de l'adsorbé:**

Il est caractérisé par:

- Sa polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [8,9].
- Son poids moléculaire [10].
- Sa taille moléculaire [10].

**I.4.4 Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé:**

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [11].

**I.4.5 La température:**

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermique [5].

**I.5 Mode de mise en œuvre de l'adsorption:****I.5.1 L'Adsorption statique:**

Lorsqu'on met en contact un fluide avec un adsorbant, on remarque une diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange jusqu'à l'équilibre. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve avec agitation soit utilisé pour obtenir une purification du produit qu'on désire purifier. L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [8, 10,12].

Cette vitesse globale est régie par:

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence
- La concentration et la taille du soluté adsorbable.
- La surface offerte qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.
- Les conditions expérimentales: pH, température, forces ioniques.

**1.5.2 Adsorption dynamique:**

L'adsorption sur colonne est un procédé efficace et économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part dans l'adsorption des particules qui présentent une affinité à l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des matières organiques et de nombreux composés.

L'adsorption sur lit fixe est le procédé de contact solide - fluide le plus utilisé [13].

**I.6 Equilibre d'adsorption :**

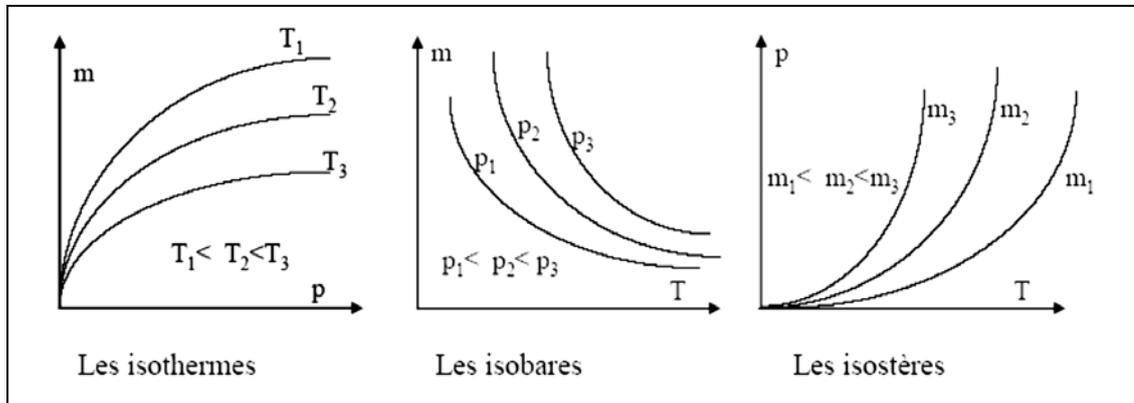
La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases.

Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbée et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- Les isothermes : Evolution de la masse (m) de soluté adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz à température constante.

- Les isobares : Qui traduisent les variations de  $m$  en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat.
- Les isostères : Qui traduisent les variations de la pression partielle du soluté en fonction de la température à masse adsorbée constante [14,15].



**Figure I.1:** Equilibres d'adsorption.

Un calcul simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en milligramme de soluté par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante [16,17]:

$$q = \frac{(C_0 - C_r)V}{m} \quad (1)$$

Où les paramètres suivants représentent:

**q** : Quantité de polluant par unité de masse (en  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ou  $\text{mg.g}^{-1}$ ).

**$C_0$**  : Concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

**$C_r$**  : Concentrations résiduelles ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

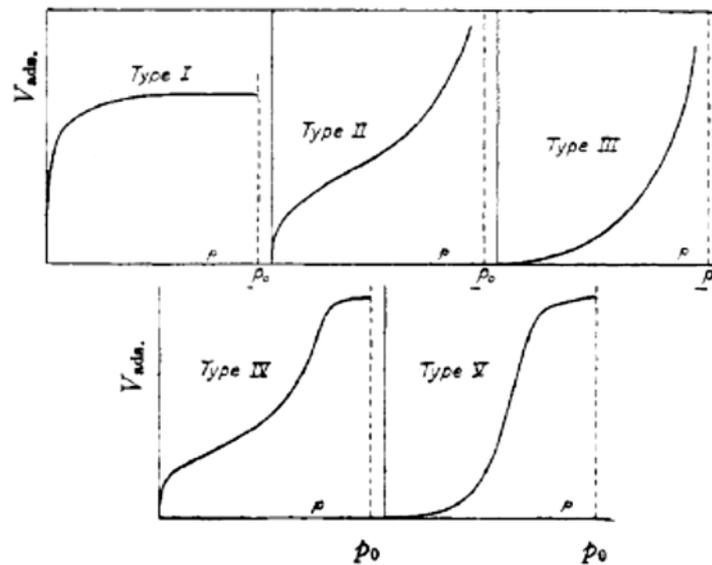
**V** : Volume de soluté (L).

**m** : Masse de l'adsorbant (g).

### I.7 Isothermes d'adsorption :

Les phénomènes d'adsorptions sont généralement déterminés par les capacités des adsorbants à fixer les différents constituants d'un mélange. Il est par conséquent essentiel de connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les équilibres d'adsorption sont regroupés en 5 grands types [18].



**Figure I.2:** Les différents types d'isothermes d'adsorption.

Les données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorptions expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures [19].

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types :

- Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorptions sensiblement équivalents.
- Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant une distribution large des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la saturation.
- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorptions de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- Les isothermes de type V traduisent l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbats et le solide étant faible [19].

**I.7.1 Isotherme de Langmuir :**

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis.
- Une seule molécule est adsorbée par site.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm \cdot b} + \frac{C_e}{qm} \quad (2)$$

**q** : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

**qm** : capacité d'adsorption maximale (mg/g).

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre (mg/l).

**b** : constante relative à l'énergie d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime et la constante de distribution :  $K_d = \frac{1}{b}$  [20,21].

**I.7.2 Isotherme de Freundlich :**

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique, qui contrairement à celle de Langmuir tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

**q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g ou mole/g).

**C<sub>e</sub>** : Concentration des ions à l'équilibre (mg /l ou mol /l).

**K, n** : Constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant).

La linéarisation de cette équation permet de déterminer les constantes citées précédemment [20,22].

$$\ln(q_e) = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (4)$$

### I.8 Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique a une importance certaine pour définir l'efficacité temporelle et le mécanisme d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. La modélisation, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois modèles sont utilisés pour corréliser les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2, de la diffusion intra particulaire et d'Elovich [21,23].

#### I.8.1 Modèle pseudo-ordre 1 :

Le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 et utilisé encore aujourd'hui. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la vitesse peut être écrite par :

$$dq_t/dt = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (5)$$

$q(t)$  : Est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$ , et  $K_1$  la constante cinétique. Après intégration on obtient :

$$\ln \left[ \frac{q_e - q(t)}{q_e - q_0} \right] = -K_1 \cdot t \quad (6)$$

Le tracer permet d'obtenir la constante de vitesse [24].

$$1/(q_e - q(t)) = 1/q_e + K_2 \cdot t \quad (7)$$

#### I.8.2 Modèle pseudo-ordre 2 :

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.

$$dq_t/dt = K_2 (q_2 - q_t) \quad (8)$$

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

$q_2$  : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

$K_2$  : une constante cinétique.

Après intégration on obtient l'équation.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (9)$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  et la constante du pseudo second ordre  $K_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\frac{t}{qt}$  en fonction de  $t$ .

### I.8.3 Modèle de diffusion intraparticulaire :

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par l'interaction entre le soluté et le site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique et ont montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de la racine carrée du temps.

$$q(t) = K_d \cdot t^{1/2} \quad (10)$$

**Kd** : Constante de diffusion, elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la grosseur des pores [23].

## I.9 Principales applications de l'adsorption liées à la préservation de l'environnement

- Purification de gaz par procédé à variation de température : L'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par millions (ppm). Par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou des zéolithes hydrophobes dans le cadre des procédés mettant en jeu des solvants organiques (teintureries, cabines de peinture, synthèse organique). On purifie aussi le gaz carbonique utilisé dans les boissons gazeuses pour éliminer toutes les impuretés présentes dans les sources naturelles. [25]

Les procédés très exigeants en pureté, par exemple l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques, font largement appel à l'adsorption qui reste un des meilleurs moyens de purifier les gaz [27].

- Purification de liquides par adsorption : Les applications sont multiples. On trouve par exemple :
  - Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et odeurs résiduelles.
  - La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.

- L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires [26].
- Récupération du gaz carbonique des fumées industrielles : Certains adsorbants, tels que les zéolithes ou les charbons actifs, pourraient être employés pour adsorber le CO<sub>2</sub> issu de la combustion des hydrocarbures, et le désorber sous une forme pure facilitant son stockage [27].

***Chapitre II : Généralités sur les  
métaux lourds***

**II.1. Introduction :**

Les ions métalliques sont rencontrés dans les eaux à potabiliser, les eaux usées domestiques et industrielles ainsi que dans les eaux de ruissellement. Un grand nombre d'éléments est relargué dans le milieu aquatique du fait de la lixiviation des sols qui contiennent naturellement des métaux sous diverses espèces. Dans ce cas, il convient de noter que ces composés inorganiques sont nécessaires à la vie comme oligo-éléments et que leur impact vis-à-vis de l'environnement peut être faible. Néanmoins, le poison étant dans la dose, il n'en est pas de même des rejets massifs à fortes concentrations d'ions métalliques dans les eaux de surface. Leur élimination est nécessaire d'un point de vue de santé humaine ou de lutte contre leur impact direct sur le milieu récepteur [28]. Les arguments de santé, d'environnement et de réglementation ont amené à mettre en œuvre des traitements pour un meilleur contrôle des teneurs en métaux dans les eaux. En s'appuyant sur les propriétés physico-chimiques de chaque espèce, les procédés de traitement sont multiples et allient à la fois l'utilisation d'adjuvants (coagulation, floculation), d'adsorbants ou d'échange d'ions, d'oxydants ou de réducteurs mais aussi de barrière membranaire, d'électrolyse et même l'utilisation de plantes en phytoremédiation [29].

**II.2. Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds :**

Les ions métalliques présents dans les eaux peuvent provenir de deux sources principales :

**II.2.1 Les sols :**

Où ils se trouvent naturellement ou ils migrent par lixiviation, lessivage ou solubilisation des minerais. L'arsenic en est un parfait exemple. Le tableau (II.2) présente les concentrations de quelques éléments couramment rencontrés dans les sols et pouvant de ce fait se retrouver dans les eaux [30].

**II.2.2 Les sources anthropiques :**

On les retrouve directement soit sous forme métallique dans les déchets industriels puis par solubilisation dans les eaux, soit dans les rejets aqueux industriels (tableau II.3) [31].

Tableau II.2: Les sources anthropiques des quelques métaux lourds.

Eléments	Sources
Arsenic (As)	Mines, sous-produits de production de pesticides, déchets chimiques
Béryllium (Be)	Charbon, centrale nucléaire, industrie spatiale
Cadmium (Cd)	Déchets industriels, résidus de mines, métallisation, tuyaux d'eau
Chrome (Cr)	Métallisation, additifs dans les eaux de refroidissement (Chromate), Cr(VI) dans les eaux usées
Cuivre (Cu)	Dépôt de métaux, déchets ménagers et industriels, lixiviats de minéraux, mines
Fer (Fe)	Corrosion des métaux, déchets industriels
Plomb (Pb)	Sources industrielles, batteries, mines, plomberie, fuel, charbon
Manganèse (Mn)	Mines, déchets industriels, lixiviation acide, réduction biologique de minéraux contenant du manganèse
Mercure (Hg)	Résidus industriels, mines, charbons, piles
Molybdène (Mo)	Résidus industriels, sources naturelles, additif dans les eaux de refroidissement
Sélénium (Se)	Sources naturelles géologiques, sulfures, charbons
Argent (Ag)	Sources naturelles géologiques, électrodéposition, résidus de dépôts de film
Zinc (Zn)	Résidus industriels, solubilisation du métal (zinguerie), glissières de sécurité autoroutières, boues de station d'épuration

Tableau II.3 : Concentration des principaux éléments dans le sol.

<b>Éléments majeurs</b>	<b>Concentration en oxyde (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	60 à 90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 à 20
TiO <sub>2</sub>	0,1 à 2
CaO	0,01 à 3
MgO	0,01 à 1
Na <sub>2</sub> O	0,1 à 2
K <sub>2</sub> O	0,01 à 1
<b>Éléments traces</b>	<b>Concentration (mg · kg<sup>-1</sup>)</b>
Ag	0,01 à 1
As	1 à 50
B	2 à 100
Ba	50 à 3 000
Co	0,5 à 40
Cr	5 à 1 000
Cu	2 à 100
Ga	2 à 50
Li	5 à 200
Mn	200 à 3 000
Mo	0,2 à 5
Ni	5 à 500
Pb	2 à 200
Rb	20 à 500
Sr	50 à 1 000

**II.4 Nickel :**

Le nickel est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28. L'éthymologie du mot Nickel provient du suédois kopparnickel, ce qui signifie "Faux-Cuivre" et de l'allemand kupfernickel, pour "cuivre du diable".

Ces qualificatifs peu flatteurs proviennent de l'impossibilité d'extraire le cuivre de ce qu'on croyait à l'époque du minerai de cuivre; on croyait que le "minerai de cuivre" avait subi un mauvais sort des démons. En fait, l'erreur était que les gens confondaient le minerai de cuivre avec celui de nickel qui est un élément propre, distinct du cuivre [32].

**II.4.2 Caractéristiques :**

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe du fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est ferromagnétique, et est fréquemment accompagné de cobalt. Il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme [32].

**II.4.3 Toxicité :**

Le tableau II.4 nous donne le classement des métaux selon leurs toxicités.

**Tableau II.4:** Classement des métaux selon leurs toxicités.

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

Le Centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon.

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. La réaction la plus fréquente est une

dermatite de contact provoquées par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.).

Malgré ce fait incontestable de sa toxicité, le nickel est resté partie intégrante de la construction des pièces en Euros. Exemple : dans la couronne de la pièce de 2€ ou dans le centre de la pièce de 1€ il y a du nickel (toxique), mais se rajoute le cupronickel (alliage de cuivre et nickel) et aussi un alliage avec de plus fortes proportions de cuivre pour les pièces de 1,2, et 5 centimes d'Euros [33].

#### II.4.4 Utilisation du nickel :

Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de nickel mais à celle des aciers), les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories [32] :

- Les alliages fer-nickel : ils sont utilisés pour leurs propriétés physiques, parfois étonnantes. Par exemple, l'invar, alliage fer-nickel contenant 36 % de nickel (FeNi36), est quasiment non dilatable en dessous de 200 °C. Il y est utilisé en cryogénie (cuve des navires méthaniers), en physique des lasers (éléments de structure) ou dans les écrans de téléviseurs cathodiques (shadowmask). Les propriétés physiques des alliages fer-nickel mises à profit sont les propriétés magnétiques (Mu-métal, alliages à forte perméabilité magnétique, alliages à bas point de Curie, alliages magnétostrictifs), élastiques (alliages à très faible coefficient thermoélastique), ainsi que leurs extraordinaires propriétés de dilatation (alliages non dilatables ou à dilatation contrôlée) [34].
- Les alliages cuivre-nickel (cupronickels) : ils présentent une très bonne résistance à la corrosion en milieu acide ou marin, ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage [35].
- Les superalliages : c'est ainsi qu'on appelle une famille d'alliages de composition complexe, à base de nickel (ou de cobalt), comme le nichrome, présentant une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température et de très bonnes propriétés mécaniques (limite élastique élevée, résistance au fluage). Ce sont des matériaux de choix pour les turboréacteurs (aéronautique) et certaines chaudières. Le développement de ces alliages a accompagné celui des moteurs d'avion depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle [34].

Des sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie. Certaines enzymes utilisent du nickel comme centre catalytique [36].

**II.5 Différents procédés de traitement des effluents métallifères :****II.5.1 METHODES CHIMIQUES :****II.5.1.1 Traitement par neutralisation :**

La neutralisation est un traitement qui consiste à modifier le pH d'une eau résiduaire pour l'amener à une valeur d'environ 7.5 à 8.5 avant de la rejeter dans l'émissaire[37]. Il s'agit d'une opération dans laquelle on ajoute à une eau à caractère basique ou acide une quantité suffisante soit d'acide soit de base, de manière à réaliser un échange protonique complet entre les deux constituants acide et basique [38].

La neutralisation des métaux lourds provoque toujours la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes s'ils ne sont pas présents à l'état d'ions complexes.

La neutralisation de l'eau résiduaire a deux buts :

- D'une part elle doit amener les eaux résiduaires à un pH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques.
- D'autre part, la neutralisation doit convertir les métaux lourds toxiques dissous en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires par une simple décantation

Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas pouvoir éliminer des ions métalliques à des concentrations faibles [37].

**II.5.1.2 Traitement par précipitation et coprécipitation :**

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour des métaux des eaux industrielles. 75% des usines d'électroplacage emploient la précipitation obtenant des hydroxydes, carbonates ou sulfures [39]. La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées industrielles consiste à les précipiter sous formes d'hydroxydes par ajout de produit chimique tels que du CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, NaOH et NH<sub>4</sub>OH.

La coprécipitation est moyen souvent efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents de traitement de surface et les rejets d'hydrométallurgie [41]. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer ajouté sous forme de FeCl<sub>3</sub>, de FeSO<sub>4</sub> ou de Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. La formation d'hydroxyde de fer entraîne par coprécipitation, selon le pH utilisé, l'enlèvement des autres métaux [40].

Le tableau II.5 nous donne quelques applications du procédé de précipitation et coprécipitation.[40]

**Tableau II 5:** Exemples d'application des procédés de précipitation et coprecipitation.

Type d'effluent à traiter	Technologie utilisée
Eau de lixiviation de boue d'épuration municipale	Précipitation avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Eau usée industrielle de transformation de nickel	Précipitation et coprecipitation avec carbonate de fer
Eau usée industrielle d'électroplacage de métaux	Précipitation et coprecipitation avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Na}_2\text{S}$
Eau usée industrielle de placage du zinc	Précipitation et coprecipitation avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{FeSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Solution aqueuse de métaux	Précipitation avec $\text{NaOH}$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
Eau usée municipale et industrielle	Précipitation avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{NaOH}$ , et $\text{Mg}(\text{OH})_2$

### II.5.1.3 Traitement par oxydoréduction :

L'oxydation est une opération par laquelle on ajoute à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur, une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants. Ces réactions chimiques sont mises en œuvre en particulier dans le traitement de détoxification des effluents de galvanoplastie pour la réduction des chromates ( $\text{Cr}(\text{VII})$ ) [40].

### II.5.2 Les méthodes électrochimiques :

#### II.5.2.1. Cémentation :

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (par exemple : oxydation du fer métallique ( $\text{Fe}$ ) en  $\text{Fe}^{2+}$ ) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (exemple : réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$ ). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction d'oxydation réduction [41].

Les métaux utilisés pour la cémentation ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$  et  $\text{Zn}$ ) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70 % à plus de 99 % selon les systèmes de traitement des effluents considérés [42].

**II.5.2.2 Electrolyse :**

Ces méthodes sont mises en œuvre dans certains procédés industriels. L'électrolyse est l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique : Les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode [43].

La récupération du cuivre par électrolyse est notamment appliquée au traitement des bains de décapage. L'électrolyse peut être aussi appliquée à la récupération du nickel, néanmoins l'efficacité du traitement est faible permettant dans le meilleur des cas, la récupération de seulement 65 à 70% du nickel présent dans les effluents traités [44].

**II.5.2.3 Les méthodes membranaires :**

Les procédés membranaires sont des traitements poussés de purification de l'eau. Leurs emplois nécessitent un prétraitement préalable afin d'éviter un colmatage trop rapide de la membrane et d'optimiser l'élimination des composés indésirables.

**II.5.2.4 Osmose inverse :**

L'osmose inverse est un système comportant une membrane semi-perméable séparant une solution aqueuse saline moins concentrée. La membrane semi-perméable a la propriété de laisser passer l'eau pure (solvant) et non les corps en solution (ions).

L'osmose inverse consiste à appliquer à la saline une pression supérieure à la pression osmotique, il y a transfert du solvant vers le compartiment contenant le solvant pur, ceci conduit à un enrichissement en sel de la solution [45].

L'une des applications de l'osmose inverse est la récupération du nickel, le chrome, le cuivre et le zinc dans l'industrie métallurgique.

**II.5.2.5 Electrodialyse :**

C'est une opération qui se réalise dans un électrodialyseur. L'existence d'un champ électrique permet de renforcer le transfert des ions.

Une membrane perméable aux anions est placée entre deux électrodes. Après l'application du champ électrique, les anions se déplacent vers l'anode tandis que les cations sont bloqués par la membrane, pour conserver l'électroneutralité du système. L'électrodialyse doit avoir lieu simultanément aux électrodes.

- Au niveau de l'anode : l'oxydation qui génère des ions  $H^+$  compense l'arrivée des anions à travers la membrane
- Au niveau de la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions  $OH^-$  compense le départ des anions [46].

**II.5.3 Les méthodes physico-chimiques :****II.5.3.1 Traitement par échange d'ions :**

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, minérales ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique, qui comportent des fonctions acides ou basiques susceptible d'échanger leurs ions mobiles avec les ions de même signe contenus dans la solution avec lesquelles ils sont mis en contact.

Cette permutation, ne modifie ni l'aspect, ni la structure, ni le caractère insoluble de l'échangeur d'ions, par contre elle permet de modifier la composition ionique de la solution à traiter [47].

La capacité de rendement de l'installation d'échangeurs d'ions dépend essentiellement de la qualité des eaux résiduaires [37].

Ce procédé convient pour le traitement des eaux résiduaires d'ateliers de galvanoplastie et des usines d'affinages d'or et d'argent ainsi que pour les eaux de mines contenant du nickel et du plomb [45].

Toutefois ce procédé présente certains inconvénients qui sont dus à la sensibilité des résines à la présence du fer, de l'Aluminium, de la matière colloïdale et de la matière en suspensions.

**II.5.3.2 La sorption :****II.5.3.2.1 L'adsorption :**

L'adsorption définit la capacité de certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules d'une manière plus ou moins réversible.

Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles et zéolites...) ou organiques. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif [48].

**II.5.3.2.2 La biosorption :**

La biosorption signifie la rétention des polluants par une biomasse vivante ou non vivante avec un mécanisme passif (indépendant du métabolisme). Le terme biosorption est utilisé pour indiquer les variétés de mécanismes intervenant dans le procédé d'élimination des polluants (adsorption physique et chimique, interaction électrostatique, échange ionique, complexations, chélation, et micro précipitation.) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires) [49].

#### **II.5.4 LES METHODES BIOLOGIQUES**

Les méthodes biologiques servant à l'élimination des métaux lourds sont principalement des méthodes de phytoremédiation utilisant des plantes spécifiques :

##### **II.5.4.1 La rhizofiltration :**

Ce traitement est un processus de traitement de métaux lourds par les racines des végétaux, au cours du transit d'un affluent pollué au travers de la masse racinaire (bassin, lagune, canal...). Les mécanismes mis en jeu sont nombreux, il s'agit surtout d'adsorption et précipitation de sels de métaux [50].

##### **II.5.4.2 La phytoextraction :**

C'est un processus d'extraction et d'accumulation des contaminants dans les tissus des racines et les parties aériennes des végétaux; la technique est utilisée pour les métaux lourds qui sont littéralement pompés par les plantes et transférer ainsi du sol (à condition qu'ils soient accumulables en quantité suffisantes par les plantes sans devenir toxiques) [50].

***Chapitre III : Généralités sur les  
dattes***

### III.1 Introduction:

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera*) est la plus importante culture des zones arides et semi-arides. Il joue un rôle important dans la vie économique et sociale des populations de ces régions [51]. Il donne une gamme étendue de produits dont la datte [52]. La production Algérienne pour la campagne agricole 2005-2006, est estimée à 4.921.880 quintaux de dattes, toutes variétés confondues [53], avec plus de 940 variétés répertoriées [54]. En plus de la valeur énergétique élevée apportée par les sucres (environ 3000 calories par kilogramme de dattes) [52]; la datte renferme d'autres nutriments essentiels pour l'organisme. De par leur composition physico-chimique et biochimique, en plus de sa consommation directe, la datte peut être utilisée comme matière première dans l'élaboration de nombreux produits dont le sucre liquide, les pâtes de dattes, les jus, les sirops, les boissons gazeuses, la confiserie, l'alcool, le vinaigre [55]. L'étude des caractéristiques des dattes permet non seulement leur valorisation, mais aussi de fournir, des informations pour leur utilisation en particulier dans des procédés biotechnologiques.

### III.2 Généralités sur le palmier dattier :

#### III.2.1 Historique :

Le palmier dattier est l'un des arbres fruitiers le plus anciennement cultivé. Les documents les plus anciens en Mésopotamie (Irak actuellement) montrent que sa culture se pratique depuis 3500 ans avant J.C. Dans la même époque, les dattiers étaient cultivés en Irak occidental, à travers l'Arabie et jusqu'en l'Afrique du Nord.

Ce n'est qu'au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle que les plantations furent établies dans les vallées chaudes de Californie et dans l'Arizona méridional. Au cours des siècles et au Maghreb, le palmier a fait l'objet de différentes plantations réparties dans des lieux disposants relativement d'eau. Le palmier dattier permet une pérennité de la vie dans les régions désertiques. Ses fruits sont un excellent aliment grâce à leurs effets toniques et légèrement laxatifs [56].

#### III.2.2 Taxonomie :

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* par Linne en 1753. *Phoenix* dérivé de *Phoinix*, nom du dattier chez les grecs de l'antiquité qui le considéraient comme arbre des phéniciens ; *dactylifera* vient du latin *dactylis*, dérivant du grec *dactylus*, signifiant doigt (en raison de la forme du fruit), associé au mot latin *fero*, porté, en référence aux fruits.

Le genre *Phoenixdactylifera*L fait parti de la classe des Monocotylédones, d'une famille de plantes tropicales (*Palmoeou Arecaceae*), la mieux connue sur le plan systématique. Elle est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six

familles. La sous famille des Coryphoideae est elle-même subdivisée en trois tribus [57].

### **III.2.3 Morphologie :**

C'est un grand palmier de 20 à 30 m de haut, au tronc cylindrique (le stipe), portant une couronne de feuilles, les feuilles sont pennées divisées et longues de 4 à 7 m. L'espèce est dioïque et porte des inflorescences mâles ou femelles, les fleurs femelles aux trois carpelles sont indépendants, dont une seule se développe pour former la datte (le fruit) [59].

### **III.2.4 Ecologie :**

Le palmier dattier ne vit pas en région tropicale humide comme les autres *palmae*, mais en région subtropicale sèche, spontané dans la plupart des régions du vieux monde où la pluviométrie est inférieure à 100 mm par an [57].

Le palmier dattier est un arbre qui résiste mieux au froid, à la sécheresse et qui exige beaucoup de chaleur, il est sensible à l'humidité surtout pendant la période de fructification et de floraison [56].

### **III.2.5 Exigences écologiques du palmier dattier**

#### **III.2.5.1 Les exigences climatiques**

##### **III.2.5.1.1 La température**

Le palmier dattier est une espèce thermophile. Son activité végétative se manifeste à partir de 7 à 10°C selon les individus, les cultivars et les conditions climatiques. Elle atteint son maximum de développement vers 32°C et commence à décroître à partir de 38°C. La floraison se produit après une période fraîche ou froide [58,60]. La somme des températures nécessaire à la fructification (indice thermique) et de 1000 à 1660°C, selon les régions phoenicicoles (1854°C à Touggourt et 1620°C à Bechar) [56]. La période de la fructification débute à la nouaison et se termine à la maturation des dattes, elle varie de 120 à 200 jours selon les cultivars et les régions [58].

##### **III.2.5.1.2 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 [56].

### III.2.5.1.3. L'humidité de l'air :

Les faibles humidités de l'air stoppent l'opération de fécondation et provoquent le dessèchement des dattes au stade de maturité, au contraire les fortes humidités provoquent des pourritures des inflorescences et des dattes, respectivement au printemps et à l'automne. Donc le dattier est sensible à l'humidité de l'air [63]. Les meilleures dattes sont récoltées dans les régions où l'humidité de l'air est moyennement faible (40%) [61].

### III.2.5.1.4 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. Les vents ont aussi une action sur la propagation de quelques prédateurs des palmiers dattiers comme *Ectomyeloiscératoniae* [62].

### III.2.5.2 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 [63].

### III.2.5.3. Les exigences hydriques

Malgré que le palmier dattier est cultivé dans les régions les plus chaudes et plus sèches du globe, il est toujours localisé aux endroits où les ressources hydriques du sol sont suffisant pour subvenir assez aux besoins des racines. Les besoins du palmier en eau dépendent de la nature de sol, des variétés ainsi que du bioclimat. La période des grands besoins en eau du palmier se situe de la nouaison à la formation du noyau de fruit [64].

## III.2.6 Répartition géographique et production du palmier dattier

### III.2.6.1 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. Les dix principaux pays producteurs estimés en 2002 par la FAO sont figurés dans le tableau III.6.

**Tableau III 6:** Les dix principaux producteurs des dattes (FAO 2002).

<b>Pays</b>	<b>Pourcentage de la production mondiale (%)</b>
Egypte	17
Iran	14
Arabie Saoudite	13
Emirats	12
Iraq	10
Pakistan	10
Algérie	7
Oman	4
Soudan	4
Libye	2

### III.2.6.2 Production Algérienne et sa répartition géographique :

Le patrimoine phoenicicole Algérien, estimé en 1996 à plus de 10 millions de palmiers, se caractérise par une diversité exceptionnelle aussi bien dans les variétés que les techniques utilisées. Ces palmiers, peuplés de cultivars peu intéressants (non commercialisables et à conservation difficile) sont aujourd'hui menacés de disparition. Ainsi les véritables palmeraies commencent sur le versant Sud de l'Atlas saharien, par les palmeraies DegletNour de Biskra (Tolga) à l'Est, par celles du M'Zab au centre de Bni-Ounif à l'Ouest. A l'extrême Sud du Sahara, l'Oasis de Djanet constitue la limite méridionale de la palmeraie Algérienne [65].

**Tableau III.8:** Principales variétés de dattes algériennes et leur localisation.

Variétés	Nombre de palmiers	Localisation
Ghars	2.500.000	OuedRigh, Zibens, Ouedsouf, Ouargla, M'zab, El golia.
DegletNour	1.500.000	OuedRigh, Zibens, Ouedsouf, Ouargla, M'zab, El golia.
MechDegla	1.500.000	OuedRigh, Zibens, Ouedsouf.
Tilemson	500.000	Touat, El Boléa, Gourara, Tidikelt.
Tin-Nacer	400.000	Touat, El golia, Tidikelt.
Degla Beida	300.000	OuedRigh, Zibens, Ouedsouf.
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, Ouedsouf, OuedRigh,
Tanteboucht	10.000	Oued Righ, Ouargla, Tidikelt.
Timedouel	8.000	M'zab, El golia.
Total des palmiers	7.015.000	

### III.3 Généralité sur Les dattes et les noyaux de dattes :

#### III.3.1 Définition

La datte est une baie, 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. La datte contient une seule graine dite "noyau" et sa partie comestible, est dite "chair" ou "pulpe" (figure III-3). Elle se compose de :

- Partie comestible, représentée par le mésocarpe dont la consistance peut être selon les variétés, le climat ainsi que la période de maturation :
  - Molle : le mésocarpe est très humidifié avec peu de saccharose (31% d'eau).
  - Demi molle : telle que la DegletNour (18% d'eau).
  - Sèche : telle que la Degla Beida, Hamraia et la MechDegla (12% d'eau).
- Partie non comestible, formée par la graine ou le noyau, ayant une consistance dure. Le noyau représente 10 % à 30 % du poids de la datte [66].

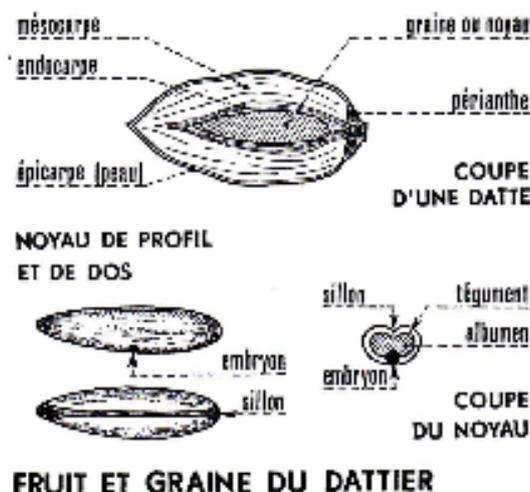


Figure III.4 : Fruit et graine du dattier [56].

### III.3.2 Caractéristiques morphologiques des dattes :

La datte est constituée d'une partie charnue (la chaire) et d'un noyau. Les dattes des cultivars présentent des caractéristiques morphologiques différentes. Les dattes se varient selon la couleur, la forme et le goût. Une datte est dite de qualité physiologique acceptable, quand elle présente [67] :

- Aucune anomalie et aucun endommagement.
- Un poids supérieur ou égal à 6 g.
- Un poids en pulpe supérieur ou égale à 5 g.
- Une longueur supérieure ou égale à 3,5 cm.

### III.3.3 Description de la datte Ghars

La datte Ghars se caractérise essentiellement par une consistance très molle, à maturité complète. Ses dimensions sont les suivantes [65]:

- Un poids moyen de 9 g ;
- Une longueur moyenne de 4 cm ;
- Un diamètre moyen de 1,8 cm.

Cette datte au stade Bser est de couleur jaune, mielleuse au stade Routabe et brun foncé à maturité. L'épicarpe est vitreux brillant, collé et légèrement plissé. Le mésocarpe est charnu, de consistance molle et de texture fibreuse. Le péricarpe est de couleur jaune-clair, légèrement voûté [68]. Les caractéristiques chimiques du Ghars sont données dans le tableau III-8.

Tableau III 8: Caractéristiques chimiques du Ghars.

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

### III.3.4 Caractéristiques physiologiques de noyaux de la variété Ghars :

C'est un noyau fin allongé avec des dimensions 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 ventrale est profonde, en forme de V [68].

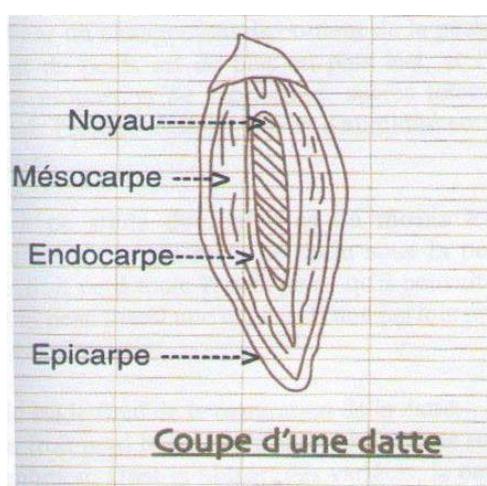


Figure III.5: Noyau de datte (profil et coupe) [68].

### III.5 Valorisation des sous-produit de Datte :

#### III.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 [69]. Les dattes de rebut, offrent une large gamme de sous-produits exploités par la population saharienne, à savoir [70] :

- 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.

**III.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 [71].

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) [72].

**Vin de datte :**

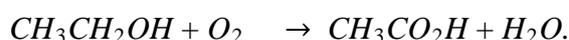
Le vin de datte est connu depuis la plus haute antiquité. Le procédé de fabrication comporte plusieurs opérations à savoir l'extraction, fermentation, filtration et conditionnement [73].

**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. On peut obtenir de 30 à 34 litres d'alcool pur pour 100 kilos de datte, soit environ 70 litres d'eau-de-vie [73]. 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 [71]. 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 [72].

**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 [71]. 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 [73].



**III.5.1.2 Valorisation par voie technologique :****Farine de dattes :**

En Algérie, les variétés sèches telles Déгла Baida 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 [72].

**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 [74].

**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 [71]. 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 [72].

**III.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 [75].

**III.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 [71].

**III.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 [77].

**III.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 [74].

## *Chapitre IV : Matériel et méthodes*

**IV Matériel et méthodes :**

Le but de ce chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que la technique analytique.

**IV.1 Produits utilisés :**

Les produits utilisés dans nos différentes expériences sont :

- Des cristaux de NaOH, 99% pur ;
- Acide nitrique  $HNO_3$ , type *Merk* 37% pur ;
- Chlorure de nickel hydraté ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ), 99% pur ;
- Des noyaux de dattes (GHARS).

**IV.2 Matériel utilisé :**

Le matériel utilisé pour nos différentes expériences est mentionné dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.9:** Matériel utilisé durant nos expériences.

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

**IV.3 Protocole expérimentale****IV.3.1 Préparation des adsorbants :**

Le choix de la variété de datte (Ghars) a été motivé par leur disponibilité et leur abondance.

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, les noyaux de dattes ont été broyés afin d'obtenir une poudre à différents diamètres (160-250  $\mu m$  ; 250-315  $\mu m$  ; 315-500  $\mu m$ ).

**Adsorbant natif :**

Pour éliminer les impuretés qui peuvent perturber le phénomène d'adsorption, les différentes fractions de noyaux de dattes broyées ont subi des lavages successifs à l'eau distillée ensuite un séchage à 105°.

**Adsorbant traité :**

Une quantité de la poudre a été traitée chimiquement avec une solution de soude (NaOH 0.05N), sous agitation pendant 4h (320 tr.min<sup>-1</sup>). Ensuite, cette poudre est lavée avec de l'eau distillée, et enfin séchés à 105 °C.

**IV.3.2 Préparation des solutions étalons :**

Pour l'étalonnage de l'appareil Absorption atomique de mesure de ions (Ni<sup>+2</sup>), nous avons préparé des solutions mères des ions (Ni<sup>+2</sup>) à 1g/L.

A partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles à la concentration désirée. Toutes ces solutions sont préparées avec de l'eau distillée acidifiée à 1% (HNO<sub>3</sub>).

**IV.4 Essai d'adsorption en batch:**

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, à savoir le pH, le temps de contact et la concentration des métaux lourds, concentration en adsorbant, granulométrie de l'adsorbant.

**IV.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<sub>3</sub>) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) selon le cas.

A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution. Les solutions sont filtrées avec du papier filtre à 10µm et les filtrats sont récupérés dans des flacons en plastique et acidifiés afin d'être analysés ultérieurement par la SAA.

Les gammes de pH ont été choisies de manière à éviter la précipitation de métal dans la solution, en tenant compte de la valeur de la constante de solubilité de l'hydroxyde de nickel ( $K_S(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-16}$  à T = 25°C).

Les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH sont donnés dans le tableau IV.10.

**Tableau IV.10:** Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH.

pH initial	1-6
Granulométrie de l'adsorbant	160-250 $\mu$ m
Masse de l'adsorbant	0,3g
Volume de la solution	100mL
Concentration initial en métal	2 mmol.L <sup>-1</sup>
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	300 tr.min <sup>-1</sup>
Durée d'agitation	4h

#### IV.4.2 Influence de la quantité de l'adsorbant :

L'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant sur la capacité de rétention des ions (Ni<sup>+2</sup>) consiste à maintenir la même concentration initiale du soluté (Ni<sup>+2</sup>) et faire varier la masse de l'adsorbant.

Le tableau IV.11 donne les conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant.

**Tableau IV.11:** Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant.

pH initial	5
Granulométrie de l'adsorbant $\mu$ m	160-250 250-315 315-500
Masse de l'adsorbant	1-20 g
Volume de la solution	1 L
Concentration initial en métal	2 mmol.L <sup>-1</sup>
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	300 tr.min <sup>-1</sup>
Durée d'agitation	6 h

#### IV.4.3 Influence du temps de contact (cinétique) :

L'étude cinétique de l'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> par les différents adsorbants, permet de déterminer le temps d'équilibre correspondant à une adsorption maximale, et qui consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle des ions Ni<sup>+2</sup> en fonction du temps. Le tableau IV.12 donne les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

**Tableau IV.12:** Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

pH initial	5
Granulométrie de l'adsorbant ( $\mu\text{m}$ )	160-250 250-315 315-500
Masse de l'adsorbant	3g
Volume de la solution	1L
Concentration initial en métal	$2\text{mmol.L}^{-1}$
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	$300\text{tr.min}^{-1}$
Durée d'agitation	6h

**IV.4.4 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 métal. Le tableau IV.13 nous donne les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration initiale :

**Tableau IV.13:** Paramètres opératoires de l'influence de la concentration initiale des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

pH initial	5
Granulométrie de l'adsorbant ( $\mu\text{m}$ )	160-250
Masse de l'adsorbant	3g
Volume de la solution	1L
Concentration initial en métal	Comprises entre 0,01 et $10\text{mmol.L}^{-1}$
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	$300\text{tr.min}^{-1}$
Durée d'agitation	24h

**IV.5 Analyse des ions  $\text{Ni}^{2+}$** 

La méthode d'analyse utilisée dans le cadre de cette étude est la Spectroscopie d'Adsorption Atomique à flamme (SAA).

**IV.5.1 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  $\lambda$ . Ces longueurs d'onde

dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leurs sont donc spécifiques. 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:**

$$A = E \cdot l \cdot C \quad (11)$$

$A = -\log(I_0/I)$  : l'absorbance de la flamme ;

$I_0$  : l'intensité du faisceau émis ;

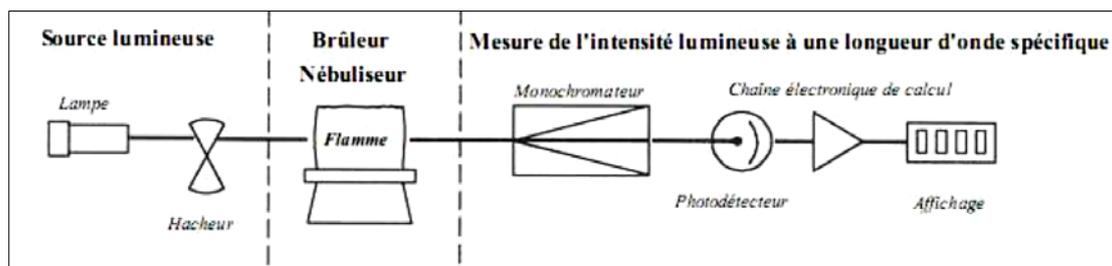
$I$  : l'intensité du faisceau après la traversée de la flamme ;

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

$l$  : longueur de la flamme traversée (cm).

#### IV.5.2 Dispositif Expérimental :

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil thermo Elemental, composé d'une lampe à cathode creuse servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données (Figure IV-1). Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant pour les l'élément dosé (Ni), un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ 2500°C.



**Figure IV.5:** Schéma de base d'un spectromètre d'absorption atomique.

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

**IV.5.3 Limite de détection des ions Ni<sup>2+</sup>**

Un étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide d'une série de dilution obtenues par une solution mère de 1g/L de Ni<sup>2+</sup>.

Le tableau IV.14 donne les limites de détection des ions Ni<sup>2+</sup> pour une longueur d'onde de 323,3nm.

**Tableau IV.14:** Les limites de détection de l'élément Ni.

Elément	Gamme de dosage (mg.L <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )
Ni	4,2-200	323,3

***Chapitre V : Interprétation des  
résultats***

## V.1 Introduction

Dans ce chapitre nous étudierons l'élimination des ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  en milieu aqueux en présence des différents types d'adsorbants mentionnés précédemment.

Les différents paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption sont étudiés, à savoir le temps de contact, le pH, la concentration en adsorbat, la granulométrie de l'adsorbant et la masse de l'adsorbant.

## V.2 Influence des conditions opératoires

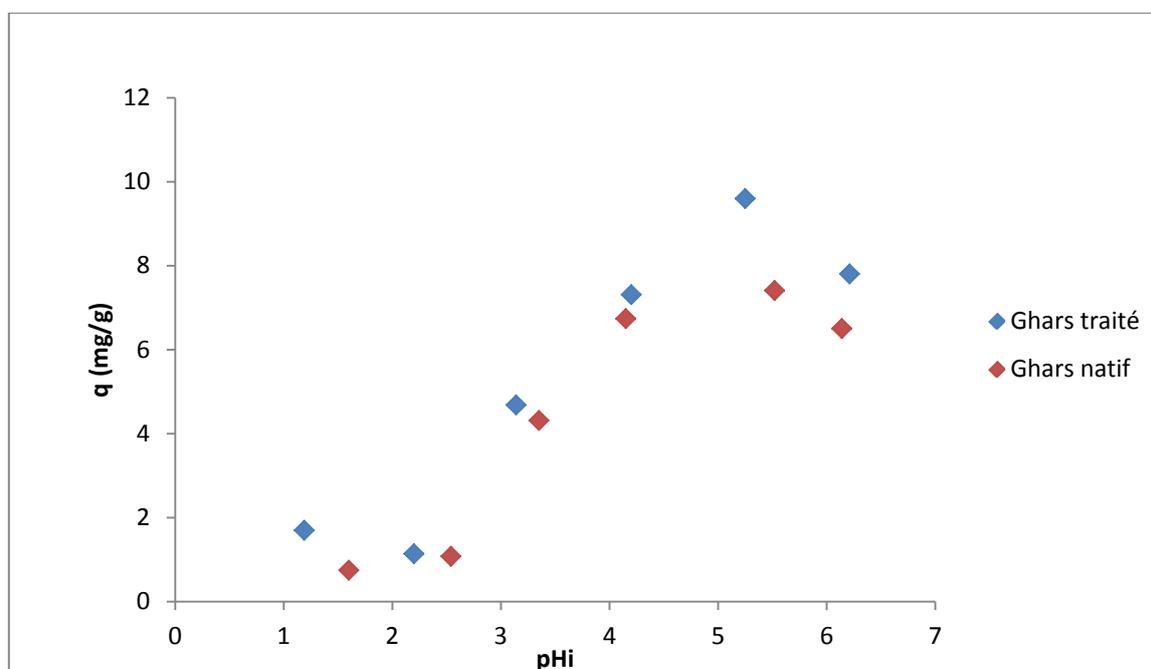
### V.2.1 Influence de pH initial sur la capacité d'adsorption

Le pH initial de la solution est un paramètre qui joue un rôle très important dans les phénomènes de l'adsorption qui peut être à l'origine du type de mécanisme mise en jeu. Différents travaux ont montré l'effet du pH sur l'adsorption du métal [78, 79,80], et les résultats ont indiqué que les valeurs du pH de la solution pourraient de manière significative influencer l'adsorption. Nous avons étudié l'influence du pH initial sur les capacités d'adsorption de métal  $\text{Ni}^{2+}$ . Nous avons utilisé les noyaux de dattes de la variété Ghars comme adsorbant.

Nous constatons d'après la figure V.6 que l'adsorption des ions métalliques sur les noyaux de dattes entraîne une augmentation progressive du pH de la solution au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Le pH optimal pour une capacité d'adsorption maximale des ions  $\text{Ni}^{2+}$  est autour de 5 pour une concentration initiale des ions nickel de  $2\text{mmole.L}^{-1}$  pour les deux adsorbants natif et traité.

Ces comportements fournissent une indication préliminaire du comportement de l'adsorbant vis-à-vis du métal. La dépendance de la capacité d'adsorption en fonction de pH peut être expliquée en considérant la nature de l'adsorbant. Les adsorbants contiennent un grand nombre de groupements fonctionnels sur leurs surfaces, parmi lesquels les groupements carboxyliques. À pH faible, des groupements carboxyliques sont étroitement associés aux ions hydroniums et par conséquent l'accès des ions métalliques aux ligands sera restreint. Avec l'augmentation du pH, les groupements carboxyliques prennent une charges négatives ce qui entraîne une augmentation des forces d'attractions électrostatiques entre ces charges et les métaux et par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption sur la surface des adsorbants. L'effet de pH peut encore s'expliquer par rapport à la concurrence entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions métalliques. À pH faible, la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminué ce qui favorise le rapprochement et la liaison des ions métalliques avec les donneurs libres des groupements présents sur la surface des adsorbants.

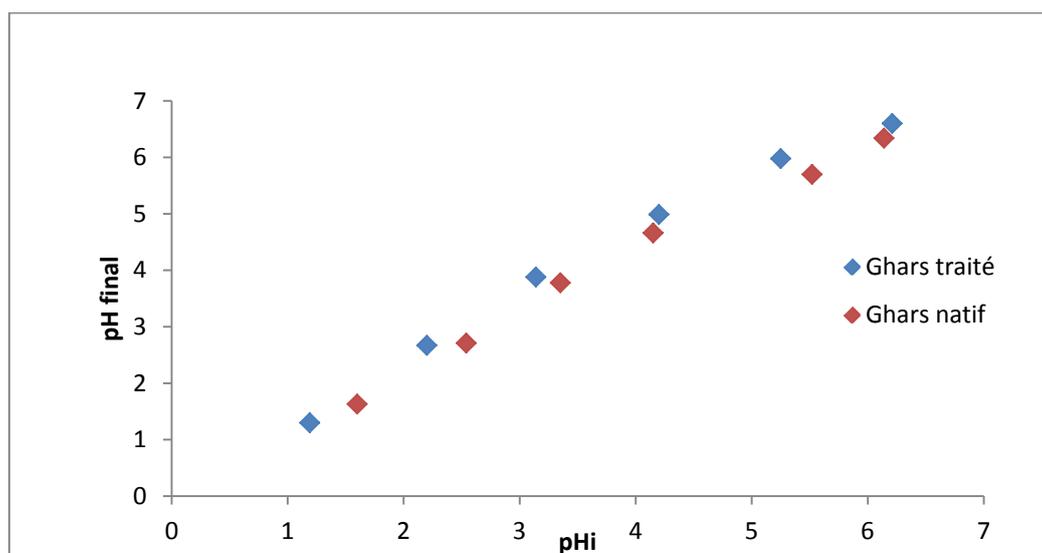
Il est important de noter ici que les capacités d'adsorption de l'adsorbant traité sont supérieures à celles de l'adsorbant natif. Cette légère augmentation de la capacité d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{+2}$  pour l'adsorbant traité peut être due au traitement chimique par NaOH, qui entrainera l'apparition des groupements carboxyliques sur la surface de l'adsorbant. Ces groupements sont responsables en majorité à la fixation des ions  $\text{Ni}^{+2}$ .



**Figure V.6 :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques ( $\text{Ni}^{+2}$ ) en fonction du pH initial pour les deux adsorbants traité et natif.

La figure V.7 nous donne la variation du pH final ou pH d'équilibre de l'adsorption en fonction du pH initial pour les deux adsorbants. Nous remarquons une augmentation du pH final par rapport au pH initial. Cette augmentation est plus importante pour les pH acide, ce qui montre que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  participent eux aussi et de manière active selon le pH initial du milieu à l'équilibre adsorbât – adsorbant. En analysant la figure V.7 nous constatons que la quantité des protons  $\text{H}_3\text{O}^+$  échangée avec les adsorbants est plus importante pour des pH inférieur (pH acide) à l'inverse de la capacité d'adsorption des ions métalliques. Nous pouvons ainsi déduire que l'adsorption peut être due en partie à un phénomène d'échange ionique.

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



**Figure V.7** : Variation de pH final en fonction de pH initial pour les deux adsorbants traité et natif pour une concentration initiale de  $2\text{mmole.L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ .

### V.2.2 Influence de temps de contact sur la capacité d'adsorption

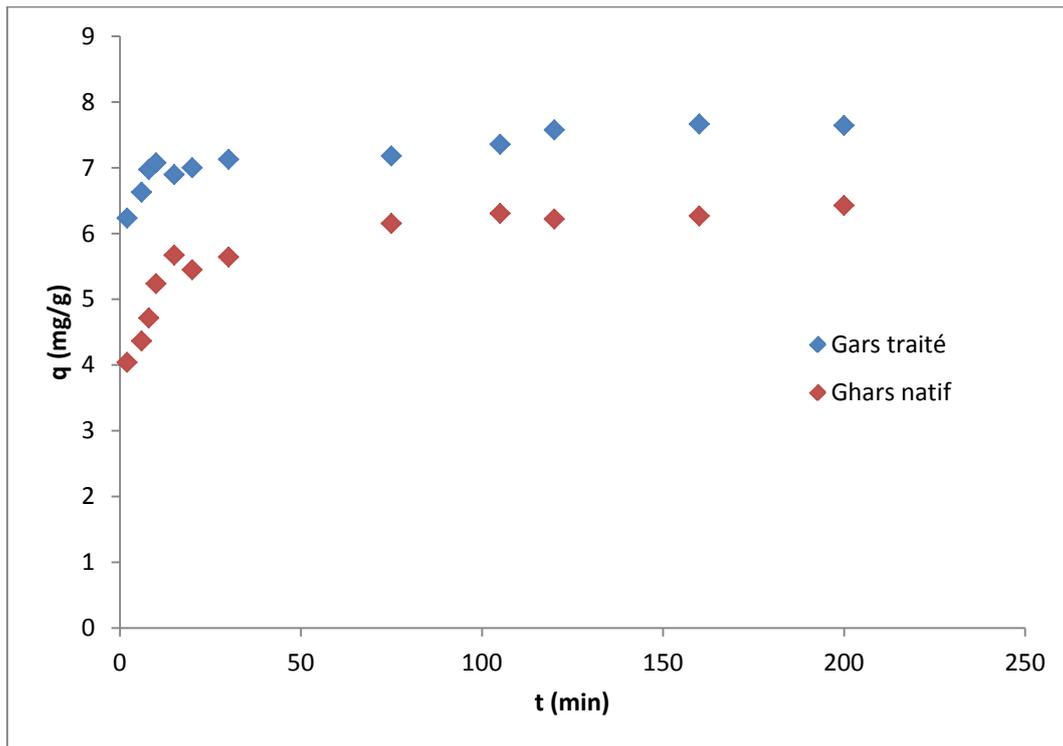
La cinétique de l'adsorption des ions métallique est un paramètre important pour le choix des conditions de fonctionnement optimales des systèmes d'adsorption.

La figure V.8 montre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les deux adsorbants natif et traité.

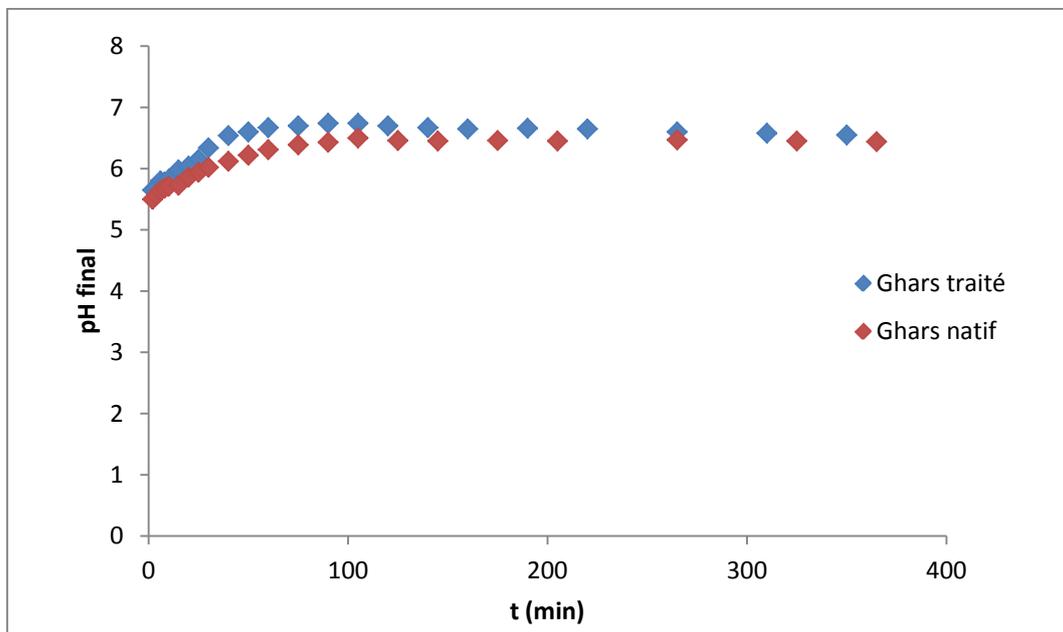
À mesure que le temps de contact augmente, les capacités d'adsorption augmentent jusqu'à atteindre un pallier qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant. Ces variations de la capacité d'adsorption peuvent être dues au fait que, au commencement, tous les sites d'échange de l'adsorbant sont vides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

Nous observons que le temps de contact de 100 min est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les deux adsorbants, natif et traité, et que la capacité d'adsorption pour l'adsorbant traité est toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif.

Nous pouvons également constater que 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 montre la figure V.9. Cette augmentation peut traduire l'échange et la compétition des ions cationiques ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) avec les adsorbants, ce qui a été confirmé par l'étude de l'influence de pH sur la capacité d'adsorption.



**Figure V.8 :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques ( $\text{Ni}^{+2}$ ) en fonction de temps de contact pour les deux adsorbants traité et natif.



**Figure V.9 :** Variation de pH final en fonction de temps de contact pour les deux types d'adsorbants.

### V.2.3 Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption

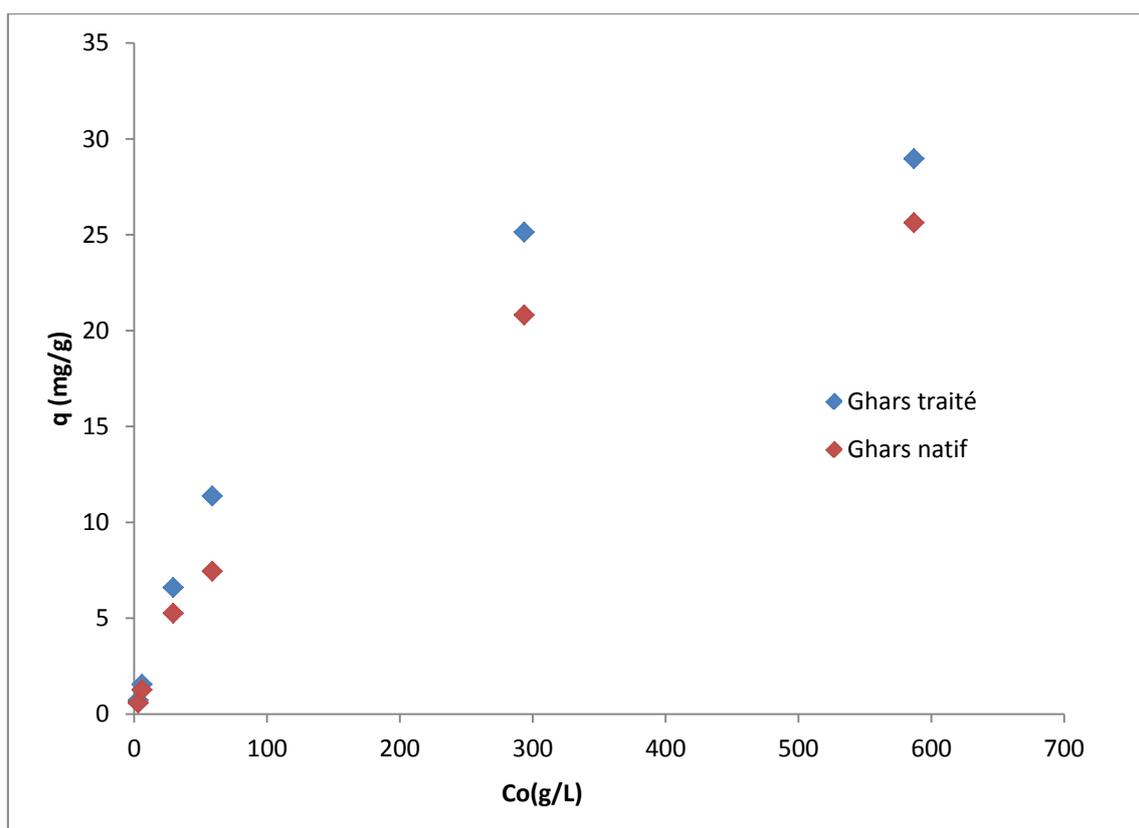
La figure V.10 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ) sur les adsorbants natif et traité.

Il convient de noter que durant toutes nos expériences, il n'y a eu de précipitation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme d'hydroxyde et ce en se référant au pH du milieu et à la constante de solubilité des hydroxydes de nickel à température de 25°C.

Afin d'atteindre la capacité d'adsorption maximale de saturation de tous les sites actifs (disponibles pour l'interaction avec les ions métalliques) de l'adsorbant, une gamme de concentration initiale des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  allant jusqu'à 1000 mg/L a été utilisée.

Nous notons d'après la figure V.10 que les capacités maximales expérimentales d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur les deux types d'adsorbants traité et natif sont respectivement autour de 29  $\text{mg.g}^{-1}$  et 25  $\text{mg.g}^{-1}$ .

Nous remarquons que la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'adsorbant traité est toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif quelque soit la concentration initiale des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .



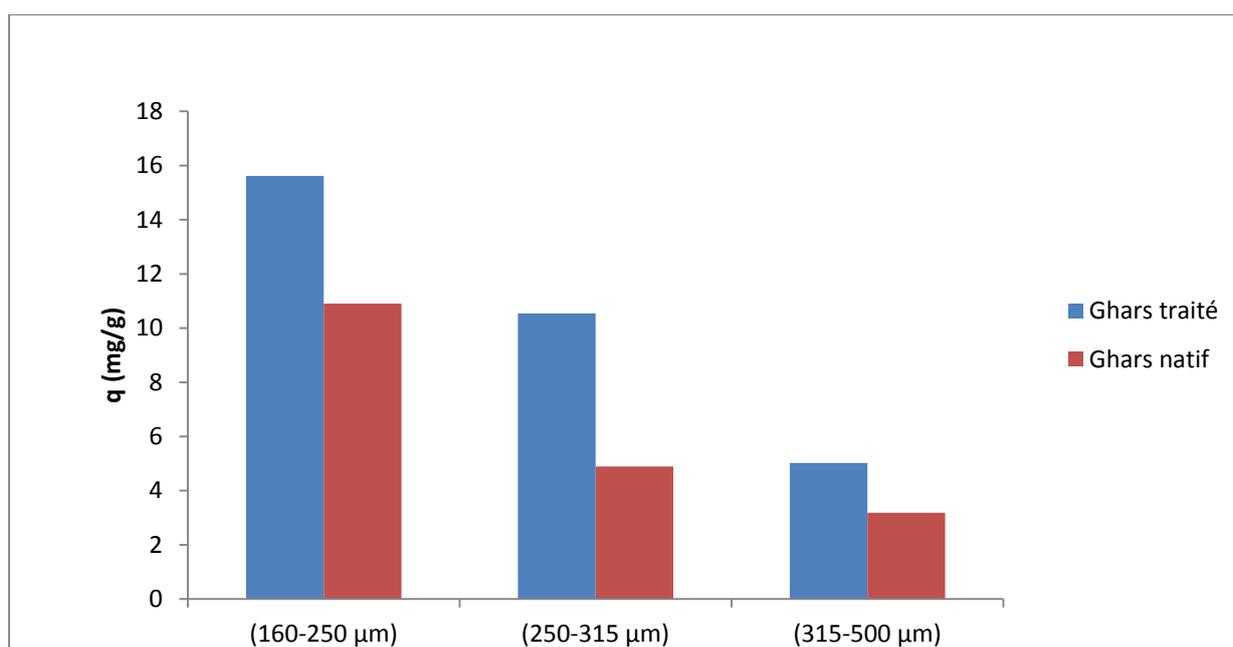
**Figure V.10** : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions  $\text{Ni}^{2+}$  pour les adsorbants traité et natif.

#### V.2.4 Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption :

La figure V.11 montre l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques en fonction de différentes fractions granulométriques de l'adsorbant traité et de l'adsorbant natif. La capacité d'adsorption, comme nous le montre la figure V.11, diminue avec l'augmentation du diamètre des adsorbants. Cette augmentation a été observée par plusieurs auteurs sur différents adsorbant-adsorbât [78]. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange ou de la surface spécifique de l'adsorbant. Cette surface est étroitement liée aux diamètres des particules des noyaux de dattes utilisés.

En passant de 315-500 $\mu\text{m}$  à 160-250 $\mu\text{m}$  la capacité d'adsorption pour l'adsorbant traité passe de 7mg/g à 16mg/g, soit une augmentation de 120%. Cette augmentation, pour l'adsorbant natif, elle est de 130%.

Nous constatons, par ailleurs, que quelle que soit les dimensions des particules utilisés, la capacité d'adsorption pour l'adsorbant traité reste toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif.



**Figure V.11:** variation de la capacité d'adsorption en fonction de diamètre des particules des deux adsorbants traité et natif.

**V.2.5 Influence de la masse sur le taux d'élimination des ions Ni<sup>2+</sup> :**

La figure **V.12** montre l'évolution de taux d'élimination des ions métalliques (Ni<sup>2+</sup>) en fonction de la masse de deux types d'adsorbant traité et natif.

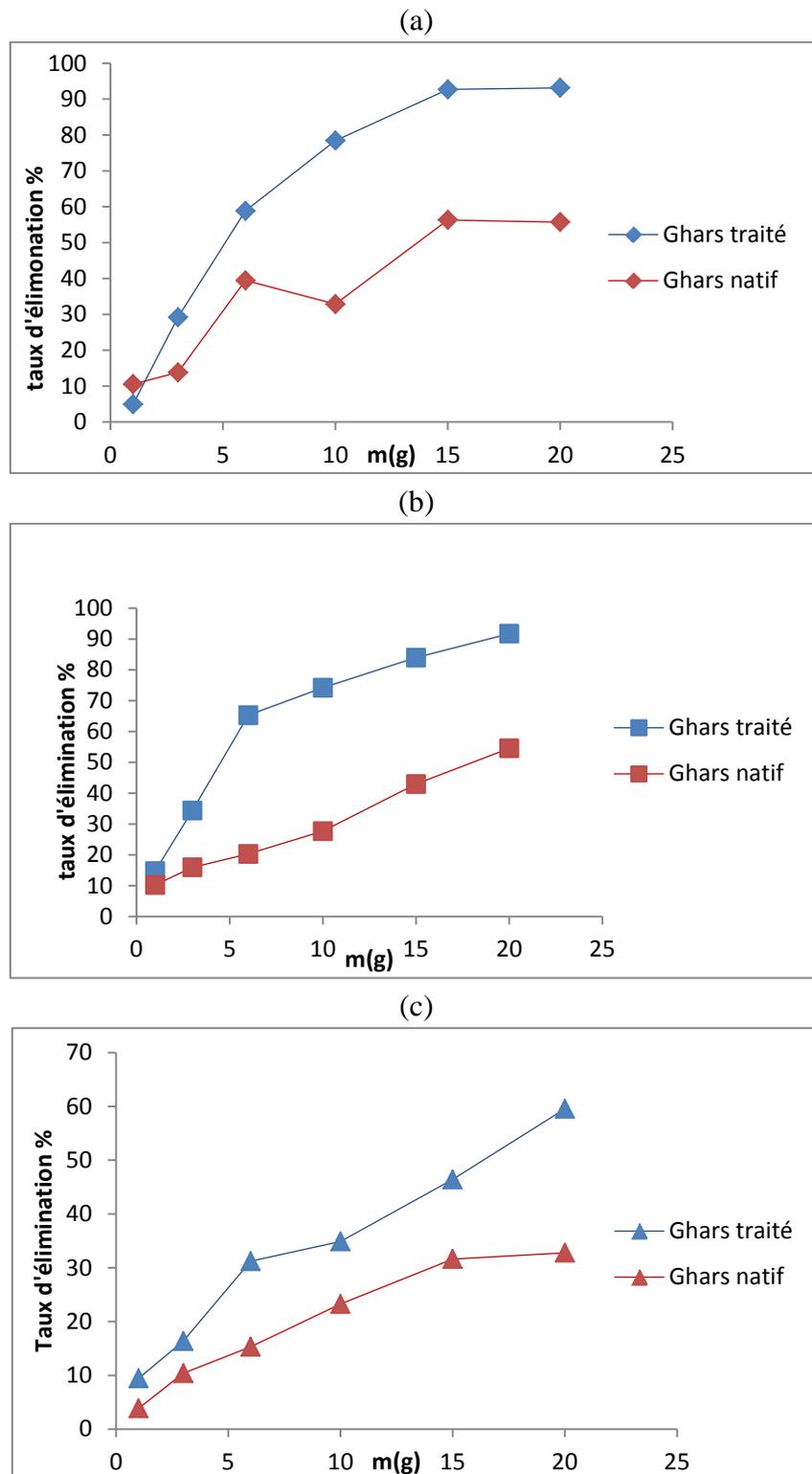
Nous observons une augmentation du taux d'élimination des ions nickel avec la masse d'adsorbant introduite. Pour une masse d'adsorbant de 20 g, le rendement d'élimination est autour de 93% pour l'adsorbant traité alors pour l'adsorbant natif, ce rendement est de 55%.

Le tableau **V.15** nous donne le rendement d'élimination des ions Ni<sup>2+</sup> pour différentes fractions de granulométries pour les deux adsorbants traité et natif de masse de 20g.

Ce tableau **V.15** montre que les meilleurs résultats sont obtenus avec la plus faible fraction de granulométrie utilisée, particulièrement pour l'adsorbant traité chimiquement.

**Tableau V.15:** Rendement d'élimination des ions Ni<sup>2+</sup> pour différentes fractions des granulométries pour les deux adsorbants, traité et natif.

Adsorbant	Granulométrie $\mu\text{m}$	Rendement %
Natif	160-250	55
	250-315	54
	315-500	59
Traité	160-250	93
	250-315	91
	315-500	32



**Figure V.12** : Variation de taux d'élimination des ions métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en fonction de la masse des adsorbants traité et natif : ((a): adsorbant de diamètre (160-250  $\mu\text{m}$ ), (b): adsorbant de diamètre (250-315 $\mu\text{m}$ ), (c): adsorbant de diamètre (315-500 $\mu\text{m}$ )).

### V.3 Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption :

#### V.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 expérimentaux, à savoir :

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

##### V.3.1.1 Cinétique pseudo premier ordre :

Elle obéit à l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (5)$$

Ou :

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

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

$q_e$  : capacité d'échange à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Après intégration, nous trouvons :

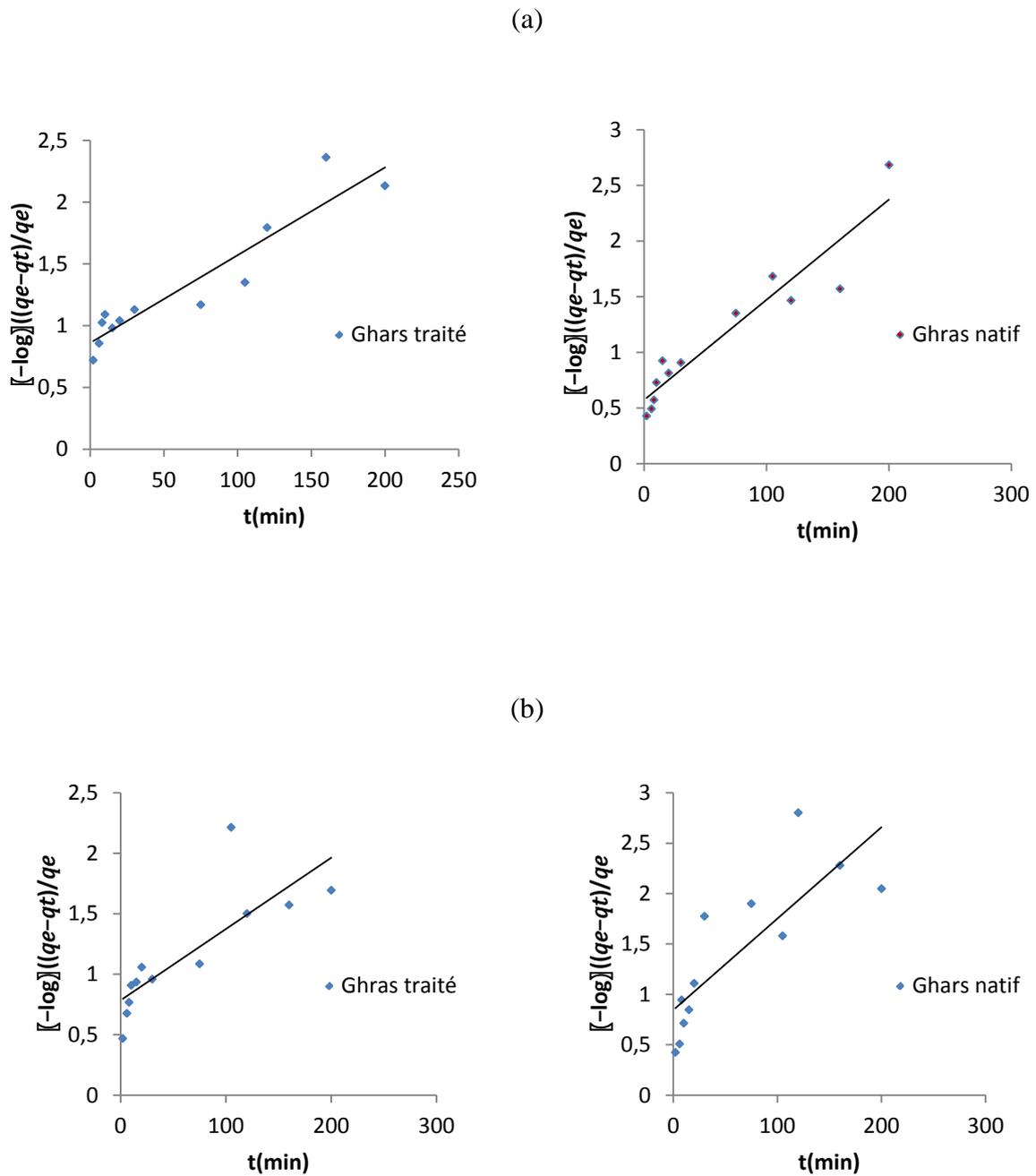
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (6)$$

Le modèle de pseudo premier ordre de Lagergren est :

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{K_1}{2,303} \cdot t \quad (11)$$

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 a pH=5.

La figure V-8 représente l'évolution de la fonction  $-\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right)$  en fonction du temps pour les deux adsorbants traité et natif à différentes fractions granulométriques.



**Figure (V.13) :** Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions métalliques pour l'adsorbant natif et traité des différentes granulométries à pH 5:  
 ((a):adsorbant de diamètre (160-250  $\mu\text{m}$ ), (b): adsorbant de diamètre (315-500 $\mu\text{m}$ ))

**V.3.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :**

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

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

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

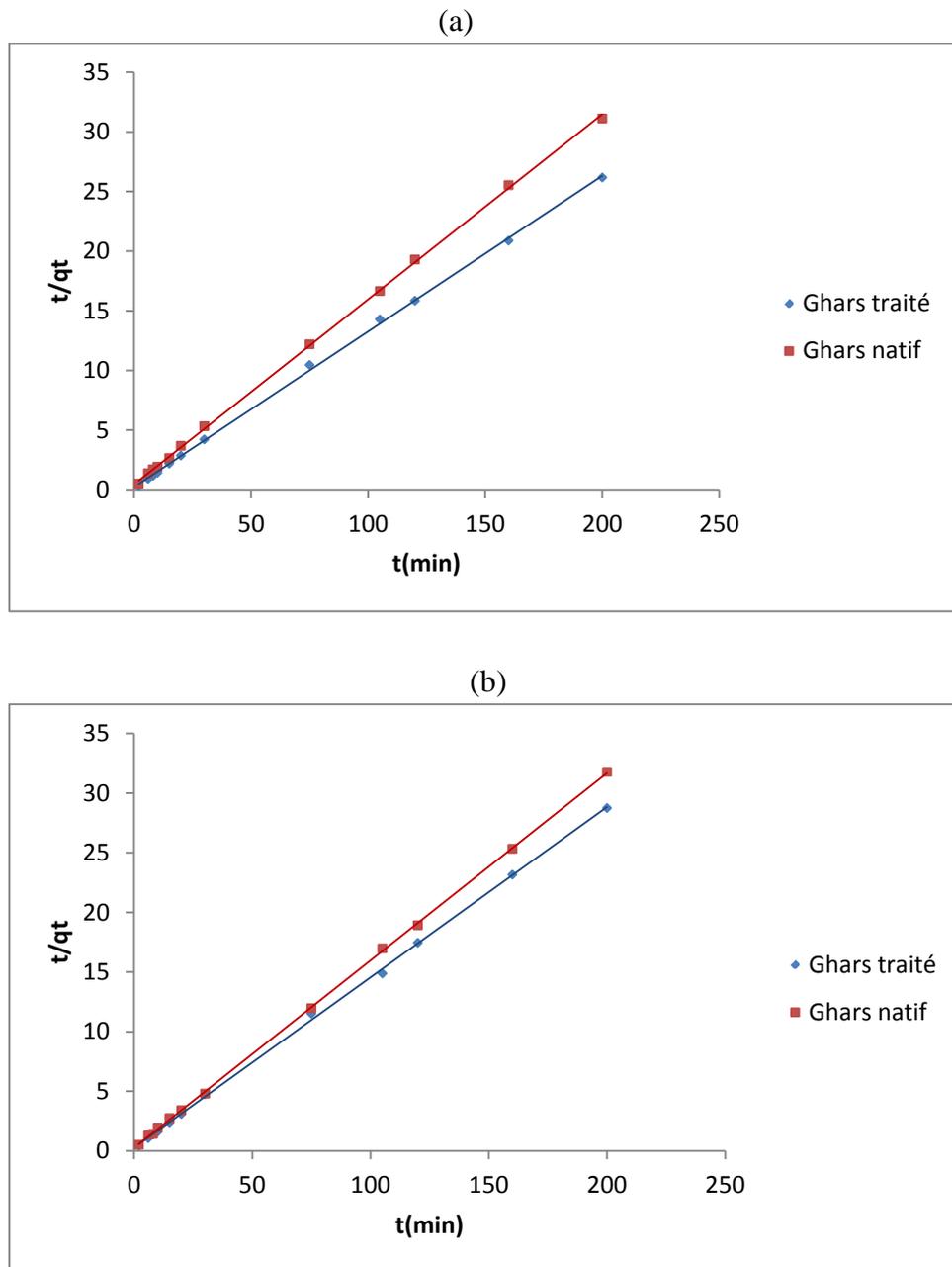
$K_2$  : une constante cinétique.

Après intégration on obtient l'équation.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps.

La figure **V.13** représente l'évolution de la fonction  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps pour les deux adsorbants traité et natif à différentes fractions granulométriques.



**Figure V.14** : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$ ) pour les deux adsorbants traité et natif à pH=5. ((a):adsorbant de diamètre (160-250  $\mu\text{m}$ ), (b): adsorbant de diamètre (315-500 $\mu\text{m}$ ))

### V.3.1.3 Conclusion :

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 le tableau pour les ions métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$ ) à pH 5.

**Tableau V.16** : Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$ ) à pH=5.

Type d'adsorbant	Granulométrie $\mu\text{m}$	Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Pseudo 2 <sup>eme</sup> ordre		
		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K1	R <sup>2</sup>	q <sub>e2</sub>	K2
Natif	160-250	0,89	6,5	0,02	0,99	6,44	0,5
	315-500	0,99	6,36	0,09	0,99	6,36	0,09
Traité	160-250	0,88	7,7	0,01	0,99	7,66	0,07
	315-500	0,65	7,02	0,01	0,99	7,00	0,07

D'après le tableau **V.16**, le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour les deux adsorbants utilisés.

Le modèle du pseudo second ordre suppose que l'adsorption est proportionnelle au nombre de site inoccupé sur la surface de l'adsorbant. Le traitement chimique par (NaOH) permet donc de supposer qu'il apporte une augmentation de la surface d'échange de l'adsorbant par une libération des groupements fonctionnels particulièrement carboxyliques et par conséquence une augmentation de la capacité d'adsorption.

### V.3.2 Isothermes d'adsorption :

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption du 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 pour décrire le phénomène de fixation des ions métalliques. Les constantes des deux modèles ont été déterminées après la linéarisation de ses deux modèles d'isothermes.

#### V.3.2.1 Application du modèle de Langmuir :

La forme linéaire du modèle de Langmuir s'écrit :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm.b} + \frac{Ce}{qm} \quad (2)$$

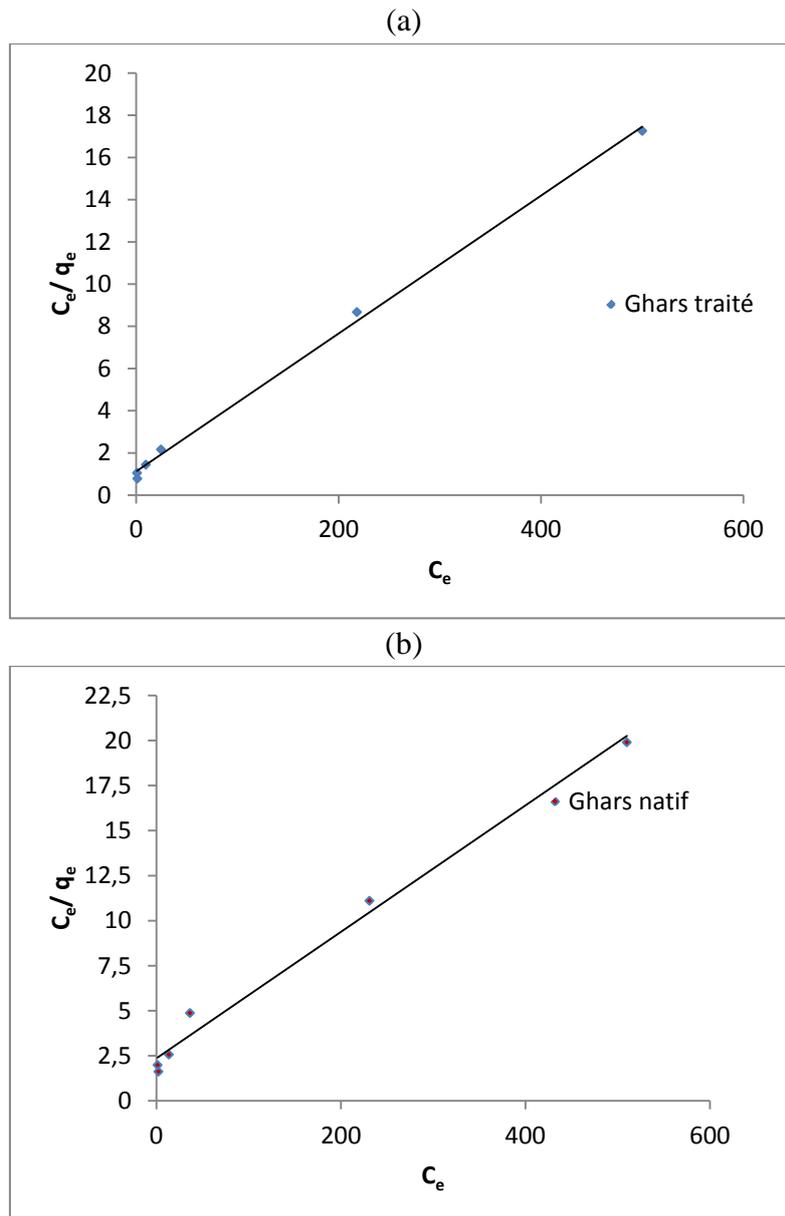
Ou

$qm$  : capacité maximum d'adsorption (mg.g-1).

$b$  : constante d'équilibre.

$qe$  : 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 pour les deux adsorbants traité et natif sont données sur la figure V.15.



**Figure V.15** : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques ( $Ni^{+2}$ )  
((a) adsorbant traité, (b) adsorbant natif).

**V.3.2.2 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 :

$$qe = K \cdot Ce^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

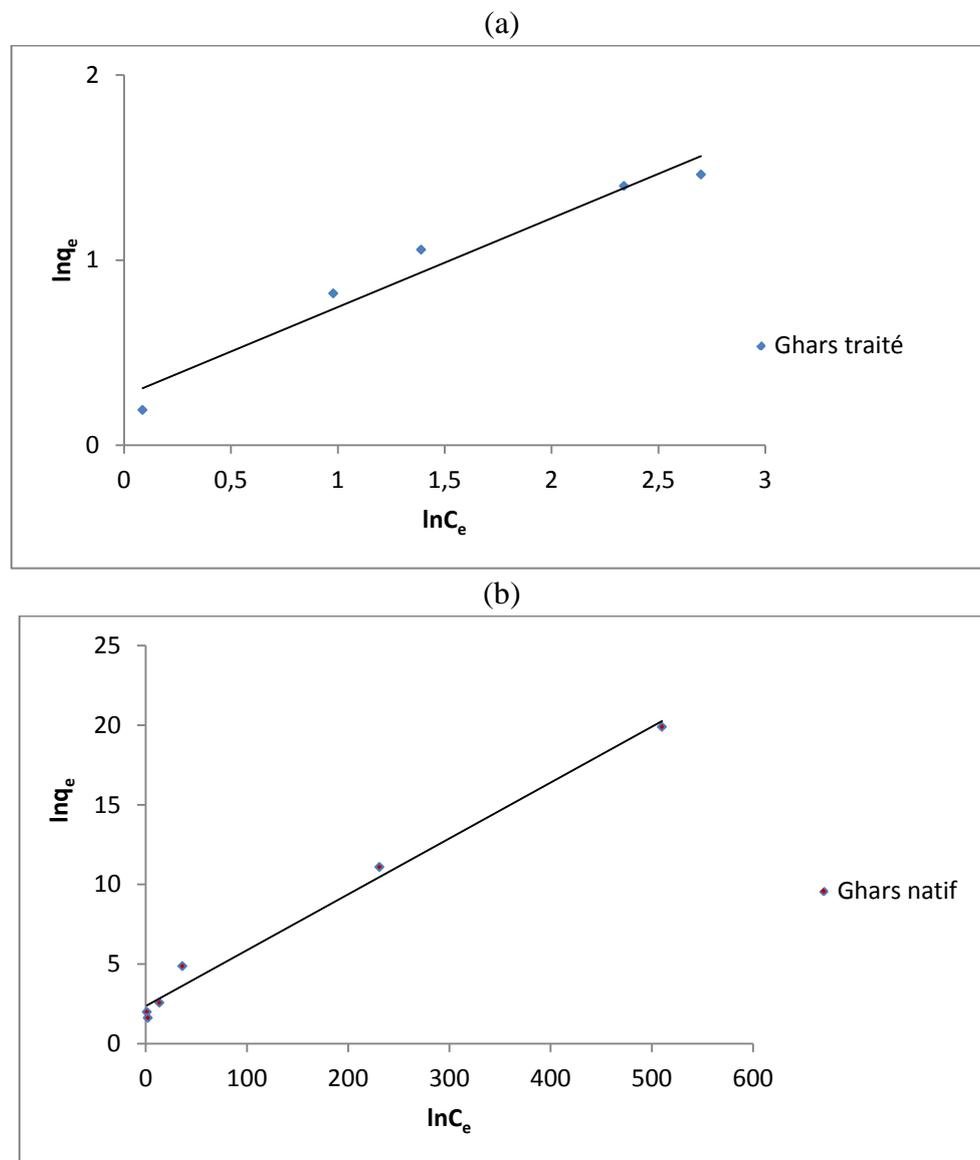
Où :  $K$  et  $1/n$  constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption. La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln qe = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln Ce \quad (4)$$

Le modèle de Freundlich est appliqué en traçant  $\ln (qe)$  en fonction de  $\ln (Ce)$ .

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 pour les deux adsorbants traité et natif sont données sur la figure V.16.



**Figure V.16** : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques ( $\text{Ni}^{+2}$ ) pour: ((a) adsorbant traité, (b) adsorbant natif)

### V.3.2.3 Conclusion :

Les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le tableau (V.17).

**Tableau V.17:** Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour les adsorbants traité et natif.

Type d'adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub>	b	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	n
natif	0,98	28,49	0,01	0,98	1,01	1,84
traité	0,99	30,58	0,03	0,95	1,30	2,08

Le facteur b détermine l'affinité de la surface pour les ions Ni. Une grande valeur de b indique une forte énergie de liaison adsorbant-adsorbant. Nous constatons que les grandes valeurs sont obtenues avec les adsorbants traitées chimiquement. Les valeurs du facteur d'hétérogénéité  $1/n$  trouvées sont toutes inférieures à l'unité, elles sont supérieures pour l'adsorbant traité, ceci nous amène à dire que les ions nickel sont favorablement adsorbés par les noyaux de dattes particulièrement ceux traités chimiquement qui ont le coefficient  $K_f$  le plus élevé et  $1/n$  le plus faible.

***Conclusion générale***

## Conclusion

---

### Conclusion :

Notre étude a eu comme objectif le traitement des ions  $\text{Ni}^{2+}$  contenus dans des solutions aqueuses par le biais d'adsorption sur des matières non classique, concrètement à partir des déchets végétaux qui sont les noyaux de variété de dattes GHARS. Deux types d'adsorbants ont été utilisés : Des noyaux sous forme natif et des noyaux traités chimiquement par NaOH.

Les expériences réalisées en batch 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....

Nous avons constaté que l'adsorption des ions métalliques sur les noyaux de dattes entraîne une augmentation progressive du pH de la solution au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Le pH optimal pour une capacité d'adsorption maximale des ions  $\text{Ni}^{2+}$  est autour de 5 pour une concentration initiale des ions nickel de  $2\text{mmole.L}^{-1}$  pour les deux adsorbants natif et traité.

Nous avons noté que les capacités d'adsorption de l'adsorbant traité sont supérieures à celles de l'adsorbant natif. Cette légère augmentation de la capacité d'adsorption des ions ( $\text{Ni}^{+2}$ ) pour l'adsorbant traité peut être due au traitement chimique par NaOH, qui entrainera l'apparition des groupements carboxyliques sur la surface de l'adsorbant. Ces groupements sont responsables en majorité à la fixation des ions ( $\text{Ni}^{+2}$ ).

Nous avons remarqué aussi une augmentation du pH final par rapport au pH initial. Cette augmentation est plus importante pour les pH acide, ce qui montre que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  participent eux aussi et de manière active selon le pH initial du milieu à l'équilibre adsorbât – adsorbant.

Nous avons observé que le temps de contact de 100 min est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les deux adsorbants, natif et traité, et que la capacité d'adsorption pour l'adsorbant traité est toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif.

Nous avons également constaté que le pH de la solution augmente légèrement avec l'augmentation de la capacité d'adsorption au cours du temps pour les différents adsorbants. Cette augmentation peut traduire l'échange et la compétition des ions cationiques ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) avec les adsorbants.

Les capacités maximales expérimentales d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{+2}$  sur les deux types d'adsorbants traité et natif sont respectivement autour de  $29\text{mg.g}^{-1}$  et  $25\text{mg.g}^{-1}$  pour une concentration de  $3\text{g.L}^{-1}$  d'adsorbant.

## Conclusion

---

Nous avons remarqué que la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Ni}^{+2}$  sur l'adsorbant traité est toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif quelque soit la concentration initiale des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du diamètre des adsorbants. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange ou de la surface spécifique de l'adsorbant. Cette surface est étroitement liée aux diamètres des particules des noyaux de dattes utilisés. Ainsi en passant de 315-500 $\mu\text{m}$  à 160-250 $\mu\text{m}$  la capacité d'adsorption pour l'adsorbant natif passe de 7mg/g à 16mg/g, soit une augmentation de 120%. Cette augmentation, pour l'adsorbant traité, elle est de 130%.

Par ailleurs, Nous avons constaté que quelle que soit les dimensions des particules utilisés, la capacité d'adsorption pour l'adsorbant traité reste toujours supérieure à celle de l'adsorbant natif.

Nous avons aussi observé une augmentation du taux d'élimination des ions nickel avec la masse de l'adsorbant introduite. Pour une masse d'adsorbant de 20 g, le rendement d'élimination est autour de 93% pour l'adsorbant traité alors pour l'adsorbant natif, ce rendement est de 55%.

Le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux et que l'isotherme de type de Freundlich semble être adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du métal par les deux adsorbants. 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 et l'influence de la vitesse d'agitation.

Par ailleurs, il aurait fallu développer d'avantage la réflexion à propos de l'adsorption dynamique ; cela eu égard à son utilisation fréquente dans le milieu industriel.

Référence :

- [1] F. Meunier, (2003), technique d'ingénieur; j2. j2730.
- [2] Degremont, (1989), mémento technique de l'eau. 9ème édition, tec et doc  
lavoisier, paris.
- [3] C.E. Chitour; (2004), physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide, vol 2.
- [4] J.Ffripiat, J. Chaussidon, et A. Jelly, (1971) chimie physique des phénomènes de surface: application aux oxydes et aux silicates ; ed. masson et cie.
- [5] S. E. Chitour. (1992), physico-chimie des surfaces. volume ii. ed. opu.
- [7] G. Emschwiller, (1961). chimie physique tome ii; equilibres en solution phénomènes de surface; ed. presse; universitaire de france; paris.
- [6] S. E. Chitour. (1981) chimie des surfaces: introduction à la catalyse. ed. opu.
- le cloirec p. (2003). adsorption en traitement de l'air. g1770.1-g1771.13. technique d'ingénieur.
- [8] L. Robel. (1989) ,opération unitaire (adsorption). technique d'ingénieur; j2. j2730.
- [9] M. Meinck. , (1982) ,les eaux résiduaires industrielles; ed. tec. et doc (masson et cie) paris.
- [10] W. Eckenfelder. (1982), gestion des eaux usées urbaines et industrielles; ed. tec et doc. lavoisier, paris.
- [11] F. Edeline. (1992), l'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie ed. cebedoc; lavoisier.
- [12] B. Volesky.(1999).for the next century.international biohydrometallurgy symposium proceedings; volume b: 161-170.
- [13] N. Boudries. 1997, biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. thèse de magister, enp, alger .
- [14] Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers, (1947), the exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. ii. kinetics, journal american chemical society.
- [15] Kennedy, J.L., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K., Sekaran, g.,(2007), adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, chemical engineering journal, 132: 279-287.

- [16] Gicquel I. (1996), élimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser: étude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation, thèse de doctorat, université de rennes.
- [17] Fttig j. (1999), characterisation of nom by adsorption parameters and effective diffusivities environment international, volume 25(2-3), 335-346.
- [18] C.Chitour,(1992), « physico-chimie des surface », volume2, opu, alger.
- [19] Z.Berkani et A.khalifi, « essais d'adsorption de l'uranium contenu dans h3po.industriel
- [20] P.Lafrance, etude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat des sciences physiques, université de limoges, n° d'ordre 85 - 11.
- [21] Weber, W.J. (1972), adsorption in physical process for water quality control, ed. by metacalf r.l. and pitts j.n., willey - interscience, new york, chap. 5: 199-259.
- [22] W. J. J. Weber (1985). adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application. new york, marcel dekker
- [23] Y. Onal, Akmil-Basar, Sarici-Ozdemir, (2007), investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, journal of hazardous materials, 146: 194-203.
- [24] Kavita, D., Namasivayam, C.,(2007), experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption b coir pith carbon, bioresource technology, 98: 14-21.
- [25] R. T.YANG. (1987), GAS SEPARATION BY ADSORPTION PROCESSES. BUTTERWORTS.
- [26] M.SUZUKI.(1990),ADSORPTION ENGINEERING. ELSEVIER.
- [27] H. JANKOWSKA. A.SWIATKOWSKI.J.CHOMA, 1991.ACTIVE CARBON. ELLIS HORWOOD LIMITED.
- [28] BOEGLIN J.C.,( 1997)- inventaire de traitements d'eaux résiduaire .Techniques de l'ingenieur.J4 J3940.
- [29] PETERS R.W.,KU Y .,1984. Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation.dans "57th industrial symposium, water pollution control federation annual coferece ".p 553-568.
- [30] Hayes p.c., 1985. process selection in extractive metallurgy, hayes publishing co., brisbane, australie.
- [31] Manahan (s.e.), (1997). – environmental science and technology. lewis publishers, bocaraton, usa, 641 p.

- [32] HAYES P.C., (1985). Process selection in extractive metallurgy, Hayes publishing Co., brisbane, Australie.
- [33] C.S.Broks , (1991), Metal recovery from industrial wastes, lewis Publishers inc chelsea, Michigan..
- [35] E.C. Chitour, (1981), Chimie des surfaces: introduction à la catalyse .Ed.OPU.
- [37] R.Weiner, (1975), Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux .ed. eyrolles, paris.
- [38] J.C.Boeglin, (1997), Inventaire des traitements d'eaux résiduaires .techniques de l'ingénieur.j4 j3940.
- [39] R.W.Peters, Kuy ,(1984), Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation, dans "57th industrial symposium, water pollution control federation annual conference ".pp.553-568.
- [40] Mukai ,Wakamatsu, T.Nakahiro ,(1979), Study on the removal of heavy metal ions waste water by the precipitation-flotation method. recent development sep. sci., 5, 67-80.
- [41] P.C.Hayes, (1985), Process selection in extractive metallurgy, hayes publishing co, Brisbane, Australie.
- [42] C.S.Broks , (1991), Metal recovery from industrial wastes, lewis publishers incchelsea, michigan.
- [43] Degrement, (1978), mémoire de l'eau- tome 1.ed. tec et doc. Lavoisier, paris.
- [44] C.E.Chitour, (1981) Chimie des surfaces: introduction à la catalyse .ED.OPU.
- [45] W.Eckenfelder, (1982),Gestion des eaux usées urbaines et industrielles.
- [46] R.Renk, (1989), Treatment of hazardous wastewaters by electrocoagulation .dans "3rd annual conference proceeding", colorado hazardous waste management society.
- [47] P.Mouchet, (2000),Traitement des eaux avant utilisation . substances dissoutes techniques de l'ingénieur. g1 g1171.
- [48] C.S.Brooks , (1986) , Metalrecovery from industrial wastes.j.metals, 38,pp.50-57.
- [49] Z. Aksu, (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants, a review, process biochemistry,vol.40,p. 997-1026.
- [51] Besbes S., Blecker C., Deroanne C., Drira N. D, Attia .H.,(2003), Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. laboratoire de biotechnologie végétale, faculté des sciences de sfax, tunis, 577 p.
- [52] Djerbi M, (1994), Précis de phoeniculture. ed. fao, rome: 23-191.

- [53] D.S.A, (2007), Statistiques de la commune d'ouargla. rapport annuel.
- [54] S.Hannachi , D.Khitri , A.Benkhalifa , (1998), Brac de la perriere r. a., inventaire variétal de la palmeraie algérienne. ed. anep, rouïba: 12-13.
- [55] Ould el Hadj M. D, (2001), Etude comparative de la productivité d'alcool brut de dates.
- [56] M.Belguedj, (2009) , Le marché des dattes. atelier national sur la phoeniciculture. inraa, Alger.
- [57] physiologie des arbres et arbustes en zone aride, john libbey, eurotext, 323-324-325-327 p
- [58] précis de phéniculture, f.a.o, rome, 191 p.
- [59] la mise en œuvre de la fermentation de jus de datte étude cinétique et biochimique, mémoire d'ingénieur en sciences alimentaire, mascara, 21-22-23 p.
- [60] Cultiver le palmier dattier, g.r.i.d.a.o., montpellier, 109-129 p.
- [61] Interactions involving plants, homoptera, and ants. annual review of ecology and systematics 8: 111-135 p.
- [62] Quelques données sur la bio-écologie d'ectomyelois ceratoniae dans les régions de touggourt et de ouargla, en vue d'une éventuelle lutte contre ce prédateur, mémoire d'ingénieur en agronomie, i.a.s., ouargla, 62 p.
- [63] Eléments d'agronomie saharienne et la recherche au développement, marrakech, maroc, 277 p
- [64] Influence de l'irrigation sur l'évolution de la salinité dans le sol, mémoire d'ingénieur en agronomie, ina, alger, 15 p.
- [65] Comportement d'un stock de la pâte de datte traitée par thermisation en atmosphère modifié et au froid, mémoire d'ingénieur d'état en agronomie, mostaganem, 16 p.
- [66] Introduction à la transformation industrielle des fruits, tec lavoisier, paris, new york, 147-149-150-151 p.
- [67] Caractérisation, évaluations de la qualité de la datte et identification des cultivars rares de palmier de la région ziban, revue de l'i.n.r.a., 21-39 p
- [68] A.Chehma et H.Longo ,(2001), « valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail, revu des énergies renouvelables production et valorisation biomasse », p 56-64.
- [72] Askeurn et Balaouane , (2006), « etude de la qualité physico-chimique, biochimique et microbiologique des noyaux de dattes en vue d'une meilleur valorisation.

- [71] P.Munier, (1973), « le palmier dattier technique agricole et production tropicales».
- [74] Kaida et Touzi .A, (2001), « production et valorisation de biomasse », p75-78.
- [70] Belguedjm, (2002), « caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-est algérien »,p204-251.
- [73] E.Espiard , (2002), « Introduction à la transformation industrielle des fruits », p150-155.
- [74] « 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.
- [75] S.Besbes S , C.Blecker , C.Deroanne , H.Drinan et H.Attia , (2004), « chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction »,p 577-584.
- [77]S.bouanani ,M.Zeggar et S.Aouadi , (2007), « Valorisation des noyaux de datte par fractionnement des polysaccharides ».
- [82] Naima Gherbi, (2008) ,thèse doctorat : « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels ».
- [78] F.Bouchemal,f., S.Achour, (2007), larhyss journal, issn 1112-3680, n° 06, pp. 81-89.
- [79] etude de la degradation de quatre colorants azoiques par.l.sekirifa,m.hadj-mahammed. (2005), pp. 55-59. laboratoire d'analyses physico-chimiques, faculté des sciences de l'ingénieur. université de ouargla,
- [80] Bougdah Nabil,(2007),thèse magistère « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite »

## Annexe :

# Courbes d'étalonnages des Des ions $\text{Ni}^{2+}$ analysés par SAA

