

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat en  
Génie de l'Environnement

Présentée par :

**KHENCHELAOUI SABRINA**

Thème :

**Valorisation des noyaux issus des différentes variétés de dattes  
dans le traitement des effluents industriels**

Soutenus le 09/10/2021 devant le jury :

<b>Mr. Namane Abdelkader</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique	Président
<b>Mr. Kerchich Yacine</b>	MCA, Ecole Nationale Polytechnique	Examineur
<b>Mr. Louhab Krim</b>	Professeur, Université de Boumerdes	Examineur
<b>Mr. Djedid Mabrouk</b>	MCA, Université de Laghouat	Examineur
<b>Mr. Chergui Abdelmalek</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique	Directeur de thèse
<b>Mr. Kerbachi Rabah</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique	Co-directeur

**ENP 2021**



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat en  
Génie de l'Environnement

Présentée par :

**KHENCHELAOUI SABRINA**

Thème :

**Valorisation des noyaux issus des différentes variétés de dattes  
dans le traitement des effluents industriels**

Soutenus le 09/10/2021 devant le jury :

<b>Mr. Namane Abdelkader</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique	Président
<b>Mr. Kerchich Yacine</b>	MCA, Ecole Nationale Polytechnique	Examineur
<b>Mr. Louhab Krim</b>	Professeur, Université de Boumerdes	Examineur
<b>Mr. Djedid Mabrouk</b>	MCA, Université de Laghouat	Examineur
<b>Mr. Chergui Abdelmalek</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique	Directeur de thèse
<b>Mr. Kerbachi Rabah</b>	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique	Co-directeur

**ENP 2021**

## ملخص:

هذا العمل هو مساهمة في استعادة بقايا التمر "النوى" في التخلص من الأيونات المعدنية. تم اختبار نوى التمور الجزائرية لأربعة فصائل " دقلة نور (DN) ، غرس (GH) ، دقلة بيضاء ، مش دقلة " (MD) من منطقة بسكرة لامتنصاص  $Ni^{2+}$  ،  $Zn^{2+}$  ،  $Ag^+$  ،  $Cu^{2+}$  بعد تحليل فيزيائي كيميائي لنواة التمر (المجهر الإلكتروني ومسح الأشعة تحت الحمراء FTIR ، الأشعة السينية والتحليل الحراري (ATG / ATD) ) في الحالة الطبيعية وفي الحالة المعالجة باستعمال هيدروكسيد الصوديوم قبل وبعد امتزاز أيونات  $Cu^{2+}$  ، أظهرت النتائج أن تنشيط النوى يزيد من مسامية السطح ، ويحتوي هذا الأخير يحتوي على عدة مجموعات عضوية مثل الكحول والألدهيد... الخ ، يكون بنية النوى غير متبلورة. أظهرت النتائج أنه تم الحصول على الكمية القصوى لأيونات المعادن في درجة حموضة حوالي 5 وأن المعالجة الكيميائية أظهرت تطور نسبي في قدرة امتصاص أيونات  $Ag^+$  . يمكن استخلاص ان دراسة حركية الامتزاز و نموذجتها من الدرجة الثانية ، تم نمذجة بيانات التوازن بواسطة نموذجي Langmuir و Freundlich أقصى كمية امتزاز حددت بنموذج Langmuir هي 50.556 مغ / غ و 58.616 مغ / غ بالنسبة للنوى في الحالة الطبيعية وفي الحالة المعالجة على التوالي. أظهرت اختبارات الامتزاز لأيونات  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  على أربعة فصائل من نواة التمر في في الحالة الطبيعية أنه تم الحصول على الكمية القصوى لأيونات المعادن في درجة حموضة حوالي 5. بالنسبة لأيونات المعادن  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  فهي 26.73 مغ / غ ، 21.02 مغ / غ و 20.08 مغ / غ.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، نواة التمر ، التنشيط ، التحليل ، أيونات المعادن.

## Abstract

This work is a contribution to the valorization of an agroalimentary waste "the date stones" in the elimination of the metal ions. Algerian date stones on four varieties «Deglat Nour (DN), Ghars (GH), Deglat Beida (DB) (native and treaty chemically by NaOH), Mech Deglat» collected from locality of Tolga (Biskra) than tested for the adsorption of  $Ni^{2+}$  ,  $Zn^{2+}$  ,  $Ag^+$  et le  $Cu^{2+}$  from aqueous solution. After a physico-chemical characterization of the date stones (scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Analyzes thermal ATG/ATD) (before & after) treatment by NaOH and (before and after) adsorption of the ions  $Cu^{2+}$  shows the activation of our adsorbent increases the porosity of surface, the surface includes organic groups such as alcohol, aldehyde..., and finally the structure is amorphous adsorbent. Results shows that the maximum capacity of the metal ions is obtained for an initial pH around 5 and that the chemical treatment makes a relatively significant improvement on the capacity of adsorption of the ions  $Ag^+$ . . The adsorption of  $Ag^+$  on the DB followed the kinetics of pseudo second order. The equilibrium data were fitted using Freundlich and Langmuir isotherm models. The maximum adsorption capacity determined by the model of Langmuir was found to be 50,556 mg.g<sup>-1</sup> and 58,616 mg.g<sup>-1</sup> for the DB-Native and DB-treaty respectively. For the ions  $Cu^{2+}$  ,  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  , it is 26,73 et 21,02 et 20,08 mg.g<sup>-1</sup>.

**Key words:** adsorption, date stones, activation, characterization, metal ions.

## Résumé

Ce travail est une contribution à la valorisation d'un déchet agroalimentaire « les noyaux de dattes » dans l'élimination des ions métalliques. Les noyaux de dattes algériennes de quatre variétés «Deglet Nour (DN), Ghars (GH), Deglat Beida, Mech Deglat (MD) » de la région de Biskra ont été testées pour l'adsorption de  $Ni^{2+}$  ,  $Zn^{2+}$  ,  $Ag^+$  et le  $Cu^{2+}$ . Une caractérisation physicochimique des noyaux de dattes (Microscopie à balayage électronique et la spectroscopie infra rouge FTIR, Diffraction des rayons X et Analyse thermique ATG/ATD) à l'état natif et à l'état traité (par le NaOH) avant et après adsorption des ions  $Cu^{2+}$  a montré que l'activation de nos adsorbants augmente la porosité de la surface, Les adsorbants de structure amorphe composés de plusieurs groupements organiques tels que l'alcool, l'aldéhyde..., et enfin la structure. les résultats ont montré que la capacité maximale des ions métalliques est obtenue pour un pH initial autour de 5 et que le traitement chimique apporte une amélioration relativement significative sur la capacité d'adsorption particulièrement avec les ions  $Ag^+$ . L'adsorption des ions métalliques sur les noyaux de dattes ont suivi la cinétique de pseudo second ordre. Les données d'équilibre ont été modélisées par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les capacités d'adsorption maximales déterminées par le modèle de Langmuir sont de 50,56 et 58,62 mg.g<sup>-1</sup> pour le DB-Natif et DB-traité respectivement pour l'ion  $Ag^+$ . Pour ce qui est des ions  $Cu^{2+}$  ,  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  elle est de l'ordre de 26,73 et 21,02 et 20,08 mg.g<sup>-1</sup>.

**Mots clés :** adsorption, noyaux de dattes, activation, caractérisation, ions métalliques.

## *Dédicace*

Je remercie DIEU le tout puissant, auquel je m'accroche pour tout travail que

J'accomplis

A mon très cher mari Yacine qui m'a toujours soutenu, pour ses encouragements et

son aide précieuse, Que Dieu te protège

A mes deux petits enfants Abdelhalim et Anes

A mes très chers parents qui ont attendu ma réussite

A mon frère et ma sœur

A ma belle famille, surtout à ma belle mère et Naima

A tous ceux qui me sont chers

## *Remerciements*

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique. Je remercie ici vivement toutes les personnes qui ont contribué à ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Abdelmalek CHERGUI** de m'avoir orienté par ses conseils judicieux, son attention et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail, ses encouragements incessants et les conseils avisés qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de cette étude.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Mon Co-encadreur Monsieur le Professeur **Rabah KERBACHI** pour l'aide et le soutien qu'il a apporté pour l'accomplissement de ce travail.

Monsieur **Abdelkader NAMANE**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance. Je vous en remercie cordialement

Je suis reconnaissante à monsieur **Yacine KERCHICHE**, MCA à Ecole Nationale Polytechnique, monsieur **Krim LOUHAB**, Professeur à Université de Boumerdes et monsieur **Mabrouk DJEDID**, MCA à l'université de Laghouat, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à mon travail en me faisant l'honneur d'accepter d'examiner cette thèse.

## Symboles et abréviation

b : constante de Langmuir (constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant)  
 $C_0$  : concentration initiale de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ )  
 $C_e$  : concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), g : gramme  
DB : Degla-Beida  
DB-Natif: Degla Beida a l'état natif  
DB-NaOH : Degla Beida a l'état traité avec NaOH  
DN : Deglet-Nour  
DN-Natif: Deglat Nour a l'état natif  
DN-NaOH : Deglat Nour a l'état traité avec NaOH.  
DRX : diffraction des rayons X  
GH: Ghars  
GH-Natif: Ghars Nour a l'état natif  
GH-NaOH : Ghars a l'état traité avec NaOH.  
IR : Infrarouge  
 $K_1$  : constante de vitesse d'adsorption de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $K_2$  : constante de vitesse d'adsorption de second ordre ( $\text{g. mg}^{-1} . \text{min}^{-1}$ )  
 $K_s$  : constante de solubilité.  
m : masse de l'adsorbant (g)  
MD: Mech-Degla  
MEB : Microscopie électronique à balayage  
mg : milli gramme  
MD-Natif: Mech-Degla a l'état natif  
MD-NaOH : Mech-Degla a l'état traité avec NaOH.  
min : minute  
n : constante de Freundlich, associée à l'affinité de l'adsorption  
ND : les noyaux de dattes  
 $q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )  
 $q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )  
 $q_t$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t ( $\text{mg.g}^{-1}$ )  
t : temps (min)  
V : volume de l'échantillon (L)  
X : masse de soluté adsorbée (mg).

# Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction .....	14
I Généralités sur le système adsorbant adsorbé .....	17
I.1. Métaux lourds et environnement : .....	17
I.1.1. Introduction .....	17
I.1.2. Caractéristiques des métaux lourds : .....	17
I.1.3. Sources d'émission : .....	18
I.1.3.1. Origines naturelles.....	18
I.1.3.2. Origines anthropiques.....	18
I.1.4. Le cuivre : .....	20
I.1.4.1. Généralités et sources : .....	20
I.1.4.2. Impact de cuivre sur la santé humaine : .....	21
I.1.4.3. Impact du cuivre sur l'environnement : .....	21
I.1.5. Argent.....	22
I.1.5.1. Généralités et sources : .....	22
I.1.5.2. Impact d'Argent sur l'environnement : .....	22
I.1.6. Le Zinc .....	23
I.1.6.1. Généralité et sources .....	23
I.1.6.2. Impact de Zinc sur la santé humaine : .....	23
I.1.6.3. Impact de Zinc sur l'environnement : .....	24
I.1.7. Le nickel : .....	24
I.1.7.1. Généralités et sources : .....	24
I.1.7.2. Impact de Nickel sur la santé humaine : .....	25
I.1.7.3. L'impact de Nickel sur l'environnement : .....	26
I.2. Les techniques de traitement des ions métalliques issus des rejets industriels : .....	26
I.3. Adsorption .....	31
I.3.2. Définition de l'adsorption : .....	32
I.3.3. Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption.....	33
I.1.3.1. Concentration de l'adsorbant.....	33
I.1.3.2. Concentration initiale de métal.....	33
I.1.3.3. Température : .....	34

I.1.3.4.	pH : .....	34
I.1.3.5.	Vitesse d'agitation : .....	34
I.3.4.	Isothermes d'adsorption .....	35
I.3.4.1.	Classification des isothermes d'adsorption .....	35
I.3.4.2.	Modélisation des isothermes .....	36
I.3.5.	Cinétique d'adsorption .....	38
I.3.5.1.	<i>Cinétique du premier ordre</i> .....	39
I.3.5.2.	<i>Cinétique du second ordre</i> .....	39
I.3.6.	Conclusion : .....	40
I.4.	Généralités sur les noyaux de dattes : .....	40
I.4.1.	Palmier dattier .....	40
I.4.2.	Les dattes : .....	40
I.4.2.1.	Définition de la datte .....	40
I.4.2.2.	Variétés de dattes .....	41
I.4.3.	Les noyaux de dattes : .....	42
I.4.3.1.	Présentation du noyau : .....	42
I.4.3.2.	Composition chimiques du noyau de datte .....	43
I.4.3.3.	Valorisation des noyaux de dattes .....	43
I.5.	Les adsorbants low-cost : .....	45
II	Matériel et méthodes .....	47
II.1	Introduction .....	47
II.1.1	Préparation de l'adsorbant : .....	47
II.2	Produits et solutions préparées : .....	47
II.3	Activation des noyaux de dattes : .....	48
II.4	Caractérisation des adsorbants : .....	48
II.4.1	Analyse par diffraction X : .....	48
II.4.2	Analyses thermogravimétriques (ATG) .....	49
II.4.3	Analyse structurale par spectroscopie IRTF : .....	49
II.4.4	Analyse par microscopie électronique à balayage : .....	50
II.5	Méthode d'analyse utilisée .....	50
II.6	Essai d'adsorption en batch : .....	52
II.6.1	Protocole expérimental des essais d'adsorption : .....	52
II.6.2	Influence du pH .....	53
II.6.3	Influence du temps de contact (cinétique) .....	53

II.6.4	Influence de la concentration initiale en métal (isotherme).....	53
II.6.5	Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption .....	53
III	Résultats et discussion.....	55
III.1.	Caractérisation des adsorbants utilisés .....	55
III.1.1.	Introduction .....	55
III.1.2.	Analyse structural par spectroscopie IRTF : .....	55
III.1.3.	Analyse microscopique (MEB) : .....	61
III.1.4	Analyse par diffraction des rayons X:.....	64
III.1.5.	Analyse thermique ATG/ATD : .....	66
III.1.6.	Conclusion : .....	67
III.2.	Adsorption des ions $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur les noyaux de dattes DB-Natif : .....	67
III.2.1.	Introduction .....	67
III.2.2.	Influence de pH initial.....	68
III.2.3.	Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption .....	69
III.2.4.	Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption.....	70
III.2.5.	Modélisation de la cinétique : .....	71
III.2.6.	Isotherme d'adsorption.....	74
III.2.7.	Conclusion.....	76
III.3.	Influence de mode de traitement : .....	77
III.3.1.	Introduction .....	77
III.3.2.	Influence de pH initial.....	77
III.3.3.	Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption .....	78
III.3.4.	Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption.....	79
III.3.5.	Modélisation de la cinétique : .....	80
III.3.6.	Isotherme d'adsorption.....	82
III.3.7.	Conclusion : .....	84
III.4.	Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption : .....	84
III.5.	Influence du type de variétés de dattes : .....	85
III.5.1.	Introduction .....	85
III.5.2.	Influence de pH initial.....	85
III.5.3.	Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption .....	87
III.5.4.	Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption.....	89
III.5.5.	Modélisation de la cinétique : .....	91
III.5.6.	Isotherme d'adsorption.....	97

III.5.7. Conclusion :	102
IV Conclusion	104
V Bibliographie	107
VI Annexe :	122

## Liste des tableaux

<b>Tableau I- 1:</b> Sources, toxicités et valeurs maximales de différents métaux et métalloïdes.....	19
<b>Tableau I- 2:</b> composition chimique de quelques variétés de noyaux de dattes . .....	43
<b>Tableau II- 1 :</b> Limite de détection des éléments métallique.....	52
<b>Tableau III- 1:</b> Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur DB-Natif.....	73
<b>Tableau III- 2:</b> paramètres d'adsorption du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption de $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur DB-Natif.....	76
<b>Tableau III- 3:</b> Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques ( $Ag^+$ )....	82
<b>Tableau III- 4:</b> paramètres d'adsorption du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption d' $Ag^+$ sur les deux adsorbants DB-Natif et DB-NaOH .....	83
<b>Tableau III- 5:</b> Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ pour les quatre adsorbants DB, DN, GH et MD. ....	96
<b>Tableau III- 6:</b> paramètres d'adsorption du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption de $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur les quatre adsorbants DB, DN, GH et MD.....	102
<b>Tableau III- 7:</b> Résultats d'analyse par Infra rouge des différentes variétés de noyaux de dattes utilisées. ....	122

## Liste des figures

<b>Figure I- 1</b> : Cycle géochimique simplifié des métaux lourds .....	19
<b>Figure I- 2</b> : Classification des isothermes d'adsorption selon .....	36
<b>Figure I- 3</b> : Datte et noyau du palmier dattier .....	41
<b>Figure I- 4</b> : Noyau de dattes .....	42
<b>Figure II- 1</b> : Poudre de noyaux de dattes après broyage.....	47
<b>Figure II- 2</b> : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.....	52
<b>Figure III-1</b> : Spectre IR DB Natif avant adsorption .....	55
<b>Figure III-2</b> : Spectre IR DB-NaOH .....	55
<b>Figure III-3</b> : Spectre IR DB-Natif après adsorption .....	56
<b>Figure III-4</b> : Spectre IR DN-Natif avant adsorption.....	56
<b>Figure III-5</b> : Spectre IR DN-NaOH.....	56
<b>Figure III-6</b> : Spectre IR DN-Natif après adsorption.....	57
<b>Figure III-7</b> : Spectre IR GH-Natif avant adsorption.....	57
<b>Figure III-8</b> : Spectre IR GH-NaOH.....	58
<b>Figure III-9</b> : Spectre IR GH-Natif après adsorption.....	58
<b>Figure III-10</b> : Spectre IR MD-Natif avant adsorption.....	59
<b>Figure III-11</b> : Spectre IR MD-NaOH .....	59
<b>Figure III-12</b> : Spectre IR MD-Natif après adsorption .....	60
<b>Figure III-13</b> : Image au MEB de DB-Natif	
<b>Figure III-14</b> : Image au MEB de DB-NaOH .....	62
<b>Figure III-15</b> : Image au MEB de DB natif après adsorption .....	62
<b>Figure III-16</b> : Image au MEB de DN natif avant adsorption.....	62
<b>Figure III-17</b> : Image au MEB de DN-NaOH.....	63
<b>Figure III-18</b> : Image au MEB de DN-natif après adsorption.....	63
<b>Figure III-19</b> : Image au MEB de MD-Natif avant adsorption.....	63
<b>Figure III-20</b> : Image au MEB de MD-NaOH .....	63
<b>Figure III-21</b> : Image au MEB de MD-Natif après adsorption .....	63
<b>Figure III-22</b> : Image au MEB de GH-Natif avant adsorption .....	63
<b>Figure III-23</b> : Image au MEB de GH-NaOH.....	64
<b>Figure III-24</b> : Image au MEB de GH-Natif après adsorption.....	64
<b>Figure III-25</b> : Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DB-Natif .....	64
<b>Figure III-26</b> : Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DB-NaOH .....	65
<b>Figure III-27</b> : Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DB-Natif après adsorption .....	65
<b>Figure III-28</b> : Analyse thermogravimétrique ATG/ATD de DB-Natif .....	67
<b>Figure III-29</b> : Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Ag}^+$ en fonction du pH initial pour l'adsorbant DB-Natif. ....	69
<b>Figure III-30</b> : Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Ag}^+$ en fonction du temps de contact pour l'adsorbant DB-Natif.....	70
<b>Figure III-31</b> : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Ag}^+$ pour l'adsorbant DB-Natif. ....	71

<b>Figure III-32</b> : Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur DB-Natif .....	72
<b>Figure III-33</b> : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur DB-Natif. ....	73
<b>Figure III-34</b> : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur DB-Natif.....	75
<b>Figure III-35</b> : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur DB-Natif.....	76
<b>Figure III-36</b> : Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques ( $Ag^+$ ) en fonction du pH initial pour DB-Natif et DB-NaOH. ....	78
<b>Figure III-37</b> : Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques ( $Ag^+$ ) en fonction du temps de contact pour DB-Natif et DB-NaOH. ....	79
<b>Figure III-38</b> : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions $Ag^+$ pour DB-Natif et DB-NaOH. ....	80
<b>Figure III-39</b> : Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions $Ag^+$ pour les deux adsorbants DB-Natif et DB-NaOH.....	81
<b>Figure III-40</b> : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques ( $Ag^+$ ) pour les deux adsorbants DB-Natif et DB-NaOH. ....	82
<b>Figure III-41</b> : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques ( $Ag^+$ ) sur l'adsorbant DB-Natif et DB-NaOH.....	83
<b>Figure III-42</b> : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques ( $Ag^+$ ) pour l'adsorbant DB-Natif et DB-NaOH.....	83
<b>Figure III-43</b> : variation de la capacité d'adsorption des ions $Ag^+$ en fonction de diamètre des particules pour DB-Natif et DB-NaOH.....	84
<b>Figure III-44</b> : Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ en fonction du pH initial pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.....	87
<b>Figure III-45</b> : Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ en fonction du temps de contact pour les adsorbants DB, DN, GH et MD. ....	89
<b>Figure III-46</b> : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ pour les adsorbants DB, DN, GH et MD. ....	91
<b>Figure III-47</b> : Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ pour les adsorbants DB, DN, GH et MD. ....	93
<b>Figure III-48</b> : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ pour les adsorbants DB, DN, GH et MD. ....	96
<b>Figure III-49</b> : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur les adsorbants DB, DN, GH et MD. ....	99
<b>Figure III-50</b> : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$ sur les adsorbants DB, DN, GH et MD. ....	101

# *Introduction*

### Introduction

La relation entre les sociétés humaines et leur environnement a atteint un seuil critique de dégradation de ce dernier. Cette criticité est due au fait que la vitesse d'assimilation par la nature des déchets générés par l'humanité est restée constante, alors que celle de sa dégradation a augmenté d'une manière exponentielle. Le déséquilibre étant en faveur de la pollution, il est évident que l'on s'achemine vers des phénomènes d'irréversibilité.

La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure. Elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. Les métaux, les métalloïdes et certains hydrocarbures sont les substances qui doivent être prioritairement recherchées dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste.

Il est bien connu que les métaux lourds tel que le  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants quand leur concentration dépasse la limite de tolérance (**Yakup Arica et al., 2005**). Ces métaux lourds sont généralement, fixés dans les roches sous deux formes libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sédiments. Aussi ils peuvent être introduits dans les ressources naturelles en eau par les rejets d'eau usée provenant des industries. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a donc été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels.

De ce fait, il est important de mettre l'accent sur la nécessité de mise en œuvre des traitements adéquats pour réduire ce type de pollution. En général, 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 polluants.

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

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer simplement la séparation des polluants des effluents. De plus, l'adsorption offre une plus grande sécurité ce qui, indépendamment des raisons économiques, en a fait la technologie privilégiée pour le traitement des eaux contaminées (**Benrachedi, 1997**).

L'adsorption sur charbon actif est la technique la plus appropriée et la plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées par les pesticides et d'autres produits chimiques. Cependant, son utilisation courante reste freinée par le prix élevé du charbon actif. De nombreux travaux, publiés récemment, rapportent l'utilisation de produits adsorbants naturels ou de récupération peu chers. Ces produits sont utilisés en l'état ou après transformation chimique et/ou physique.

Une quantité importante de noyaux de datte sont générées chaque année en Algérie 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. Au cours des dernières années, diverses études ont démontré le potentiel de divers adsorbants naturels pour la fixation des métaux lourds sur les grignons d'olive (Fiol et al., 2006), les coques de noyaux d'abricot (Aygun et al., 2003), les noix de coco (Pillai et al., 2014).

L'objectif de ce travail est de valoriser un produit de récupération largement disponible en Algérie, les noyaux de dattes ((Deglet-Nour, Degla-Beida, Ghars, Mech-Degla)), dans l'élimination par adsorption des métaux lourds tel que le  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et le  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ce mémoire s'articule principalement sur trois grands chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique, nous présentons des généralités qui nous aident à éclaircir et expliquer nos résultats expérimentaux par la suite, nous parlons sur l'adsorption, des généralités sur les palmiers dattiers et les noyaux de datte ainsi sur la pollution par les métaux lourds.

Le deuxième chapitre présente le matériel et méthodes opératoires utilisés pour la réalisation des différentes expériences, méthode d'activation des noyaux de dattes ainsi que les principes de fonctionnement de chaque technique de caractérisation utilisée.

Le dernier chapitre contient l'essentiel des résultats obtenus et leur interprétation :

- Caractérisation des adsorbants utilisés (Natif et traité) avant et après adsorption.
- Adsorption des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les noyaux de dattes DB Natif.
- Influence de mode de traitement
- Influence de la granulométrie.
- Influence du type de variétés de dattes sur l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$

Ce travail se termine par une conclusion générale et perspective.

## *Chapitre 1*

### *Généralités sur le système adsorbant adsorbé*

# I Généralités sur le système adsorbant adsorbé

## I.1. Métaux lourds et environnement :

### I.1.1. Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément, sur les métaux lourds (Naseem et al., 2001). Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable.

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres :

- la forme chimique initiale du métal ;
- la perméabilité du sol et du sous-sol ;
- la porosité du sol ;
- le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;
- l'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse ;
- le potentiel redox du sol ;
- la composition minéralogique du sol : il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol (complexations des métaux par les substances humiques).

### I.1.2. Caractéristiques des métaux lourds :

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minéral, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité. Les métaux et les métalloïdes comprennent tous les éléments à l'exception des gaz rares et de l'hydrogène (H), du bore (B), du carbone (C), de l'azote (N), de l'oxygène (O), du fluor (F), du phosphore (P), du soufre (S) et des halogènes : chlore (Cl), brome (Br), iode (I) et astate (At). Plus spécifiquement, les métalloïdes sont le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arsenic (As), le sélénium (Se), l'antimoine (Sb) et le tellure (Te). Ces éléments peuvent former des anions simples. Les autres éléments sont appelés métaux. Ils peuvent posséder des degrés

d'oxydation très divers suivant le remplissage de leur couche électronique externe (de +1 à +7).

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à  $5\text{g.cm}^{-3}$ . Parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou encore le platine (Pt) (**Andrès et al. 2007**).

### **I.1.3. Sources d'émission :**

Différentes sources sont à l'origine de la pollution de l'eau par les métaux lourds, ces sources sont soit d'origine naturelle soit anthropique. Nous citons (**Bradl, 2005**) :

#### **I.1.3.1. Origines naturelles**

En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau.

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan. Les flux naturels sont complétés par les flux d'origine anthropique, le cycle géochimique simplifié des métaux lourds présenté dans la Fig I-1.

#### **I.1.3.2. Origines anthropiques**

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

Les principales sources anthropiques étant les activités humaines suivantes :

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

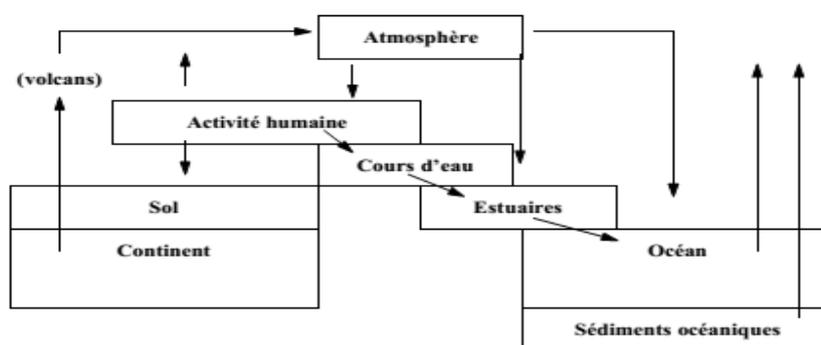


Figure I- 1 : Cycle géochimique simplifié des métaux lourds (Miquel, 2001)

Le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabié El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels ; fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quand à l'émission de métaux lourds dans l'environnement (Tableau I-1).

Tableau I- 1: Sources, toxicités et valeurs maximales de différents métaux et métalloïdes

Eléments	Sources	Valeur limite de rejet (mg L <sup>-1</sup> )*	Effets et importances
Arsenic(As)	Mines, sous-produits de production de pesticides, déchets Chimiques	-	Toxique, cancérigène potentiel
Béryllium (Be)	Charbon, centrale nucléaire, industrie spatiale	-	Toxicité aiguë et chronique, cancérigène potentiel
Cadmium (Cd)	Déchets industriels, résidus de mines, métallisation, tuyaux d'eau	0,2	Augmentation de la tension artérielle, dommage aux reins, destruction des tissus testiculaires et des globules rouges, toxique pour les milieux aquatiques
Chrome (Cr)	Métallisation, additifs dans les eaux de refroidissement (Chromate), Cr(VI) dans les eaux usées	0,5	Oligo-élément trace essentiel (facteur de tolérance du glucose), Cr(VI) cancérigène potentiel
Cuivre (Cu)	Dépôt de métaux, déchets ménagers et industriels, lixiviats de minéraux, mines	0,5	Oligo-élément trace essentiel, peu toxique pour les animaux, toxique pour les plantes et les algues à niveaux

## Généralités sur le système adsorbant adsorbé

			modérés
Fer (Fe)	Corrosion des métaux, déchets industriels	3	Oligo-élément essentiel (composant de l'hémoglobine), peu Toxique
Plomb (Pb)	Sources industrielles, batteries, mines, plomberie, fuel, Charbon	0,5	Toxique, anémie, maladie des reins et du système nerveux, destruction d'écosystème
Manganèse (Mn)	Mines, déchets industriels, lixiviation acide, réduction biologique de minéraux contenant du manganèse	1	Relativement peu toxique pour les animaux, toxique pour les plantes à hautes teneurs
Mercure (Hg)	Résidus industriels, mines, charbons, piles	0,01	Toxicité aiguë et chronique
Molybdène (Mo)	Résidus industriels, sources naturelles, additif dans les eaux de refroidissement	-	Toxique pour les animaux, essentiel pour les plantes
Sélénium (Se)	Sources naturelles géologiques, sulfures, charbons	-	Essentiel à faible teneur, toxique à haute concentration, cancérigène potentiel
Argent (Ag)	Sources naturelles géologiques, électrodéposition, résidus de dépôts de film	-	Décoloration de la peau, des muqueuses et des yeux
Zinc (Zn)	Résidus industriels, solubilisation du métal (zinguerie), glissières de sécurité autoroutières, boues de station d'épuration	3	Essentiel à faible teneur, toxique à haute concentration pour les plantes, épandage limité
Nickel (Ni)	fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion, d'enduits, des pièces de monnaie, de catalyseurs	0.5	Cancérogène, effets respiratoires sur l'homme

\*Journal officiel de la république algérienne N° 26

### I.1.4. Le cuivre :

#### I.1.4.1. Généralités et sources :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu de numéro atomique 29. Sa masse molaire est de 63,546 g.mol<sup>-1</sup>, il fond vers 1080 °C et il bout vers 2565 °C et sa densité est de 8,9 à 20 °C.

Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (**Karl Sumner et al., 2011**).

Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd (**Chris et al., 2006**). Il est présent dans la nature sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.), comme la covellite (CuS). C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques. Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. On trouve des seuils critiques de concentration en cuivre dans nos aliments, dans les eaux potables et dans l'air que nous respirons. Dans les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion +2 jusqu'à un pH de 6 (**Nga Cheung et al. 2006**).

### **I.1.4.2. Impact de cuivre sur la santé humaine :**

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie (**Crine, 1993 ; Geldmacher-von, 1991**). Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu (**Geldmacher-von, 1991**). Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant (oxydatif), son manque cause le syndrome de Menke (**Welham, 2000**). Des études menées par des scientifiques montrent que des enfants exposés à long terme à des fortes concentrations du cuivre deviennent moins intelligents. Elles provoquent aussi la maladie de Wilson (**INRS, 2004 ; Yao Tung et al. 2008**). Cette maladie se manifeste quand l'organisme humain reçoit des quantités importantes de cuivre et que le foie devient incapable de stocker son excès qui s'accumule en suite dans le cerveau et dans la cornée de l'œil.

### **I.1.4.3. Impact du cuivre sur l'environnement :**

Le cuivre présent dans les milieux aquatiques provient en grande partie des sulfates de cuivre utilisés en agriculture et des rejets des eaux usées. Des études scientifiques menées récemment ont montré que la faune et la flore des milieux aquatiques sont menacées en présence de cuivre (**Robert et al. 2000**) pour des concentrations > 25 µg/L.

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes (10 µg/L) (**Guillard et al. 2003**) pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques (**Crine, 1993 ; Geldmacher-von, 1991**).

### I.1.5. Argent

#### I.1.5.1. Généralités et sources :

L'argent est un métal mou ou de classe 2 (métaux ayant une forte affinité pour les groupements thiols), non-essentiel aux organismes vivants. Il s'agit d'un métal blanc, ductile et malléable, qui a la capacité de conduire très efficacement l'électricité et la chaleur. D'ailleurs, de tous les métaux, il est celui qui possède la meilleure conductivité électrique. De plus, n'étant pas sujet à la corrosion, son utilisation minimise les risques de surchauffe et d'incendie. Le pouvoir toxique de sa forme libre fait également en sorte qu'il est utilisé comme fongicide et comme agent microbien, des concentrations de 0,05 mg/L suffisant pour centrer toute prolifération de la flore bactérienne. Cependant, sa plus grande utilisation demeure dans l'industrie de la photographie, quoiqu'une baisse est observée depuis certaines années en relations avec l'avènement des appareils numériques sur le marché. L'argent est utilisé dans les développements photochimiques. En effet, lorsque des photons de lumière percutent les cristaux d'halogénures d'argent (Ag-X) qui composent les pellicules photographiques, ils convertissent l'argent  $Ag^+$  en argent métalliques, produisant ainsi une image latente (**Murata et al. 2005**).

L'argent est retrouvé naturellement dans la croûte terrestre à une concentration variant de 0,01 à 5 mg/kg. Cependant, que se soit de façon naturelle ou plutôt accidentelle, l'argent est libéré dans l'environnement via différents processus. Cela peut être lors de sa transformation dans les divers types d'industrie, via les fonderies, la combustion du charbon ou par les effluents miniers (**Purcell et Peters, 1998**).

L'argent a un poids moléculaire de 107.868, soit une densité de 10,5 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C et un point de fusion de 961,93 °C. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide nitrique, acide sulfurique chaud, et le cyanure de potassium (**Silver elemental, 2010**).

L'argent est utilisé :

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

#### I.1.5.2. Impact d'Argent sur l'environnement :

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

Il est très toxique pour les bactéries, les champignons et de nombreux organismes à sang froid. L'argent est extrêmement toxique pour les larves de mollusques alors que les adultes peuvent le bio-accumuler en quantité importante (David, 2009).

Pour des raisons mal comprises, l'être humain en supporte des doses bien plus élevées que ces organismes. L'absorption d'argent dans la circulation du sang de l'organisme humain ne semble pas avoir d'effet direct en dessous d'un certain seuil, mais un excès provoque une maladie dite argyrisme qui donne à la peau et au blanc de l'œil un teint gris-bleuâtre, voire noirâtre liés à une accumulation de l'agent dans les tissus (David, 2009).

### I.1.6. Le Zinc

#### I.1.6.1. Généralité et sources

Le Zinc entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins.

Le Zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Il se trouve à l'état abondant dans la croûte terrestre. Il fond vers 420 °C et il bout vers 907 °C et sa densité est de 7,11 g.cm<sup>-3</sup> à 20 °C.

Les sources naturelles de Zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation (Lantzy et Kenzie, 1979 ; Phelan et al., 1982 ; Horowitz, 1985). Nriagu (1990, 1996) a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales dans l'environnement, étant donné que la production et traitement de minerai et les activités industrielles représentaient 75% et 18% respectivement des émissions du Zn dans le milieu naturel.

Le cation libre Zn<sup>2+</sup> prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous 8, tandis que l'espèce neutre ZnCO<sub>3</sub> (smithsonite) est abondant dans les eaux à pH supérieur à 8 (Stumm et Mongan, 1996).

Les apports anthropiques de Zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minerai, raffinages, galvanisation du Fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le Zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure (Stellio, 2005).

#### I.1.6.2. Impact de Zinc sur la santé humaine :

Le Zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux metallo enzymes et les facteurs de transcription qui sont impliqués dans

divers processus cellulaires tels que l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication.

Le Zinc est un des métaux les moins toxiques et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérigènes sont pratiquement nuls aux doses utilisées chez l'homme. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le Cuivre peut survenir avec des doses peu supérieures aux apports recommandés. En outre, des problèmes non résolus persistent dans des domaines importants en santé publique : maladie d'Alzheimer, patients diabétiques ou séropositifs (**Gunnar et al., 2007 ; Pichard, 2005**).

### **I.1.6.3. Impact de Zinc sur l'environnement :**

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompe l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et de verres de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique (**Olugbenga et al., 2008 ; Weichun et al., 2011**). La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon) (**Kanae, 2011**).

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn (**Koomen et al., 1990 ; Chang et al., 1992**). Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentrations importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire (**Liu et al., 2005**).

### **I.1.7. Le nickel :**

#### **I.1.7.1. Généralités et sources :**

Le nickel, cuivre du diable ou cuivre de Saint Nicolas, a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt (Suède) en 1751. C'est un métal gris-argent, dur mais malléable.

Les sources alimentaires majoritaires de nickel sont le chocolat, les fruits secs et les légumineuses. Le nickel est largement utilisé, depuis de nombreuses années, surtout pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion, d'enduits, des pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd et de matériaux magnétiques (**Fan et al., 2008**).

Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est employé dans la production d'alliages non ferreux utilisés par exemple dans la fabrication de pièces de monnaie, et d'ustensiles de cuisine. Il est associé au cuivre et au zinc pour fabriquer du maillechort. Il est utilisé dans les batteries alcalines nickel-cadmium, dans la fabrication de

pigments minéraux pour métaux et céramiques et comme catalyseur en chimie organique. Ses sels sont employés en solution pour le nickelage électrolytique **(Pichard, 2006)**.

Les dérivés du nickel sont employés dans la fabrication de poudre de nickel de haute pureté. Ils sont également utilisés comme catalyseurs en synthèse organique, en hydrogénation dans la pétrochimie et pour le nickelage comme réactifs de laboratoire, colorants pour les porcelaines, dans la fabrication de ferrites utilisées dans l'industrie électronique **(Pichard, 2006)**.

Le nickel représente 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre **(Pichard, 2006)**. Les principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb.

### **I.1.7.2. Impact de Nickel sur la santé humaine :**

Le nickel et ses composés sont absorbés par les voies respiratoires et dans une moindre mesure par le tube digestif. Environ 20 à 35 % du nickel inhalé (sous forme de composés peu solubles ) sont absorbés dans le sang à partir des voies respiratoires **(Pichard, 2006)**. Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire.

Le composé du nickel ayant la plus forte toxicité aiguë est le tétracarbonyl nickel. La symptomatologie immédiate se manifeste par des maux de tête, des vertiges, des nausées, des vomissements, de l'insomnie et de l'irritabilité, respiration rapide, cyanose et faiblesse extrême **(Zoraida, 2005)**.

Les études chez l'homme (et l'animal) indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par inhalation. Une augmentation de l'incidence des décès par pathologie respiratoire a été trouvée chez des travailleurs exposés chroniquement à des concentrations supérieures à 0,04 mg de nickel/m<sup>3</sup>, sous forme de monoxyde ou de métal **(Pichard, 2006)**.

Les effets respiratoires étaient de type bronchite chronique, emphysème, diminution de la capacité vitale. Cependant, la toxicité observée ne peut être uniquement attribuée au nickel puisque les travailleurs étaient également exposés à d'autres métaux comme l'arsenic, l'uranium, le fer, le plomb et le chrome.

Les différentes études épidémiologiques portant sur les effets cancérigènes du nickel sont basées sur des études faites sur des travailleurs travaillant dans des raffineries. Elles ont mis en évidence une augmentation du risque de cancer du poumon et du nez **(Pichard, 2006)**. L'analyse de la majorité des études épidémiologiques a montré que les cancers du poumon et du nez sont principalement liés à des expositions à des composés peu solubles du nickel pour des concentrations supérieures à 10 mg de nickel/m<sup>3</sup>. Une incidence plus élevée des cancers du poumon et du nez a été observée chez des travailleurs

exposés à la fois à des composés solubles et peu solubles du nickel, en comparaison avec ceux exposés uniquement à des composés peu solubles.

### **I.1.7.3. L'impact de Nickel sur l'environnement :**

Les eaux résiduaires industrielles contiennent souvent des quantités considérables de métaux lourds qui mettent en danger la santé public et l'environnement. Des quantités significatives de nickel contaminant des eaux résiduaires sont présentes dans les effluents des usines de nickelage, raffineries, et l'eau de liquide réfrigérant des usines (Rengaraj, 2002).

## **I.2. Les techniques de traitement des ions métalliques issus des rejets industriels :**

### **I.2.1. Introduction :**

Les effets nocifs des ions métalliques rendent nécessaire son déplacement des eaux résiduaires avant de les décharger. Pour remédier à ce problème, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination des métaux lourds par différentes techniques, citons les procédés de traitement électrochimique, les procédés physico-chimique, les procédés membranaires et les procédés biologiques.

### **I.2.2. Traitement électrochimique :**

Les traitements électrochimiques des eaux usées n'ont pas reçu une grande attention jusqu'à présent en raison du besoin de gros capitaux investissements et fourniture d'électricité coûteuse (Holt et al., 2005 ; Gupta et Ali, 2013). Les technologies électrochimiques sont dans une situation où elles sont non seulement comparables à d'autres technologies en termes de coûts, mais ils sont également plus efficaces et plus compacts. Dans certains cas, les technologies électrochimiques peuvent être étape essentielle à ne pas négliger dans le traitement des eaux usées contenant des polluants réfractaires (Khandegar et Saroha, 2013).

#### **I.2.2.1. Electrocoagulation :**

L'électrocoagulation (EC) est une technologie simple et productive utilisé dans les industries de traitement des eaux usées. Ça n'a jamais été accepté comme méthode fiable en raison de son mauvais réacteur systématique conception et problèmes de fiabilité des électrodes (Holt et al., 2005). Récemment, EC est devenu une méthode de traitement des eaux usées à petite échelle avec des stratégies techniques améliorées (Khandegar et Saroha, 2013). Une grande variété de polluants perturbateurs est éliminée par électrolyse.

EC avec électrodes en aluminium et en fer a été breveté pour la première fois en les États-Unis en 1909 (Mollah et al., 2001). L'ensemble du processus EC a été mené en appliquant un faible courant électrique à la solution de déchets. Dans sa forme la plus simple, le réacteur EC est une cellule électrolytique qui a une anode et une cathode qui sont communément appelées

électrodes sacrificielles (**Emamjomeh et Sivakumar ; 2009, Mollah et al., 2004**). Ces électrodes peuvent être constituées de types de matériaux similaires ou différents. Le fer et l'aluminium sont parmi les matériaux les plus populaires (**Gomes et al., 2007**). Au début, les polluants tels que les ions de métaux lourds sont retenus dans les eaux usées par leurs charges électriques de surface ou liaison hydrogène. Après introduisant le champ électrique, les charges électrostatiques retenant les polluants en suspension ou émulsionnés sont neutralisés ensemble et ils seront ensuite coagulés à partir de la phase aqueuse. Les particules de métaux lourds se lient comme de petits aimants pour former une masse appelée boue ou floc (**Gomes et al., 2007 ; Mollah et al., 2004**). Les floccs produits par EC par rapport à ceux d'autres techniques sont importants avec moins d'eau liée et sont plus stables. L'avantage est que ces floccs peuvent facilement être éliminés par un traitement ultérieur comme filtration parfois coûteuse mais facile à utiliser (**Gupta et Ali, 2013 ; Khandegar et Saroha, 2013**). La procédure peut être résumée comme suit :

- Dissolution de l'anode ;
- Génération  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2$  à la cathode ;
- Réactions électrolytiques à la surface des électrodes ;
- adsorption coagulante sur les polluants colloïdaux ;
- Élimination des colloïdes par sédimentation ou flottation.

### I.2.2.2. Electroflotation :

L'électroflotation (EF) a récemment été appliquée aux eaux usées pour éliminer les métaux lourds (**Gao et al., 2005**). **Elmore** a signalé la toute première utilisation d'EF dans les minerais en 1904 (**Elmore, 1905 ; Hogan et al., 1979**). EF est devenu populaire en raison de son adaptabilité, simplicité de conception et de fonctionnement, compatibilité environnementale, faibles coûts de fonctionnement et ses unités qui sont petites et compactes (**Zodi et al., 2009**).

EF sépare les polluants en les faisant flotter à la surface de la phase liquide. La séparation se fait à travers trois parties de base. Premièrement, les polluants sont attirés vers une cellule ou un réacteur qui a deux électrodes et alimentation électrique (**Chen, 2004**). La réaction globale se produisant dans la cellule sera l'électrolyse de l'eau qui libère de l'oxygène et l'hydrogène dans la solution.

Les métaux lourds adhèrent ou s'adsorbent sur l'oxygène et molécules d'hydrogène par lesquelles les particules émulsionnées seront déstabilisées et des floccs se formeront (**Hosny, 1996**). La deuxième étape est une séparation pour la décantation ou la flottation de la mousse générée et floccs réglés. La troisième étape consiste à éliminer les polluants collectés en méthodes de filtration (**Smith, 1972**).

La performance d'une cellule EF est évaluée par le polluant l'efficacité d'élimination des polluants qui dépend de la taille des bulles formées pendant l'électrolyse et de la consommation d'énergie selon la conception de la cellule et les matériaux des électrodes.

Certains chercheurs ont combiné EC et EF, ce qui conduit à une efficacité d'élimination supérieure par rapport à l'utilisation d'un seul. La combinaison EC et EF est appelée électrocoagulation-flottation (ECF).

Différentes expériences ont été menées pour étudier les effets des conditions de fonctionnement sur l'élimination des métaux lourds. **Da Mota et al. (2015)** ont utilisé ECF pour éliminer les métaux lourds des solutions synthétiques. Les résultats expérimentaux ont révélé qu'il était possible d'éliminer jusqu'à 97% des Pb et de Zn par ECF avec une consommation énergétique totale de 14 KWh.m<sup>-3</sup> dans des conditions optimales de pH = 10,0 et a densité de courant de 350 A.m<sup>-2</sup>.

### I.2.2.3. Electrodeposition :

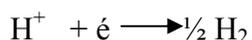
L'électrodeposition est une méthode pratique et efficace parmi les procédés électrochimiques pour la récupération des métaux lourds (**Oztekin et Yazicigi, 2006 ; Scott et Paton, 1993**). L'électrodeposition est avantageuse car aucune autre des réactifs sont nécessaires, aucune boue ne sera produite pendant la procédé, il est également très sélectif et peu coûteux. Il transforme les ions métalliques dissous en particules solides par dépôt sur des conducteurs ioniques (cathode et anode) (**Chen et Lim, 2005**) pour protéger contre la corrosion (**Sobha Jayakrishnan, 2012**). L'électrodeposition est une méthode basée sur la réduction et l'oxydation du métal lourd ions dans une cellule constituée d'une anode (**Koparal et al., 2004**), d'une cathode, d'un électrolyte cellule, et une source de courant (**Chen et Lim, 2005, Sobha Jayakrishnan, 2012**). Les métaux lourds sont réduits et galvanisé sur la cathode (**Sobha Jayakrishnan, 2012 ; Chang et al., 2009**). La réaction est comme suit (**Scott et Paton, 1993 ; Koparal et al., 2004**):



La réaction secondaire commune aux anodes est (**Scott et Paton, 1993, Chen et Lim, 2005**) :



Certaines réactions concurrentes se produisent au cours du processus. il s'agit d'une réduction de H<sup>+</sup> en hydrogène gazeux (**Chen et Lim, 2005**):



### I.2.3. Les procédés physico-chimiques :

#### I.2.3.1. La précipitation chimique

Cette technique peut être utilisée pour l'élimination des métaux lourds; le principe le plus

courant étant de précipiter les hydroxydes métalliques, puis de séparer le solide ainsi précipité par une technique de séparation solide/liquide (**Benfield & Morgan, 1999**).

Pour plusieurs métaux, la Co-précipitation avec le fer ou l'aluminium est souvent plus efficace pour les eaux de faibles concentrations, dans ce cas le métal adsorbe aux floes de fer ou d'aluminium (**Dubourguier et al., 2001**).

L'ajustement du pH est autour de 11 pour améliorer l'élimination des métaux lourds (**Mocanu et al., 2006**).

### I.2.3.2. La coagulation-flocculation

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

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

**El samrani et al. (2008)** ont étudié l'élimination des métaux lourds par coagulation des déversoirs d'orage avec deux coagulants commerciaux, une solution de chlorure ferrique et de chlorure de polyaluminium (PAC). Ils ont trouvé une excellente élimination des métaux lourds dans une plage étroite autour de concentrations optimales en coagulants.

### I.2.3.3. Echange d'ions

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

Ce procédé est utilisé majoritairement en récupération de métaux contenus dans des effluents industriels, tels que le chrome en traitement de surface, ou l'or et l'argent dans les industries électroniques et photographiques. Le métal est récupéré sous une forme plus concentrée par élution avec réactifs, après séparation de la résine chargée.

Il contribue également à l'adoucissement de l'eau potable, pour éliminer les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  et dans une moindre mesure les cations  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Différents facteurs tels que le pH, les anions, la température, et le temps de contact affectent l'opération d'échange d'ions (**Kang et al., 2004 ; Gode et Pehlivan, 2006**).

### I.2.3.4. Extraction par solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparation. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexes (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique (**Dubourguier et al., 2001**).

Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique (**Brooks, 1991**).

### I.2.4. Les techniques membranaires

Les principaux procédés membranaires utilisés dans le cas du traitement des eaux métallifères sont, l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse (**Murthy et Chaudhari, 2009**):

- Les membranes d'osmose inverses arrêtent pratiquement tous les sels, pour lesquels, elle a un excellent taux de rejet. Cependant elles consomment plus d'énergie et dégagent de grands volumes de retentât.
- la nanofiltration.
- L'électrodialyse, les membranes perméables aux cations ou aux anions sont disposées alternativement dans un réacteur, ce qui permet d'obtenir d'une part une solution appauvrie en ions métalliques dans un compartiment (diluât) et une solution enrichie dans l'autre (concentrât), la force motrice étant créée par le champ électrique. Le traitement des bains issus des traitements de surfaces est ainsi possible et les métaux qui sont récupérés sont réintroduits dans le cycle de traitement.

### I.2.5. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays (**Goudeau, 1985**). Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-

organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents Industriels, à un cout économiquement acceptable.

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous-produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram+ et Gram-. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère.

Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption (**Mullen et al., 1989**).

Les algues, une biomasse naturelle renouvelable prolifère de façon ubiquitaire et en abondance dans les zones littorales du monde a attiré l'attention de nombreux chercheurs pour expérimenter des organismes à être utilisés comme nouveaux adsorbants pour les ions métalliques. Les avantages dans l'application des algues comme nouveaux adsorbants résultent de la grande disponibilité, du faible cout, de la capacité de sorption élevée et de qualité assez régulière (**Apiratikul et Pavasanr, 2008b**).

Les champignons et levures sont faciles à cultiver, peuvent être produits à des rendements élevés en biomasse et en même temps peuvent être manipulés généralement et morphologiquement. Parmi les champignons utilisés comme biosorbants, on peut citer *Aspergillus Niger* (**Aksu et Balibek, 2007**), *Saccharomyces cerevisiae* (**Cojocar et al. 2009**).

### **I.2.6. Conclusion :**

Bien que toutes les techniques citées ci-dessous peuvent être utilisées pour le traitement des eaux usées de métaux lourds, il est important de mentionner que le choix de techniques de traitement les plus appropriées dépend de la concentration initiale en métaux, la composition des eaux usées, l'investissement en capital et les couts d'exploitation, la flexibilité des installations et la fiabilité et l'impact environnemental etc. (**Kurniawan et al. 2006**).

## **I.3. Adsorption**

### **I.3.1. Introduction :**

Ces dernières années, l'attention de recherches a été concentrée sur l'adsorption, une méthode plus rentable qui a été démontrée pour posséder le bon potentiel de remplacer des méthodes conventionnelles pour l'élimination des ions métalliques en utilisant de divers adsorbants.

La technique de traitement des effluents par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Il est important de décrire et discuter d'abord le processus d'adsorption comme outil de dépollution des eaux, indépendamment du type de support solide considéré. L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les argiles et le charbon étaient déjà connus pour la purification

d'huiles ou la désalinisation d'eau. Les premiers pas des recherches dans ce domaine s'appuient sur l'étude des propriétés des matériaux adsorbants et leurs applications industrielles. Historiquement le charbon actif a été le premier matériau adsorbant utilisé pour ses propriétés médicinales.

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20<sup>ème</sup> siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption

### I.3.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui se produit en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) (LeVan et al., 1999). La substance qui s'accumule à l'interface s'appelle 'adsorbat' et le solide sur lesquels l'adsorption se produit s'appelle 'adsorbant'.

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le domaine d'adsorption des métaux lourds sur des matériaux d'origine naturels, **Fiol et al. (2006)** ont utilisés les déchets de grignons d'olives générés lors de la production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds Pb(II), Ni(II), Cu(II) et le Cd(II), ils ont trouvés que le maximum d'adsorption a été déterminé à un intervalle de pH entre 5,5 et 6,0. L'étude cinétique indique que la rétention initiale était rapide et l'équilibre était établi en 1h pour tous les métaux étudiés et les résultats suivent la réaction du pseudo-second ordre.

Son principe repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur de l'adsorbant de molécules contenues dans la phase à traiter grâce à des interactions physiques et/ou chimiques liées aux fonctions de surface. Le terme de surface doit s'étendre à la totalité de surface du solide poreux ou non poreux. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule ou d'un ion à la surface d'un adsorbant permettent de distinguer en trois catégories des tailles de pores qui sont classifiées selon l'IUPAC dans les micropores (<2 nm), les mésopores (2 –50 nm) et les macro-pores (>50 nm), comme présenté dans fig. 2.

On distingue :

- Adsorption physique ou physisorption : qui due aux forces faibles de van der Waals et il s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement structural sur la surface.
- Adsorption chimique ou chimisorption : C'est un phénomène irréversible et nécessairement restreinte, au plus, à une monocouche d'adsorbât liée à la surface.

Un autre facteur important en chimisorption est que les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface. À cause de la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbât et un site spécifique sur la surface, l'adsorbât n'est plus libre de migrer sur la surface. Ceci permet de déterminer le nombre de sites actifs sur la surface de l'adsorbant (**Namane et al., 2005**).

L'adsorption peut se faire en deux manières :

- **En batch** : qui fera l'objet de notre étude, l'adsorbant est mis en contact avec un adsorbé de concentration initiale connue. Elle est décrite essentiellement par les modèles de Langmuir, Freundlich, et Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T). Ces derniers décrivent les équilibres non linéaires entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle en solution à une température constante (Mckay., 2001 ; Sun et Meunier, 2002).
- **En continu** : à régime dynamique qui se déroule dans une colonne étagée où l'adsorbant est en contact avec un adsorbé de concentration connue, mais circulant en continu à travers le lit d'adsorbant (Mckay., 2001).

### I.3.3. Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption

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

#### I.1.3.1. Concentration de l'adsorbant

La masse d'adsorbant dans la solution affecte également le processus d'adsorption, puisqu'elle détermine la disponibilité des sites actifs. L'augmentation de la concentration d'adsorbant a comme conséquence plus de sites disponibles dans le même volume de solution et aussi une augmentation de la quantité de métal adsorbé (Esposito et al. 2001). À des faibles concentrations d'adsorbant, la capacité d'adsorption des ions métalliques diminue (Wang et al. 2006).

#### I.1.3.2. Concentration initiale de métal

La concentration de l'adsorbé joue un rôle important sur l'adsorption. L'impact dépend de plusieurs paramètres, tels que le type du métal et du milieu liquide, la présence des cations de concurrence. Dans la plupart des cas, l'augmentation de la concentration initiale en métal a comme conséquence une augmentation de la quantité de métal adsorbée par unité de masse d'adsorbant jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint (Oruh et al. 2009 ; Wu et al. 2008).

En outre, le niveau de la précipitation extérieure dépend fortement de la concentration initiale en métal.

Ijagbemi et al. (2009) ont examiné l'adsorption du nickel sur la montmorillonite, ils ont constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal, tandis qu'après une certaine concentration l'équilibre était atteint.

Çoruh et Ergun(2009) ont constaté qu'une augmentation de la concentration initiale en nickel, la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) a augmenté pour les deux adsorbants (le clinoptilolite naturel et chimiquement activé). Le même résultat était également trouvé pour

l'adsorption du nickel sur la montmorillonite (**Gupta et Bhattacharyya 2008 ; Gupta et Bhattacharyya 2006**).

**Erdem et al. (2004)** ont examiné l'adsorption de  $Zn^{2+}$  sur le zéolite naturel, ils ont étudiés la concentration initiale en métal et ils ont constatés que la capacité d'adsorption a diminué avec l'augmentation de concentration en métal.

### **I.1.3.3. Température :**

L'adsorption est un phénomène exothermique. La température est directement liée à l'énergie cinétique des ions et aux sites actifs d'adsorption. L'augmentation de la température est suivie avec une diminution de l'épaisseur de la couche extérieure de l'adsorbant, par conséquent ça diminue de sa résistance aux transferts de masses (**Park et al. 2010**).

**Rajic et al. (2010)** ont étudié l'élimination de nickel en utilisant le zéolite naturel, ils ont constaté que pour une augmentation de la température de 25 à 65°C la capacité d'adsorption augmente, ils ont montré aussi que le processus d'adsorption est endothermique et spontané.

### **I.1.3.4. pH :**

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important. Il affecte de manière significative le degré d'ionisation, la chimie du métal et les propriétés extérieures d'adsorbant (**Hui et al. 2005**). L'augmentation du pH améliore l'élimination des métaux cationiques ou des colorants basiques, mais elle réduit celle des métaux anioniques ou des colorants acides. A pH acide, plusieurs groupes fonctionnels deviennent protonés et augmenter la capacité de liaison entre les métaux lourds et l'adsorbant (**Acheampong et al. 2010**). Cependant, à un pH alcalin, la solubilité des métaux diminue permettant la précipitation, qui peut compliquer le processus d'adsorption (**Vijayara ghavan et al. 2008**).

Le pH a été très étudié dans la littérature, **Ijagbemi et al. (2010)** ont montré que la capacité d'adsorption augmente sur le Na-montmorillonite et montmorillonite activé par l'acide avec l'augmentation de pH.

**Coruh and Ergun (2009)** ont trouvé que la meilleure capacité d'adsorption était à la gamme de pH entre 7 –8 en utilisant les adsorbants clinoptilolite naturel et activé, alors que elle était constante dans la gamme de pH de 4 –6.

### **I.1.3.5. Vitesse d'agitation :**

En générale la vitesse d'agitation augmente la mobilité des ions dans la solution et réduit la résistance de transfert de masse (**Vijayaraghavan et Yun, 2008 ; Park et al. 2010**).pour des vitesses d'agitation élevée, la couche extérieure devient plus mince, qui augmente généralement le taux d'élimination des polluants par adsorption (**Evans et al. 2002**).

Trgo et Peric (2003) ont montré qu'à des grandes vitesses d'agitation, le nombre de site actif d'adsorption augmente.

### I.3.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### I.3.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbé-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par (Giles et al., 1960) en quatre principales classes (Figure I-2) sont (Limousin et al., 2007) :

**a. Classe L :** les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

**b. Classe S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

**c. Classe H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

**d. Classe C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

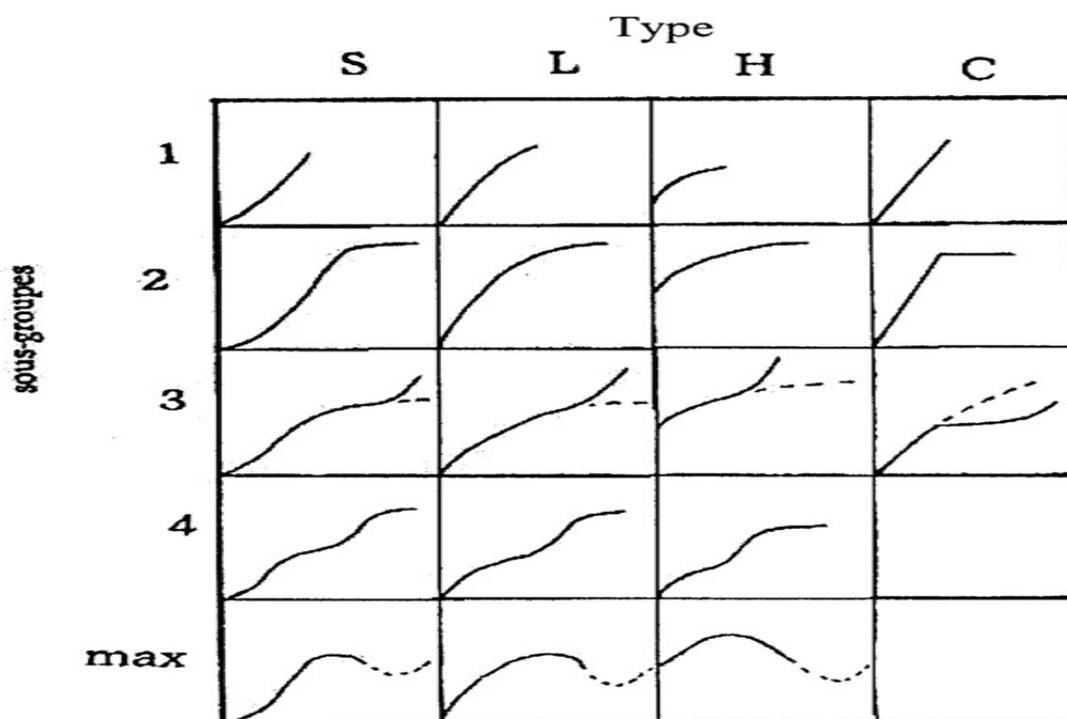


Figure I- 2 : Classification des isothermes d'adsorption selon (Giles et al., 1960)

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

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

#### I.3.4.2. Modélisation des isothermes

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée (par unité de masse d'adsorbant) et la concentration en solution. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats d'essais effectués au laboratoire, à une température constante.

La quantité de soluté adsorbé est calculée selon la relation (I.1) (Desjardins, 1990) :

$$q_e = \frac{X}{m} = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (I.1)$$

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

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

$V$  : volume de l'échantillon (L).

$X$  : masse de soluté adsorbé (mg).

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

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de  $(X/m)$  en fonction de  $C_e$ . Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

### a. Modèle de Langmuir

C'est un modèle qui décrit l'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes (**Monser et Adhoum 2002**). La relation classique de Langmuir repose sur certaines hypothèses qui sont (**Desjardins, 1990**) :

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

A l'équilibre on a la relation (I.2) :

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne (eq I.3) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (I.3)$$

Ou :

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

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

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

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

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

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

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel  $R_L$  (eq I.4) :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (I.4)$$

### b. Modèle de Freundlich

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

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

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur l'équation empirique (eq I.5) (Desjardins, 1990):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (I.5)$$

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

**$K_f$**  : Caractérise le pouvoir adsorbant.

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

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

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

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

L'équation de Freundlich est cependant utile sous la forme logarithmique (eq I.6):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.6)$$

### I.3.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion (Hammache, 2006).

L'évolution en fonction du temps de la quantité adsorbée de soluté sur la surface de l'adsorbant est nommé cinétique d'adsorption. Elle a pour objectif principal la mesure du

temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre. et permet de comprendre le mécanisme d'adsorption (**Desjardins, 1990**).

Trois modèles sont utilisés pour corréler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 de la diffusion intraparticulaire (**Weber, 1972**).

### ***1.3.5.1. Cinétique du premier ordre***

L'équation différentielle de Lagergren (1898) qui régit la cinétique d'adsorption du premier ordre est la plus utilisée (I.7) (**Akhtar et al. 2007**) :

$$\frac{dq_e}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.7)$$

Où:

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

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant  $t$  de (eq I.8) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (I.8)$$

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

### ***1.3.5.2. Cinétique du second ordre***

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre est de la forme (eq I.9) (**Quek et al. 1998**) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.9)$$

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

L'intégration de cette équation conduit à (I.10):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (I.10)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée suivante (I.11) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.11)$$

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

### I.3.6. Conclusion :

Au cours de cette partie, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

## I.4. Généralités sur les noyaux de dattes :

### I.4.1. Palmier dattier

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) joue un rôle économique, social et écologique très important pour les populations des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, par la production des dattes et par les divers usages de ses sous-produits (**Djerbi, 1991**). En Algérie les ressources génétiques du palmier dattier sont très mal exploitées à l'exception de Deglet Nour et à degré moindre, Ghars, Degla Beida et Mech Degla qui présentent une importance économique majeure (**Açourene et Tama, 1997**). En 2006, l'Algérie a produit près de 500 000 tonnes de dattes dont plus de 10% sont des dattes molles destinées surtout à la transformation industrielle en pâte de datte, vinaigre et jus de datte (**Boudechiche et al. 2009**), et 40 à 60% sont constitués de déchets et des dattes de faible valeur marchande qui pourraient être valorisés (**Askeur et Balaouane, 2006**).

### I.4.2. Les dattes :

#### I.4.2.1. Définition de la datte

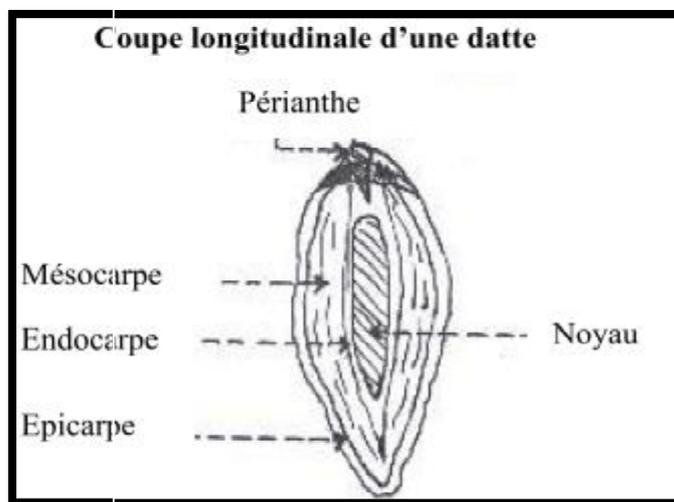
La datte, fruit du palmier dattier, est une baie, généralement de forme allongée, oblongue ou arrondie. Contenant une seule graine « noyau » après fécondation, l'ovule évolue pour donner un fruit de couleur verte (taille d'un pois puis d'un fruit de raisin jusqu'à la taille normale de la datte) (**Sedra, 2003**). Ayant une consistance dure, entourée de chair (**Espiard, 2002**).

La partie comestible de la datte, dite chair ou pulpe, est constituée de (**Espiard, 2002**) :

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

La coupe longitudinale d'une datte présentée dans la figure I-3.

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. Leur couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambre, rouge, brune plus ou moins foncées (Djerbi, 1994).



*Figure I- 3 : Datte et noyau du palmier dattier (Noui, 2007)*

Selon la consistance des dattes, elles sont réparties en trois catégories (Espiard, 2002) :

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

### I.4.2.2. Variétés de dattes

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques-unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids et les dimensions (Noui, 2007).

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes (Kaida et Touzi, 2001), les principales variétés cultivées sont :

- **Deglet-Nour** : ou Doigts de lumière c'est la variété la plus commerciale par excellence. C'est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de datte du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse (Munier, 1973).
- **Les variétés communes** : Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet-Nour. Les variétés les plus répandues sont les suivants (Noui, 2007) :

- **Degla Beida** : Le sens du nom c'est la datte blanche. Cultivar abondant dans les palmeraies du Sud-est Algérien, non consommée et utilisée en confiserie. Mode de conservation en sacs d'appréciation excellente et commercialisé surtout au sud du Sahara et le Sahel (**Belguedj, 2001**).

Les caractéristiques morphologiques et organoleptiques des dattes sèches (Degla Beida) ont une couleur claire, une texture dure et un aspect farineux (**Sayah, 2010**).

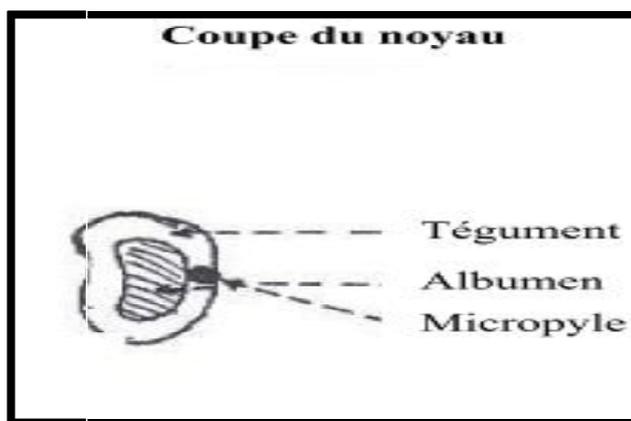
- **Ghars** : Ghars est une datte pâteuse et collante, de forme cylindrique, au stade «Bser »la datte est de couleurs jaune, et marron ou ambrée au stade «Tmar». De consistance molle à demi-molle, le poids de 20 fruits est de 94 à 340 g. Elle parvient à maturation vers Aout-Septembre. La récolte se fait au mois de Septembre et on peut l'utiliser fraîche et en confiserie ou conservée écrasée puis pilée dans des sacs. Elle est d'une appréciation excellente avec une commercialisation importante (**Belguedj, 2001**).
- **Mech- Deglat** : La plus populaire des dattes sèches pour ses qualités gustatives et facilité de conservation. La datte est de forme sub-cylindrique, légèrement rétrécie à son extrémité : Elle est de taille moyenne : 3,5/1,8cm et d'un poids de 6,5g. Elle est du couleur plutôt beige claire teintée d'un marron peu prononcé (**Belguedj, 2001**).

### I.4.3. Les noyaux de dattes :

#### I.4.3.1. Présentation du noyau :

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé ; il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée (Figure I-4) (**Dammak et al. 2007**).

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3mm) (**Darleen et al. 1985**).



*Figure I- 4 : Noyau de dattes (Belguedj, 2001).*

### I.4.3.2. Composition chimiques du noyau de datte

Les noyaux de dattes se composent de trois composants principaux, à savoir cellulose, hémicellulose, et lignine. Cellulose et hémicellulose contiennent la majorité de groupes fonctionnels de l'oxygène qui sont présentés dans le matériel lignocellulosique. La lignine est un complexe, substance systématiquement polymérisée et fortement aromatique. Le tableau I-1 résume la composition physicochimique et biochimique de noyaux de quelques variétés de dattes.

**Tableau I- 2:** composition chimique de quelques variétés de noyaux de dattes (Khali et al., 2015).

<i>Variété/ Paramètre</i>	<i>Deglet Nour</i>	<i>Degla Baida</i>	<i>Ghars</i>
Taux d'Extraction (%)	76,00	75,00	65,00
Humidité (%)	8,08	6,37	12,42
Matière sèche (%)	91,92	93,63	87,58
Cendres (%MS)	1,08	1,01	0,80
Matière organique (%MS)	98,92	98,99	99,15
Protéines brutes (% MS)	8,59	6,61	6,51
Cellulose brute (% MS)	13,54	16,27	14,78
Sucres totaux hydrosolubles (% MS)	6,02	7,09	7,08
Matière grasse (% MS)	9,81	8,72	11,70
pH	5,76	5,91	6,12
Acidité grasse (%)	0,03	0,02	0,04
Glucides totaux (%MS)	66,98	67,39	66,21

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

### I.4.3.3. Valorisation des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes constituent un problème de déchets et trouver une voie d'utilisation de ces noyaux serait intéressant pour les producteurs car ils peuvent constituer une source peu coûteuse de fibre alimentaires et d'amidon résistant (**Hamada et al. 2002**). Ces sous produits peuvent être valorisés par incorporation dans l'alimentation animale ou humaine, production de charbon actif et fonctionnement pour extraire des bio-molécule dotées de propriétés fonctionnelles, production de biomasse et de certains métabolites (**Besbes et al. 2004**).

### ❖ 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 (**Munier, 1973**).

### ❖ Valorisation des noyaux de dattes par fractionnement des polysaccharides :

Les polysaccharides végétaux sont des macromolécules qui forment au contact de l'eau des solutions colloïdales ou des gels. Ces propriétés leur confèrent, outre l'intérêt industriel un intérêt médical évident. La valorisation des noyaux de datte de la variété Degla Beida, 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 (**Bouanani et al. 2007**).

### ❖ 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 (**Askeur et al. 2006**).

L'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C après imprégnation du précurseur par un agent activant tel qu'un acide de Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ , ...), l'acide phosphorique, ou même des carbonates de métaux alcalins (**Zabaniotou et al., 2004 ; Ollura et al., 2005**). On utilise également des agents basiques tels que la soude (NaOH) et la potasse (KOH) (**Blasi, 1998 ; Capart et al., 2004**). Plusieurs travaux et études ont été réalisés sur la préparation et le traitement des matériaux adsorbants d'origine naturelle. Le traitement porte généralement sur la modification chimique et l'immobilisation. La modification chimique des noyaux de dattes est généralement destinée à améliorer la capacité d'adsorption et l'affinité pour un métal.

Le traitement acide des noyaux de dattes est généralement utilisé pour oxyder la surface poreuse de matériau pour augmenter la propriété acide, enlever les éléments minéraux et améliorer l'hydrophile naturel de la surface (**Shen et al., 2008**). **Badie et al. (2002)** ont étudié

les noyaux de dattes en tant que précurseur pour la production de charbon actif poreux par voie chimique à l'aide d'une solution d'acide phosphorique, les charbons obtenus étaient d'excellents adsorbants. L'acide est suggéré produire des modifications chimiques et physiques sur la structure botanique par pénétration, enfillement des particules, dissolution partielle sur la biomasse, rupture de liaisons et la réformation de nouvelles structures polymériques résistantes à la décomposition thermique.

**Al-Jilil Saad et al. (2010)** ont utilisé les noyaux de dattes de l'Arabie saoudite pour l'adsorption de cobalt des eaux usées en système batch, les noyaux de dattes sont activées 130°C pendant 4h, la capacité moyenne d'adsorption s'est avéré 6,28 mg. Le phénomène d'adsorption des ions de Co était un processus exothermique et non spontané.

### I.5. Les adsorbants low-cost :

Le CA a été l'adsorbant le plus utilisé, il est néanmoins relativement coûteux. La recherche d'adsorbants à faible coût et facilement disponibles pour éliminer les ions de métaux lourds devenus un axe de recherche principal. A ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation d'adsorbant de faibles coûts ont été publiées. Les déchets agricoles, industriels sous-produits et des substances naturelles ont été étudiés comme adsorbants pour l'épuration des eaux usées de métaux lourds.

**(Martinez et al., 2006)** ont préparé et caractérisé un charbon actif à partir de deux matériaux abondants produits en Argentine. Le charbon actif était préparé à partir des grignons d'olives (GO) et les coquilles de noix (CN) par un traitement avec 50 et 75% de KOH. Les deux types de charbon actif obtenus étaient évalués par l'adsorption d'Iode. La quantité de KOH utilisée affecte le rendement du carbone. Pour le GO et le CN, le rendement maximal était obtenu pour une concentration en KOH de 75%. Une augmentation de 25% de concentration de KOH cause une augmentation du rendement de charbons de 120% pour la CN et 55,2% pour le GO. La capacité d'adsorption d'Iode était affectée par les caractéristiques des matériaux de base, la variation de concentration en agent d'activation et la taille des particules de charbon actifs.

**Fiol et al. (2006)** ont investi les déchets de grignons d'olives générés lors du presse de production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds Pb(II), Ni(II), Cu(II) et le Cd(II) des solutions aqueuses vue sa disponibilité en tant qu'un déchet agricole, le maximum d'adsorption a été déterminé à un intervalle de pH entre 5.5 et 6.0 ; l'étude cinétique indique que la rétention initiale était rapide et l'équilibre était établi en 1h pour tous les métaux étudiés

D'autres chercheurs ont examiné des sous-produits industriels tels que la lignine (**Betancur et al., 2009** et **Reyes et al., 2009**), clino-pyrrhotine (**Lu et al., 2006**), les zéolithes naturelles (**Apiratikul et Pavasant, 2008a**), argile (**Al-jilil et Alsewailem, 2009**), kaolinite (**Gu et Evans, 2008**), etc.

*Chapitre II*  
*Matériel et méthodes*

## II Matériel et méthodes

### II.1 Introduction

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

#### II.1.1 Préparation de l'adsorbant :

Les noyaux de dattes (ND) utilisés dans cette étude sont issus de quatre variétés de dattes Degla Beida (DB), Deglat Nour (DN), Mech Deglat (MD) et Ghars (GH), ils ont été récoltés dans les palmerais au sud-est Algérien et plus exactement à Biskra. Le choix de ces variétés a été motivé par leur disponibilité et leur abondance.

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

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



Figure II- 1 : Poudre de noyaux de dattes après broyage

### II.2 Produits et solutions préparées :

Les produits utilisés dans nos différentes expériences sont :

- Des cristaux de NaOH, 99% pur;
- Acide nitrique HNO<sub>3</sub>, 69% pur;
- Nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>, 100% pur;
- CuCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, 99% pur ;
- NiCl<sub>2</sub>, 99% pur ;
- ZnCl<sub>2</sub>, 98% pur.

Pour notre étude expérimentale, nous avons préparé des solutions mères des différents métaux étudiés (Cu, Zn, Ni, Ag) à des concentrations de  $10\text{mmol.L}^{-1}$ . Les différentes concentrations des métaux lourds sont préparées à partir de ces solutions mères.

### II.3 Activation des noyaux de dattes :

Les différentes variétés de noyaux de dattes sont activées chimiquement par la soude, ces adsorbants sont imprégnés dans une solution de la soude (NaOH 0.1N), sous agitation pendant 2h ( $300\text{tr.min}^{-1}$ ). Ensuite ils sont séparés par filtration.

Les adsorbants sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant.

L'étape finale consiste à sécher les adsorbants préparés à  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ensuite conserver dans des dessiccateurs jusqu'à leurs utilisations.

### II.4 Caractérisation des adsorbants :

#### II.4.1 Analyse par diffraction X :

L'analyse minéralogique de notre matériau, réalisée par diffraction des rayons X (DRX), permet d'identifier les espèces minérales qui la constituent. Le principe de cette méthode est d'observer la diffraction par un réseau cristallin d'une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde  $\lambda$ .

Les rayons réfléchis sont reçus par un détecteur transmettant les impulsions à un potentiomètre qui enregistre les angles et trace un pic lorsqu'il y a réflexion suivant la loi de Bragg (4-4) (Jouenne, 1990) :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (II.1)$$

Avec,

- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau des rayons X ;
- d : distance réticulaire ;
- $\theta$  : angle de Bragg ;
- n : ordre de réflexion.

L'état cristallin du matériau est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires  $\{h,k,l\}$ . Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de  $0.15\text{ \AA}$  à  $15\text{ \AA}$  et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires. L'identification des phases a été réalisée en faisant correspondre les distances inter réticulaires aux angles  $2\theta$  enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination qualitative de la composition minéralogique de l'échantillon analysé (**Holtzapf, 1985**).

L'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X de nos échantillons a été effectuée sur un diffractomètre à poudre modèle ADP 2000 avec les caractéristiques suivantes :

- Générateur de rayons X Compact, type 3K5PC-RS232
- Anticathode de cuivre
- Cartes électroniques avec microprocesseur contrôlées par PC via port série RS 232.
- Puissance maximale : 3 kW, Tension et courant : 60 kV et 60 mA,
- Alimentation électrique : 230 Vac  $\pm 10\%$ . Stabilité du tube Haute Tension en courant
- 0,01% pour 10% de fluctuation du secteur électrique.

L'appareil couplé à un micro-ordinateur muni d'un logiciel WinAcq32 version 2.0 qui permet un pilotage automatique.

La puissance utilisée est de 40 KV et l'intensité est de 30 mA pour  $2\theta = 0-70^\circ$ .

### II.4.2 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) consistent à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température par une thermobalance. Cet appareil mesure également le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des événements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique.

Cette technique peut permettre enregistrer deux types de courbe peuvent :

- Courbe d'évolution de la masse
- Courbe dérivée de la masse  $dm/dt$

Les analyses ATG ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance (Mettler Tolido), les noyaux de dattes ont été mis à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  avant chaque ATG pendant 24 heures.

Une masse de 9.23 mg grammes pour chacun de variété étudié (DB-Natif) est introduite dans des creusets en platine jusqu'à obtention d'une température de  $1000^\circ\text{C}$  avec une rampe de température de  $25^\circ\text{C min}^{-1}$ . Ces échantillons sont ensuite refroidis à une vitesse de  $25^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### II.4.3 Analyse structurale par spectroscopie IRTF :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrale. Elle permet d'identification des groupements fonctionnels. Le domaine infrarouge moyen ( $4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ )

correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes, etc.

Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge doivent posséder des liaisons polarisées, la molécule placée dans un champ électromagnétique de fréquence  $\nu$ , initialement à l'état quantique  $E$ , peut passer à l'état excité  $E'$ , si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite, c'est-à-dire si :

$$\Delta E = E' - E = h\nu$$

Où  $h$  est la constante de Planck.

Les analyses de spectroscopie I.R ont été effectuées a l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type 'Thermo Scientific Nicolet-6700-FTIR' en utilisant un mode d'analyse par transmission.

L'échantillon sous forme de poudre, finement broyée et tamisée est mélangée avec du KBr avec un rapport masse de 3/1. Le mélange, soumis à une pression de 5000 PSI, est mis sous forme de pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouges.

#### **II.4.4 Analyse par microscopie électronique à balayage :**

La porosité est l'un des paramètres les plus importants intervenant dans le phénomène de l'adsorption. La technique la plus puissante pour observer la porosité et la topographie des surfaces est la microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM). Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ (**Jacky Ruste, 2013**).

Les analyses par le microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée à l'aide de model FET Quanta 600.

#### **II.5 Méthode d'analyse utilisée**

Nous avons utilisée pour l'analyse des ions métalliques contenus dans nos échantillons « la spectroscopie d'Absorption Atomique à flamme SAA » de model PERKIN ELMER SA.

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

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 (Méthode spectrométriques)**:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (II.2)$$

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

$I_0$  : l'intensité du faisceau émis ;

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

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

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

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 II-2). Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant pour les éléments dosés (Cu, Zn, Ni et Ag), un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ  $2500^\circ C$ .

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

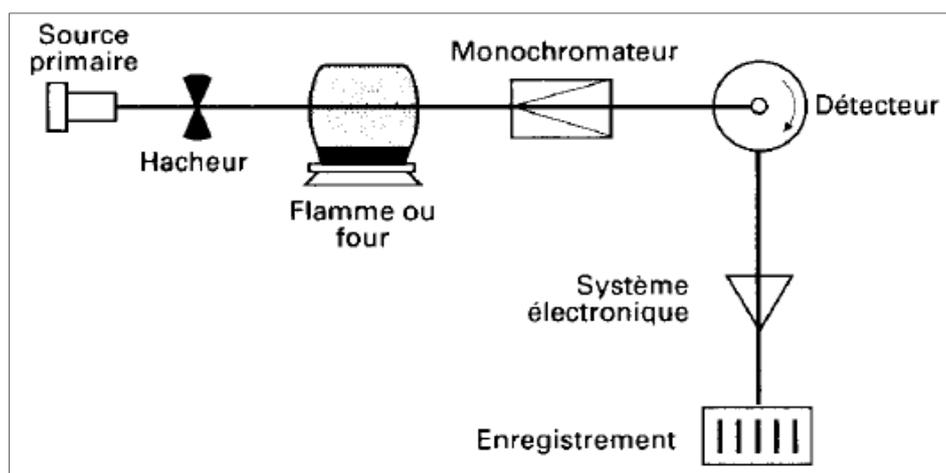


Figure II- 2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique

Un étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide d'une série de dilution d'une solution mère des sels suivants :  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{NiCl}_2$ . La Limite de détection des éléments Ag, Ni, Cu et Zn sont présentés dans le tableau (II-1).

Tableau II- 1 : Limite de détection des éléments métallique

Élément	Gamme de dosage ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ag	0,11-10	338,3
Cu	5,8-300	249,2
Zn	0,018-1	213,9
Ni	4,2-200	323,3

## II.6 Essai d'adsorption en batch :

### II.6.1 Protocole expérimental des essais d'adsorption :

Préalablement à l'expérience d'adsorption, une solution synthétique chargée en métaux est préparée de  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans une expérience d'adsorption à une température ambiante, une quantité déterminée d'adsorbant préparé (DN, DB, MD, GH, DB-traité) est mise en contact, sous agitation de  $300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 6h, avec une solution synthétique d'ion métallique ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ ) de volume et de concentration connue.

Le choix de La granulométrie désirée est :

- 200 -300  $\mu\text{m}$  pour les quatre variétés d'adsorbant dans les essais d'adsorption de ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ).
- 160-200  $\mu\text{m}$  pour le DB natif et traité dans l'adsorption d' $\text{Ag}^+$ .

A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution. Les solutions sont filtrées par le papier filtre et les filtrats sont récupérés dans des flacons. Des dilutions avec de l'eau distillé acidifié à 2% ( $\text{HNO}_3$ ) ont été réalisés sur les différents filtrats afin d'être analysés ultérieurement par la SAA.

### II.6.2 Influence du pH

Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et déterminer le pH optimal de celle-ci, l'adsorption des ions métallique ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ ) sur les ND a été réalisée a des pH acides à alcalins; et ce dans les conditions suivantes : une concentration initiale de métal de  $1\text{mmol.L}^{-1}$ , une concentration de l'adsorbant de 3g/L et un temps de contact de 6 heures.

- Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs bien déterminées qui sont comprises entre 1 et 8. Nous avons ajouté des volumes de solutions de NaOH 0.1N ou HCl 0.1N, pour stabiliser le pH au seuil de consigne désiré.

### II.6.3 Influence du temps de contact (cinétique)

L'étude cinétique de l'adsorption des ions métalliques par les différents adsorbants consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle des métaux en fonction du temps pour une durée minimale de contact adsorbât-adsorbant de 6 h.

Un volume de 1L de solution métallique à la concentration de  $1\text{mmol.L}^{-1}$  est mise en contact avec une quantité précise d'adsorbant de 3g, et ce à des intervalles de temps allant de 5 à 360 minutes.

Des prélèvements de 5 ml ont été effectués à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution des concentrations et du pH en fonction du temps.

Pour mieux caractériser puis comparer l'efficacité des adsorbants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption des ions métallique sur les deux supports est réalisée.

### II.6.4 Influence de la concentration initiale en métal (isotherme)

Contrairement à la cinétique ou la concentration initiale en métal était constante, lors de l'isotherme nous avons fait varier la concentration initiale de 0,01 à  $10\text{mmol.L}^{-1}$  pour chaque ion métallique au même pH initial 5, puis mises chacune en contact avec l'adsorbant (DN, DB, MD, GH, DB traité) a la concentration de  $3\text{g.L}^{-1}$  pendant 24 heures à température ambiante, à la fin de l'adsorption les concentrations a l'équilibre sont déterminés.

### II.6.5 Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption

L'effet de la granulométrie a été étudié pour la quantité adsorbée d' $\text{Ag}^+$  par unité de masse d'adsorbant (DB natif et traité), pour cela on a suivi la même procédure que précédemment, en prenant en considération une gamme de granulométrie de l'adsorbant :  $50\text{-}160\mu\text{m}$ ,  $160\text{-}200\mu\text{m}$ ,  $200\text{-}250\mu\text{m}$ ,  $250\text{-}315\mu\text{m}$ ,  $315\text{-}400\mu\text{m}$ ,  $400\text{-}500\mu\text{m}$ . en fixant le temps de contact à 24h, le pH initial est maintenu fixe à 5.

*Chapitre III*  
*Résultats et discussion*

### III Résultats et discussion

#### III.1. Caractérisation des adsorbants utilisés

##### III.1.1. Introduction

La connaissance de la structure, la texture et la composition de l'adsorbant est nécessaire pour la compréhension de phénomènes d'adsorption. Ce chapitre décrit les résultats obtenus de la caractérisation des adsorbants DN, DB, MD et GH à l'état natif et à l'état traité avant et après adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

##### III.1.2. Analyse structural par spectroscopie IRTF :

Une méthode analytique qui permet une caractérisation directe des groupements présents en surface des noyaux de dattes est la spectroscopie infrarouge. Les vibrations des liaisons des groupements présentent sur la surface des quatre variétés de noyaux de dattes natif et traité avant et après adsorption donnent les spectres représentés dans la figure (de III-1 à III-12), et les résultats d'analyse sont représentés dans le **Tableau III-7** (Annexe).

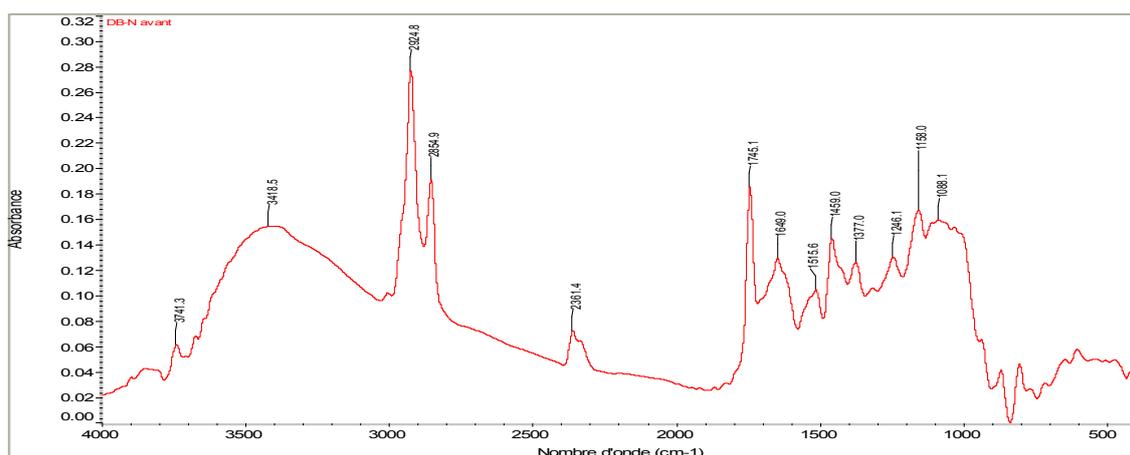


Figure III-1: Spectre IR DB Natif avant adsorption

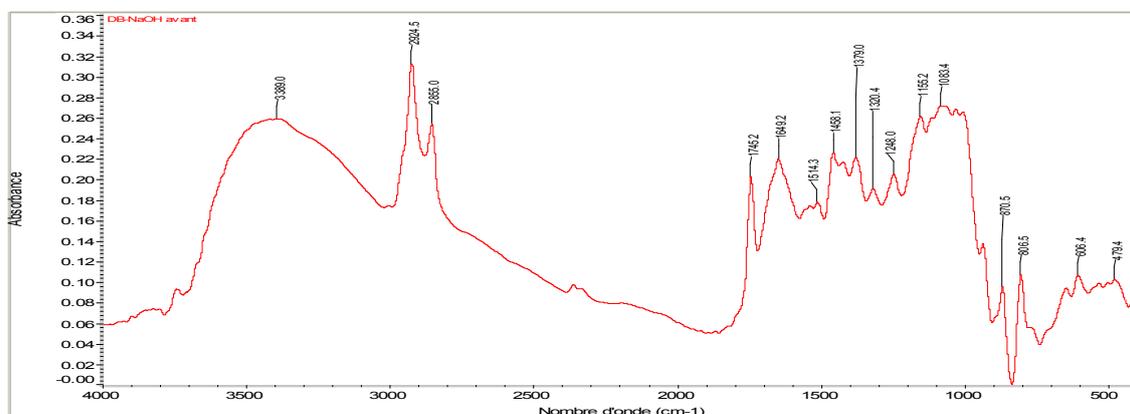


Figure III-2: Spectre IR DB-NaOH

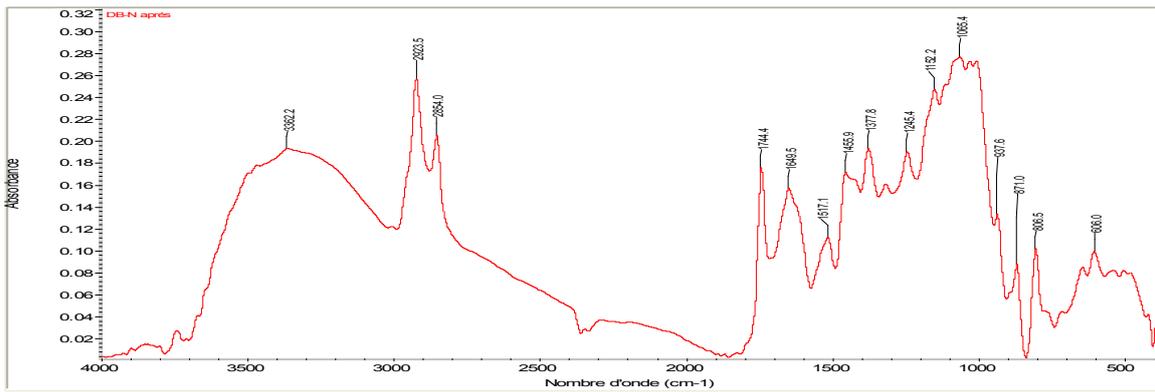


Figure III-3: Spectre IR DB-Natif après adsorption

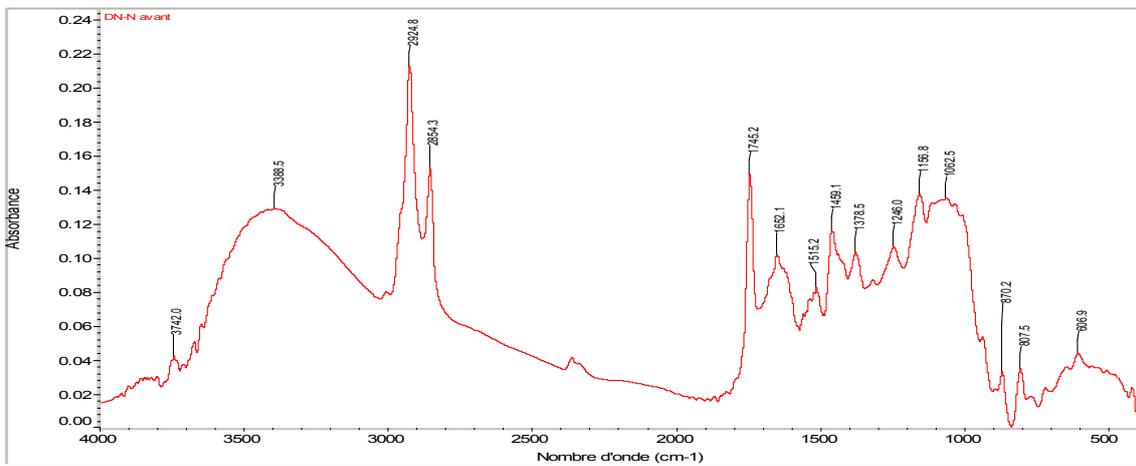


Figure III-4: Spectre IR DN-Natif avant adsorption

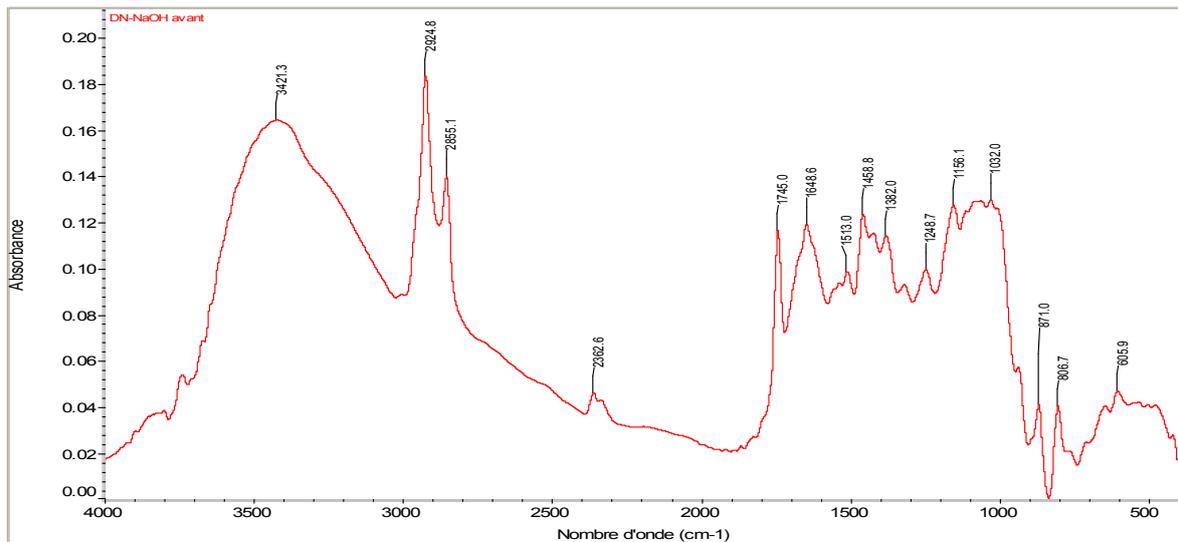


Figure III-5: Spectre IR DN-NaOH

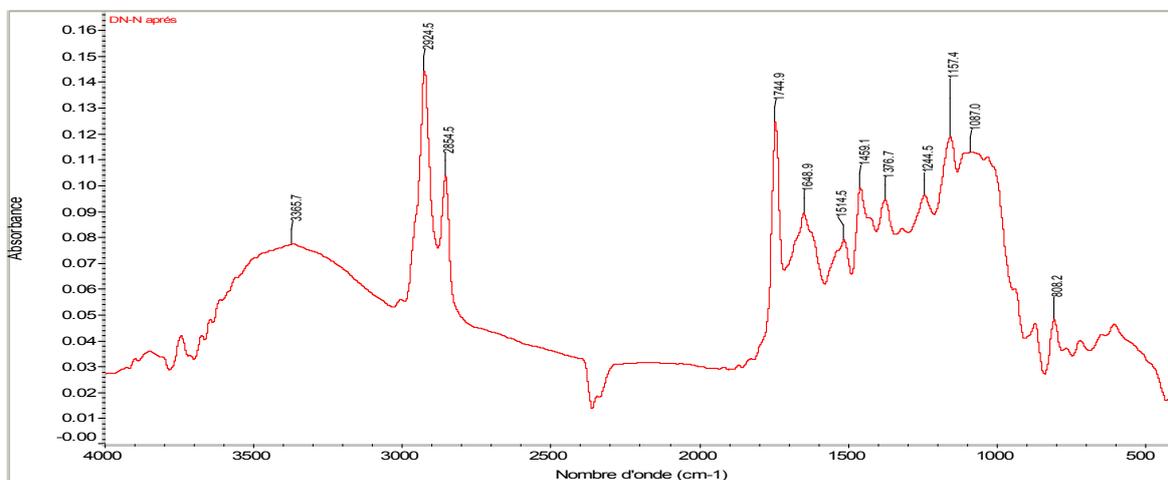


Figure III-6: Spectre IR DN-Natif après adsorption

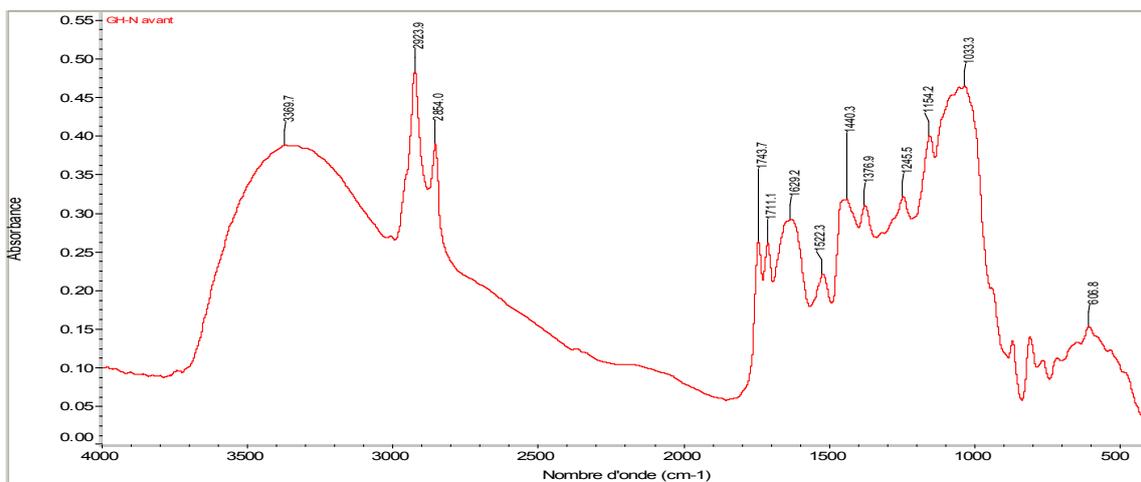


Figure III-7: Spectre IR GH-Natif avant adsorption

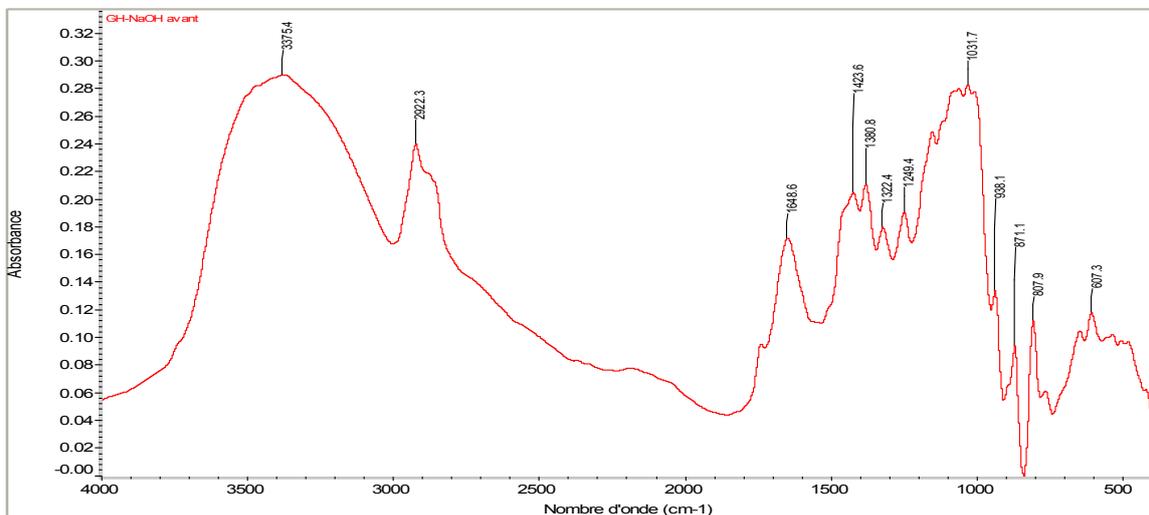


Figure III-8: Spectre IR GH-NaOH

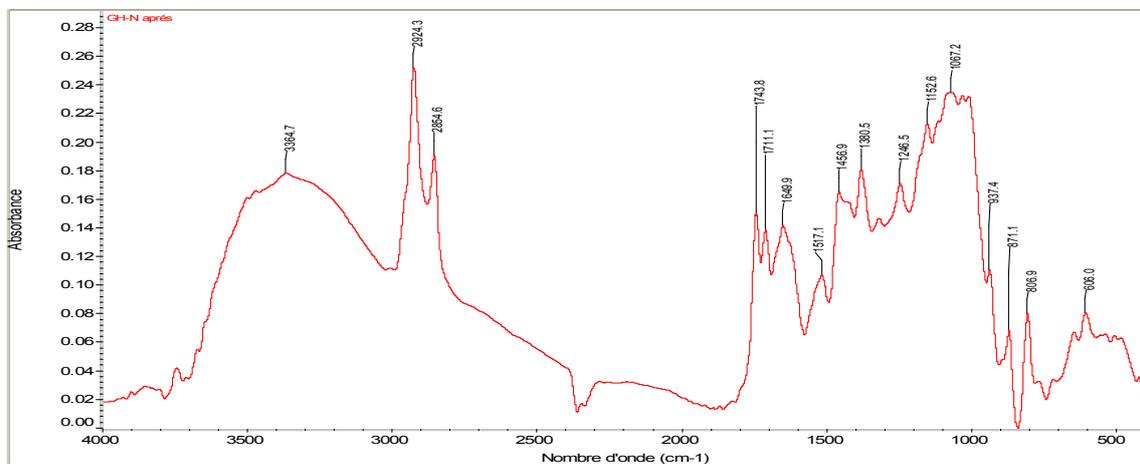


Figure III-9: Spectre IR GH-Natif après adsorption

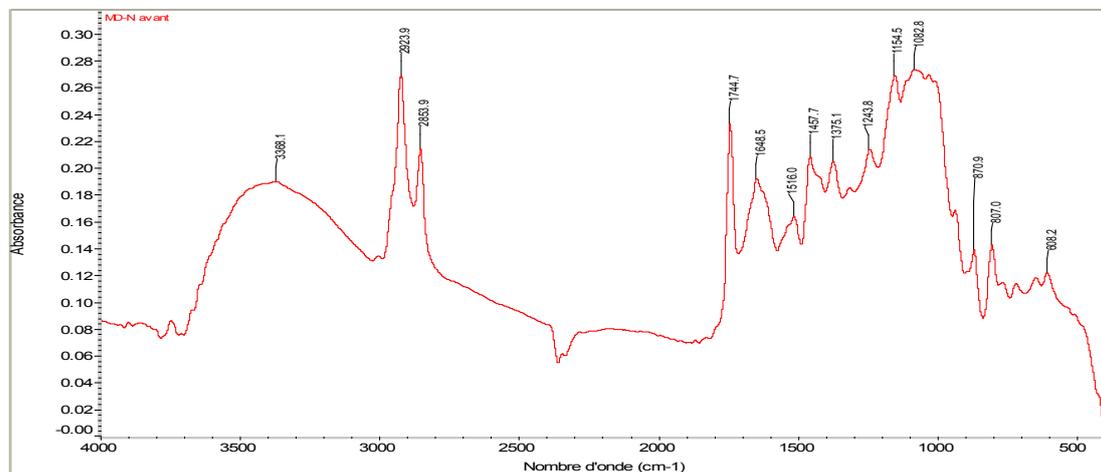


Figure III-10: Spectre IR MD-Natif avant adsorption

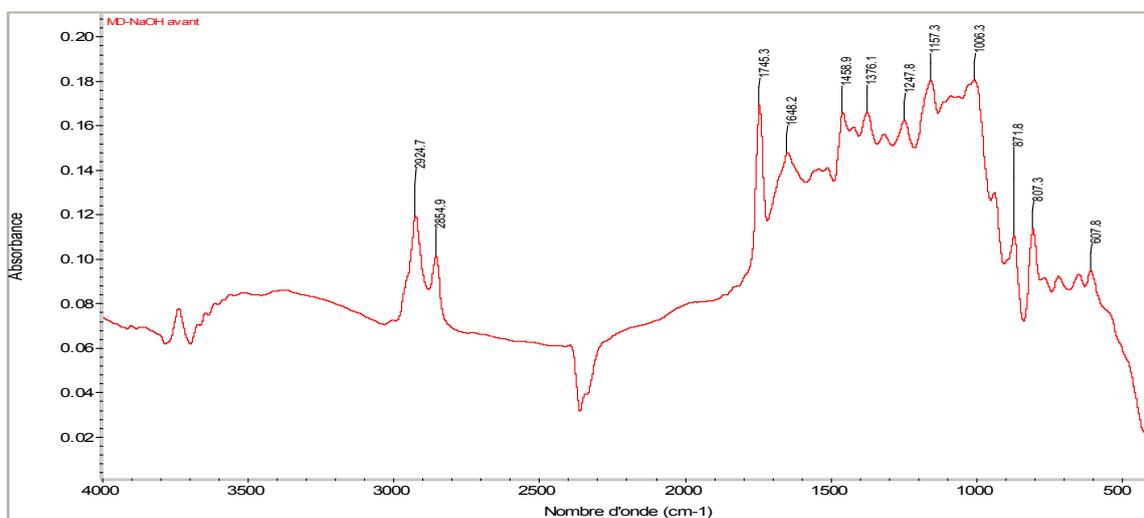


Figure III-11: Spectre IR MD-NaOH

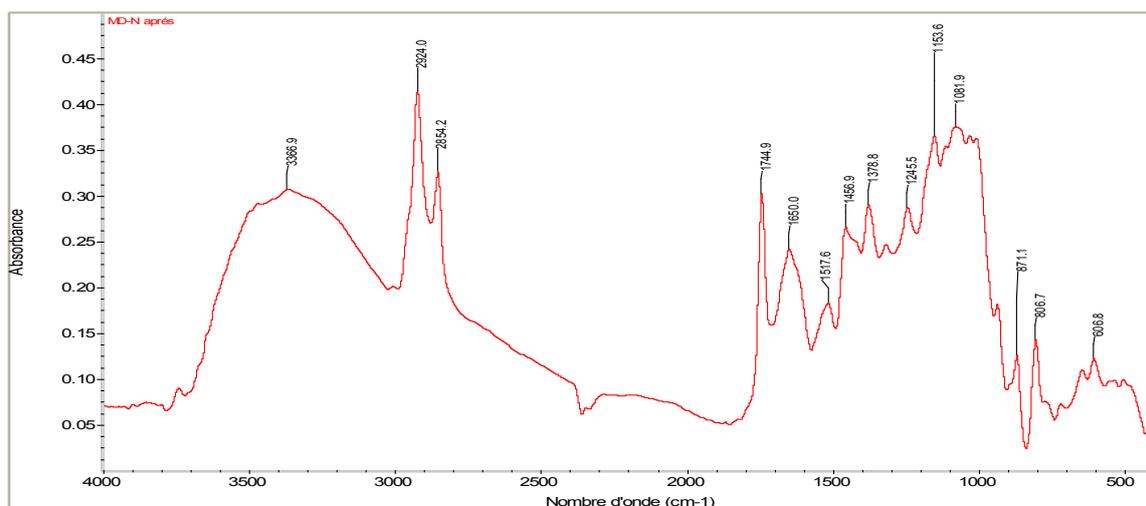


Figure III-12: Spectre IR MD-Natif après adsorption

Nous constatons :

Les spectres IR des adsorbants Natif et traité par NaOH pour les quatre variétés de noyaux de dattes ont la même allure avec une variation de l'intensité de l'absorbance. La présence des larges bandes autour de  $3418.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $3388.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $3368.1\text{ cm}^{-1}$  et  $3369.7\text{ cm}^{-1}$  pour les variétés DB, DN, MD et GH respectivement correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et la cellulose.

Les bandes qui apparaissent entre  $2950\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H de la cellulose. Les pics vers  $1745\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques présents dans la lignine. Les pics qui apparaissent autour de  $1649\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation dans le plan du (N-H) des amines. Les vibrations autour de  $1515\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine, les pics observées vers  $1459\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation asymétrique dans le plan de la liaison C-H de la cellulose et de la lignine.

Le pic observé autour de  $1375\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation du (O-H) dans le plan, le pic observée vers  $1246\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation du (C=O) des acétyles dans la structure de la lignine, le pic autour de  $1155\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation du (C-O) des alcools dans la structure de la lignine et de la cellulose. Les pics vers  $1062\text{ cm}^{-1}$ ,  $1088\text{ cm}^{-1}$ ,  $1082\text{ cm}^{-1}$  et  $1033\text{ cm}^{-1}$  pour les variétés DN, DB, MD et GH respectivement correspondent aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C de la cellulose.

La région  $607.3\text{-}938.1\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques. Elle rend compte des substitutions sur les cycles benzéniques

Après traitement des adsorbants, on remarque une apparition des pic 1320.4  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation du (O-H) pour la variété DB, le pic 2362.6  $\text{cm}^{-1}$  pour la variété DN, et les pic 1322.4  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation du (O-H) pour la variété GH, Cette apparition peut s'expliquer par la présence des groupements(O-H) à la surface des adsorbants traités par NaOH (**A Gherbia et al., 2016**). D'autre part, on remarque une disparition de pic 2361.4  $\text{cm}^{-1}$  pour la variété DB, et de pic 1516.0  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine pour la variété MD, et des pics 2854.0  $\text{cm}^{-1}$  (correspondant à la vibration de la liaison C-H de la cellulose) , 1743.7  $\text{cm}^{-1}$ , 1711.1  $\text{cm}^{-1}$  (la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques présents dans la lignine ) pour la variété GH. La disparition de ces pics montre que la lignine a été enlevée pendant traitement par NaOH (**Malik et al.,2002 ; Meena et al., 2008**).

Nous remarquons aussi un déplacement de pic qui correspond à la vibration d'élongation du groupement C-O-C de la cellulose vers des longueurs d'ondes inférieures à celles des adsorbants natifs précisément dans le cas des variétés DN et MD.

Après adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les quatre variétés, on remarque la disparition des groupements (OH) et l'apparition des groupements (C-O), ceci est probablement due à l'interaction entre les ions métalliques et les électrons des sites actifs de l'adsorbant [**Bouhamed et al., 2014**].

### III.1.3.Analyse microscopique (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour décrire la microstructure de la surface des adsorbants étudiés natif, traité et après adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Les résultats de l'Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB) obtenus pour les quatre variétés de noyaux de dattes sont représentés dans les figures (III-13 à III-24). Nous avons choisi de ne présenter que les images obtenus au même grossissement (2500  $\times$ ) pour faciliter la comparaison. Il faut noter que seules les anfractuosités de surface et les ouvertures externes des macropores sont visibles. Ces dernières montrent clairement des différences suivant l'adsorbant.

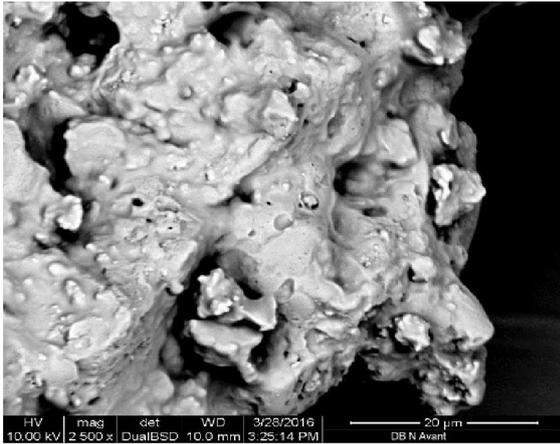
Les images montrent clairement la différence de rugosité de la surface externe entre les différents matériaux utilisés. La morphologie externe des surfaces des adsorbants traités a une surface rugueuse avec formation de plus de pores (cavités formées), particulièrement avec la soude, qu'avec les adsorbants à l'état natif. Cette différence peut être due à l'élimination de la lignine par la soude (**Meena et al., 2008 ; A Gherbia et al., 2016**).

Les noyaux de datte issus de la variété DN présente une structure compacte avec de nombreuses crevasses en surface, sa porosité est beaucoup plus développée par rapport aux autres variétés.

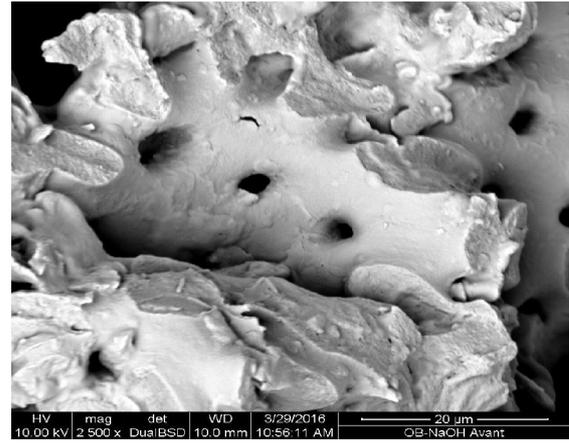
Après adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ , Le changement morphologique est évident dans les images de MEB. La porosité de la microstructure est moins apparente qu'avant l'adsorption d'ion de

$\text{Cu}^{2+}$ . On remarque une apparition de fines particules attachées sur la surface des adsorbants qui est attribuée aux ions de cuivre adsorbé sur les noyaux de dattes.

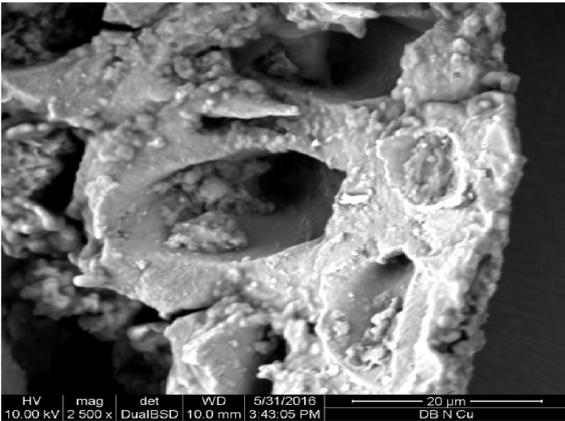
La microscopie électronique à balayage ne peut pas à elle seule rendre compte du réseau poreux sur nos matériaux; elle n'apporte qu'une image précise de la surface externe du matériau. L'étude de la porosité doit être confirmée par une analyse plus poussée tel que celle donnée par la BET.



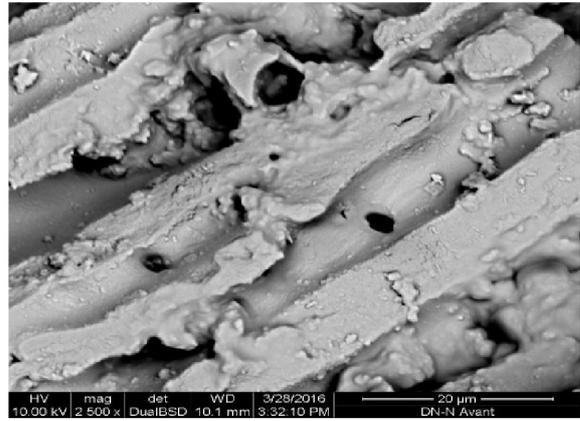
**Figure III-13 :** Image au MEB de DB-Natif



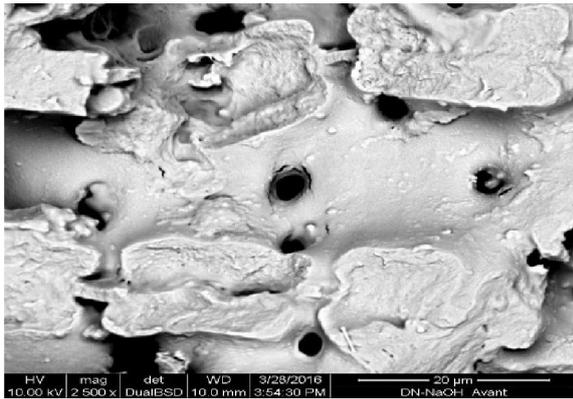
**Figure III-14 :** Image au MEB de DB-NaOH



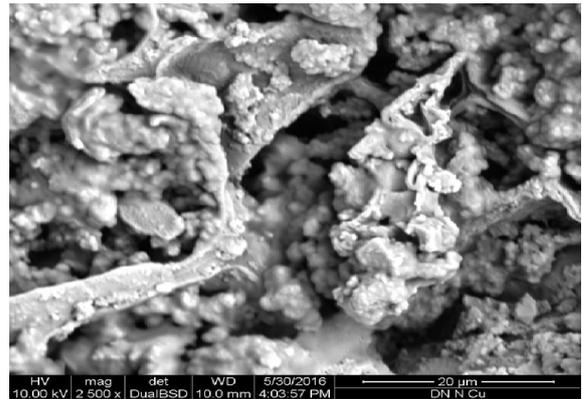
**Figure III-15 :** Image au MEB de DB natif après adsorption



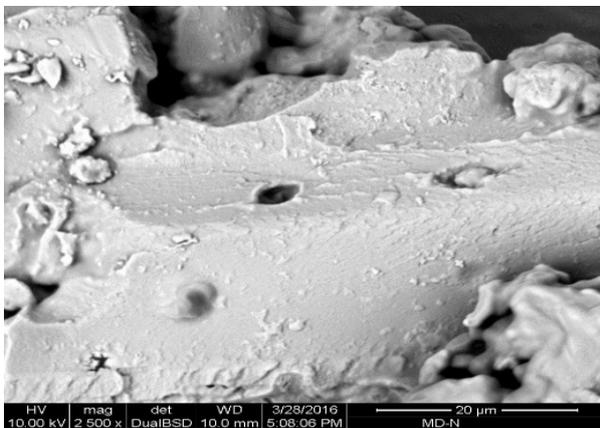
**Figure III-16 :** Image au MEB de DN natif avant adsorption



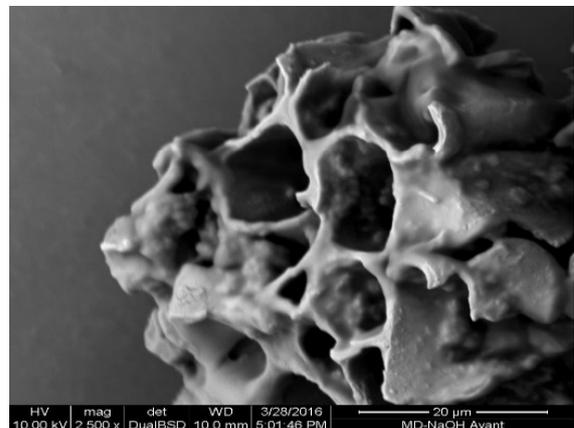
**Figure III-17:** Image au MEB de DN-NaOH



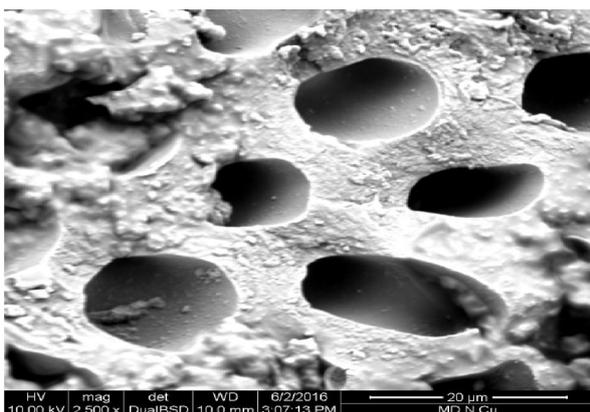
**Figure III-18 :** Image au MEB de DN-natif après adsorption



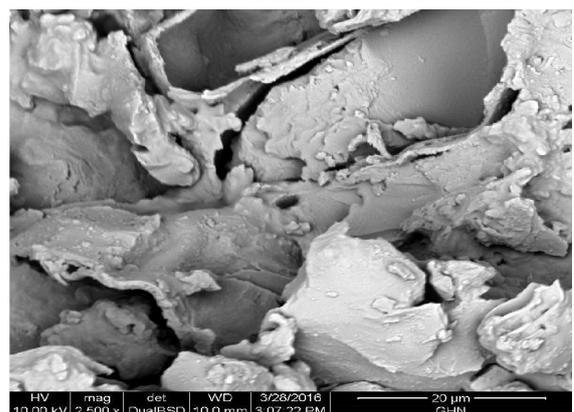
**Figure III-19 :** Image au MEB de MD-Natif avant adsorption



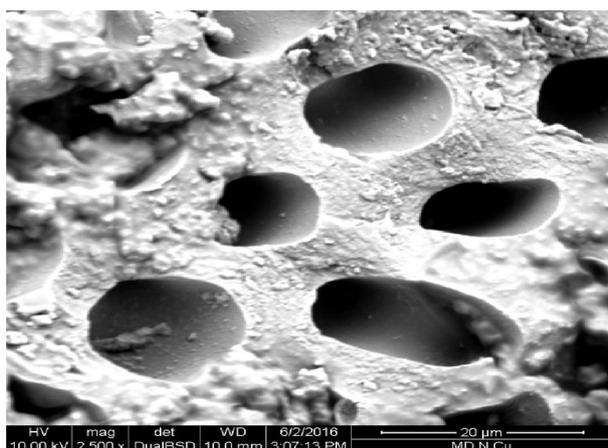
**Figure III-20 :** Image au MEB de MD-NaOH



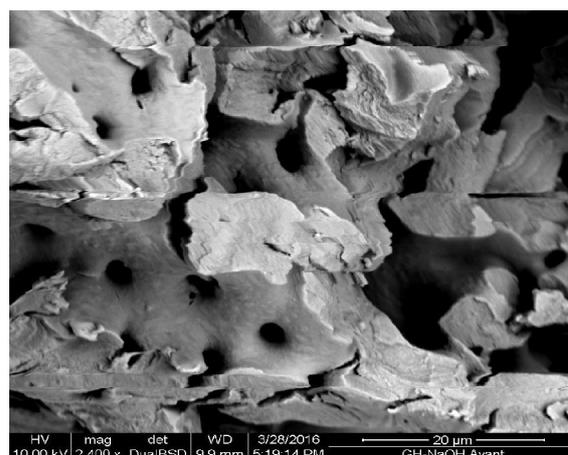
**Figure III-21 :** Image au MEB de MD-Natif après adsorption



**Figure III-22 :** Image au MEB de GH-Natif avant adsorption



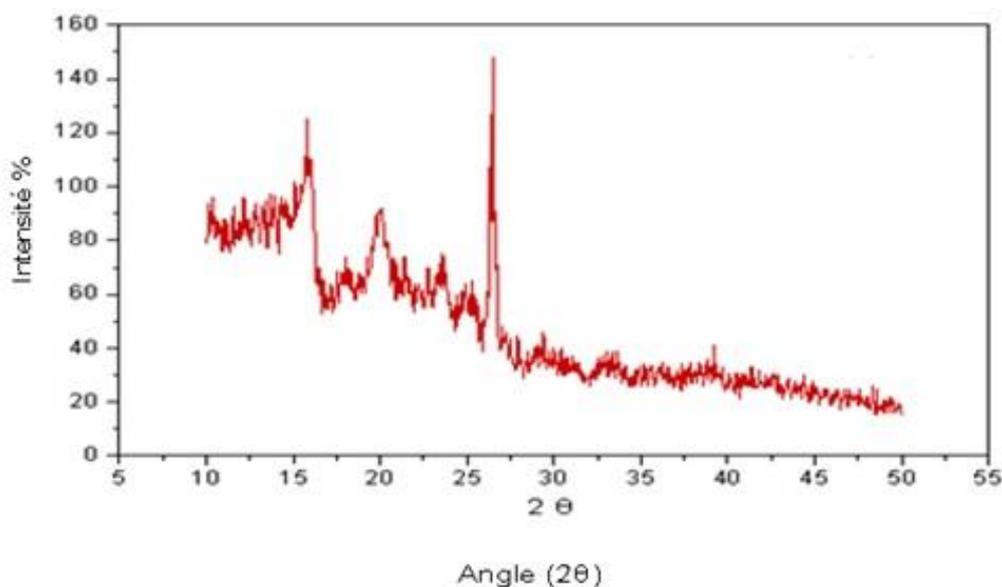
**Figure III-24 :** Image au MEB de GH-Natif après adsorption



**Figure III-23 :** Image au MEB de GH-NaOH

#### III.1.4. Analyse par diffraction des rayons X :

Les spectres de l'analyse par diffractions des rayons X sur les adsorbants DB-Natif, DB-NaOH et DB-Natif après adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sont représentés dans les figures (III-25, III-26 et III-27).



**Figure III-25 :** Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DB-Natif

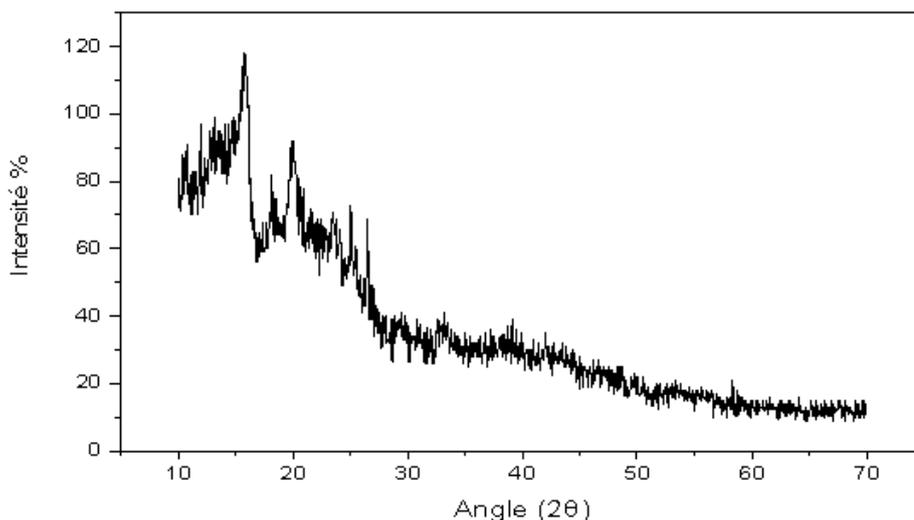


Figure III-26 : Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DB-NaOH

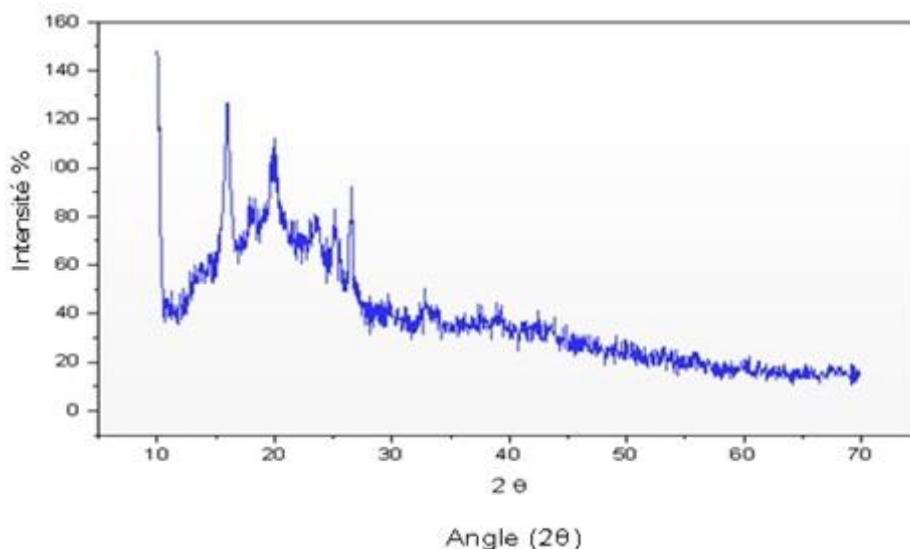


Figure III-27 : Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DB-Natif après adsorption

Nous remarquons trois pics vers les angles  $2\theta=16,7^\circ$ ,  $2\theta=21^\circ$  et  $2\theta=26,5^\circ$ , qui représentent des plans réticulaires des zones cristallines de structures cellulosiques de l'adsorbant (Hu et al. 2015).

Après traitement de l'adsorbant par NaOH, nous constatons une diminution importante du pic qui correspond à l'angle  $2\theta =26,5^\circ$ , ce qui indique que le traitement chimique diminue la cristallinité de l'adsorbant.

Après adsorption des ions de cuivre, nous remarquons que le spectre est identique à celle de spectre avant adsorption. cela indique que l'adsorption des ions de cuivre s'est produit dans la région amorphe de l'adsorbant.

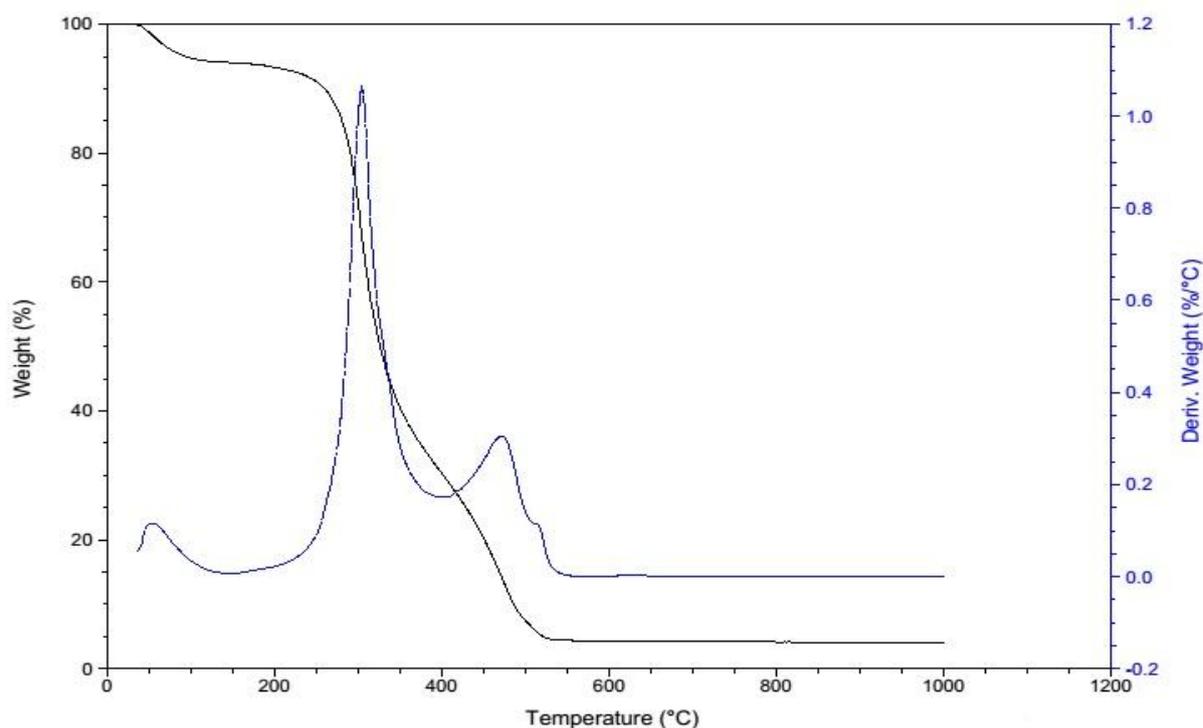
### III.1.5. Analyse thermique ATG/ATD :

L'analyse thermogravimétrique a pour objet d'enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique. Cette technique est couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD), qui est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau étudié quand il subit des transformations physiques ou chimiques.

Nous avons suivi l'évolution thermique de noyaux de datte de variété DB-Natif par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) de 25-1000°C sous un courant du mélange argon-air, avec une vitesse de montée en température de 10 °C/ min.

La courbe d'ATG de l'adsorbant DB-natif (Figure III-28) montre une perte de masse continue entre la température ambiante et 1000 °C. Cette perte de masse se fait en trois étapes. La première perte de 6 % en poids total du matériau se fait entre la température ambiante et 150 °C, attribuable à la l'élimination des molécules d'eau adsorbées à la surface de ce matériau. tandis que la seconde perte de masse, qui est de l'ordre du 65 % en poids, est remarquée jusqu'au température 380°C. Cette perte de poids produite par l'augmentation de la température est attribuée à la combustion de la matière volatile. La troisième perte de 23% en poids se fait jusqu'à une température de 550°C, caractéristique de la combustion totale de la matière organique contenue dans le solide.

La courbe ATD dans la même figure montre la présence de trois pics, déduisant que la composition des noyaux de dattes soit semblable et comparable à d'autres adsorbants lignocellulosiques dont ils ont principalement constitué de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine (Sentorun-Shalaby et al., 2006 ; Tongpoothorn et al., 2011).



**Figure III-28:** Analyse thermogravimétrique ATG/ATD de DB-Natif

### III.1.6. Conclusion :

La composition des noyaux de dattes est principalement constituée de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine. Les spectres IR obtenus montrent la présence de différents groupes oxygénés (-OH, -COOH, C-O,...) à côté des structures carboniques d'origine aromatiques et aliphatiques. Les résultats obtenus par MEB montrent que la porosité augmente progressivement de l'adsorbant natif vers les adsorbants traités par NaOH et une porosité beaucoup plus développée pour la variété DN par rapport aux autres variétés.

## III.2. Adsorption des ions $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+}$ sur les noyaux de dattes DB-Natif :

### III.2.1. Introduction

Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les performances d'élimination des ions métalliques  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en utilisant les noyaux de dattes DB-Natif en système discontinu. Dans cette vision, nous avons examiné l'influence de quelques paramètres ; l'influence du pH, l'influence de la concentration initiale en métal et l'influence du temps de contact

### III.2.2. Influence de pH initial

Nous avons étudié l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des quatre ions métalliques  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en utilisant le DB-Natif comme adsorbant. Les résultats sont représentés dans la figure III-29.

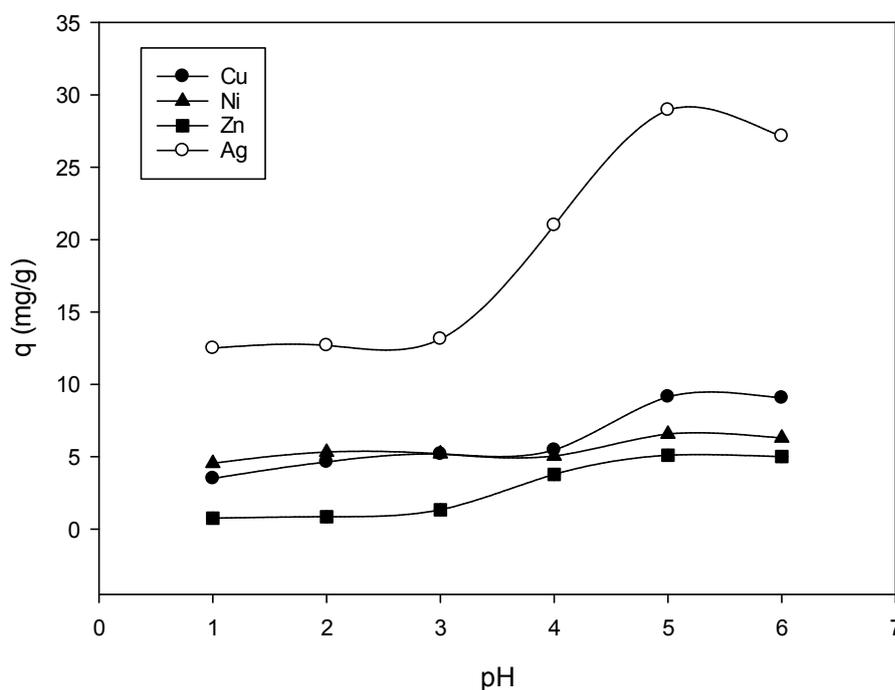
Nous constatons d'après les figures III-29 que la capacité d'adsorption des ions métalliques étudiés sur le DB-Natif augmente d'autant plus que le pH augmente jusqu'à un pH optimal qui est autour de 5 pour les quatre ions métalliques. La dépendance de la capacité d'adsorption en fonction de pH peut être expliquée en considérant la nature de l'adsorbant, Les adsorbants contiennent un grand nombre de groupements fonctionnels sur leurs surfaces.

L'effet de pH peut être 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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  et par conséquent, neutralisent la plupart des groupements basiques présents sur la surface des adsorbants, laissant des ions métalliques en solution (**Bouhamed et al.,2014**). 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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  avec les donneurs libres des groupements présents sur la surface de l'asorbant. Par conséquent, La capacité d'adsorption du métal augmente avec le pH dans la limite de solubilité (**Bouhamed et al.,2014**).

Par ailleurs, les courbes illustrées dans la figure, montrent que la capacité d'adsorption maximale est obtenue à pH 5 avec l'adsorbant DB-Natif pour les quatre ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , de valeurs  $28,95 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $9,14 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $6,57 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $5,10 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement (**Khenchelaoui et al.2021**).

Nous remarquons que l'efficacité de l'adsorbant DB-Natif est très grande pour l'Ag, contrairement au Cu, Zn et Ni. Ceci nous laisse penser que l'adsorbant a plus d'affinité pour l'Ag que pour les autres métaux. Nous voyons que la capacité suit l'ordre,  $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

L'adsorption est liée à l'indice covalent  $(X_m)^2r$ , où  $X_m$  est l'électronégativité et  $r$  est le rayon ionique (**Brady et Tobin, 1995**). Plus la valeur de l'indice covalent de l'ion métallique est élevée, plus le potentiel de former des liaisons covalentes avec des ligands adsorbants est grand.



**Figure III-29 :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  en fonction du pH initial pour l'adsorbant DB-Natif.

### III.2.3. Influence du 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 de l'adsorption.

La figure III-30 présente l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps sur le DB-Natif à pH initial égal à 5. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à atteindre un palier qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant.

Les allures montrent une adsorption maximale à environ 140 min, puis un palier en indiquant une saturation d'adsorption des ions métalliques par l'adsorbant. La première phase d'adsorption a lieu dans quelques dizaines de minutes (40 min pour l'Ag, 50 min pour le Cu, 60 min pour le Zn et 70 min pour le Ni). Dans la deuxième phase, la vitesse de l'adsorption commence à ralentir. Dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après environ 140 min pour le Cu et le Zn ce qui correspond à une capacité d'adsorption de  $9,20 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $6,41 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement, par contre, pour l'Ag et le Ni il a fallu 150 min et 160 min pour atteindre l'équilibre ce qui correspond à une capacité d'adsorption de  $28,92 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $5,49 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement.

La cinétique d'adsorption était initialement très rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des différents adsorbants. Ensuite elle est devenue plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre et cela dû à la diminution de la surface de contact après occupation de la majorité des sites actifs par les ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  (Hannachi et al., 2014). A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre, les cinétiques d'adsorption deviennent relativement très lentes (Khenchelaoui et al.2021).

Nous remarquons aussi que la capacité d'adsorption de d'Ag sur le DB-Natif est plus importante par rapport aux trois autres métaux (Cu, Ni et Zn). Cela pourrait s'expliquer par le fait que le DB-Natif a une affinité plus grande pour l'Ag par rapport aux autres métaux.

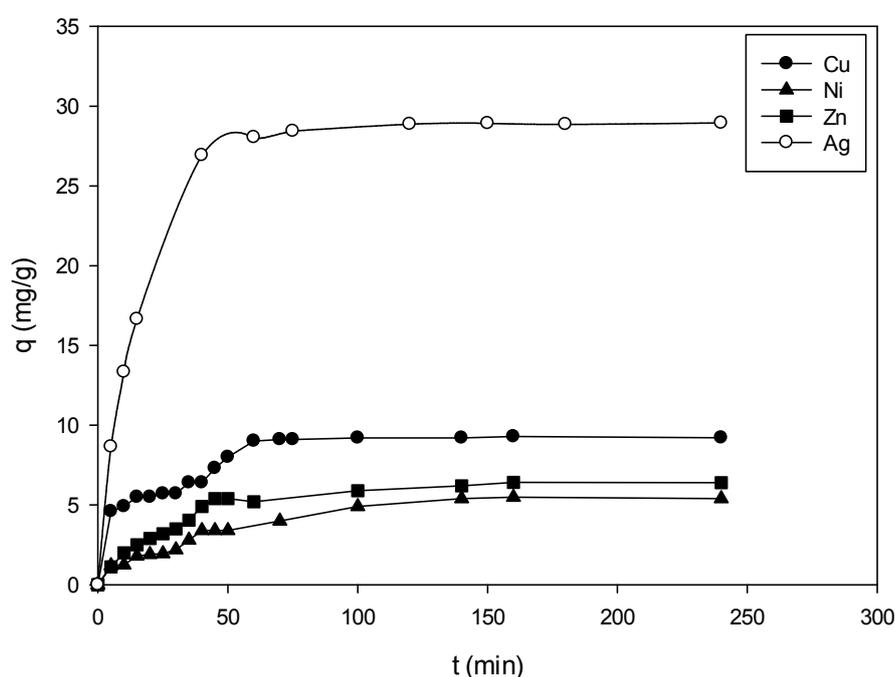


Figure III-30 : Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Ag^+$  en fonction du temps de contact pour l'adsorbant DB-Natif.

#### III.2.4. Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption

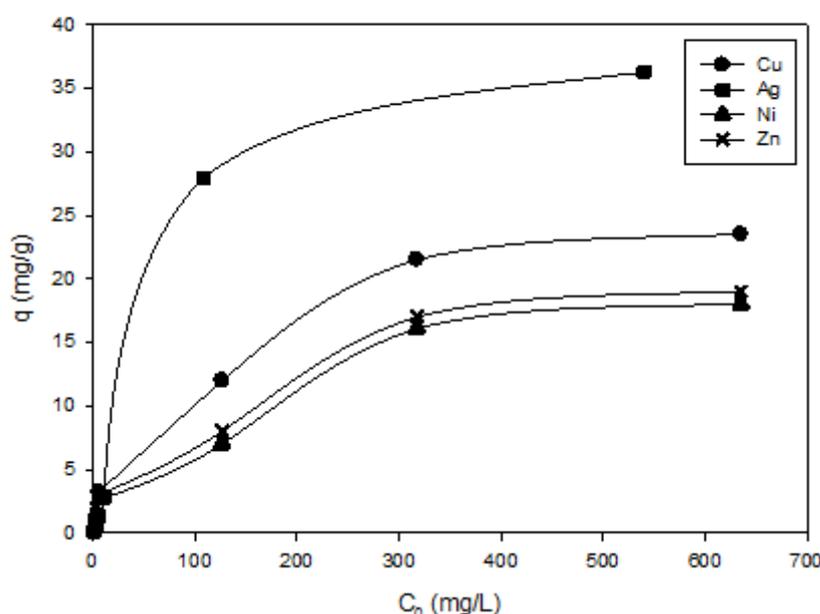
En fixant le pH à 5, Nous avons fait varier la concentration des ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  dans la gamme de 0,01 à 10 mmol.L<sup>-1</sup>. La figure III-31 montre l'effet de la concentration initiale des ions  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur la capacité d'adsorption pour le DB-Natif.

Le suivi de l'effet de la concentration initiale montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec la croissance de la charge initiale de métal, cette augmentation s'achève quand l'adsorbant atteint sa capacité maximale d'adsorption et est devient saturée par le métal adsorbé. En fait, à des faibles concentrations initiales, les sites d'adsorption au niveau de l'adsorbant sont vacants et ont tendance à fixer d'avantage d'ions métalliques. Toutefois, les capacités d'adsorption

sont d'environ  $23 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $19 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $18 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $36 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ .

En se référant à la classification de (Giles et al. 1960), on remarque que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L pour les quatre métaux, Comme il est indiqué sur les figures ci-dessous. Dans ces types d'isotherme, celles de Langmuir sont les plus fréquentes, la partie initiale informe sur la disponibilité des sites actifs pour l'adsorbant et le plateau signifie la formation d'une monocouche (Agrawal et al., 2004).

Initialement la disponibilité de sites actifs permet une adsorption conséquente du produit et au fur et à mesure de leurs raréfactions, l'adsorption diminue, et on a formation d'une monocouche (Ceyhan et al., 2001).



**Figure III-31 :** Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  pour l'adsorbant DB-Natif.

### III.2.5. Modélisation de la cinétique :

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  sur le DB-Natif, un modèle cinétique approprié est nécessaire. Nous citons : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre appliquée dans sa forme linéaire (Akhtar et al. 2007 ; Quek et al. 1998).

Les courbes linéaires de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps et  $t/q_t$  en fonction de  $t$  sont présentées sur les figures III-32 et III-33 ci-dessous. Les paramètres de réaction pseudo premier ordre et de pseudo second ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont mentionnés dans le tableau III-1 pour les quatre ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ ).

D'après les résultats obtenus, nous concluons que l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  sur le DB-Natif, est un processus rapide et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2 plutôt que de l'ordre 1. Le modèle du pseudo second ordre suppose que l'adsorption est

proportionnelle au nombre de site inoccupé sur la surface de l'adsorbant. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre nous a aussi permis de déduire la valeur théorique de la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) dans chaque cas (tableau III-1) ; il apparaît clairement que ces valeurs calculés sont très proches aux valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.

En générale, ce type de cinétique implique l'existence d'un phénomène de chimisorption ou une sorption active entre les molécules du métal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ ) et les groupes fonctionnels des surfaces de l'adsorbant incluant des forces de valence à travers un partage ou un échange d'électron entre les molécules du l'adsorbat et l'adsorbant (Rahman et al., 2015 ; Ciftci, 2017).

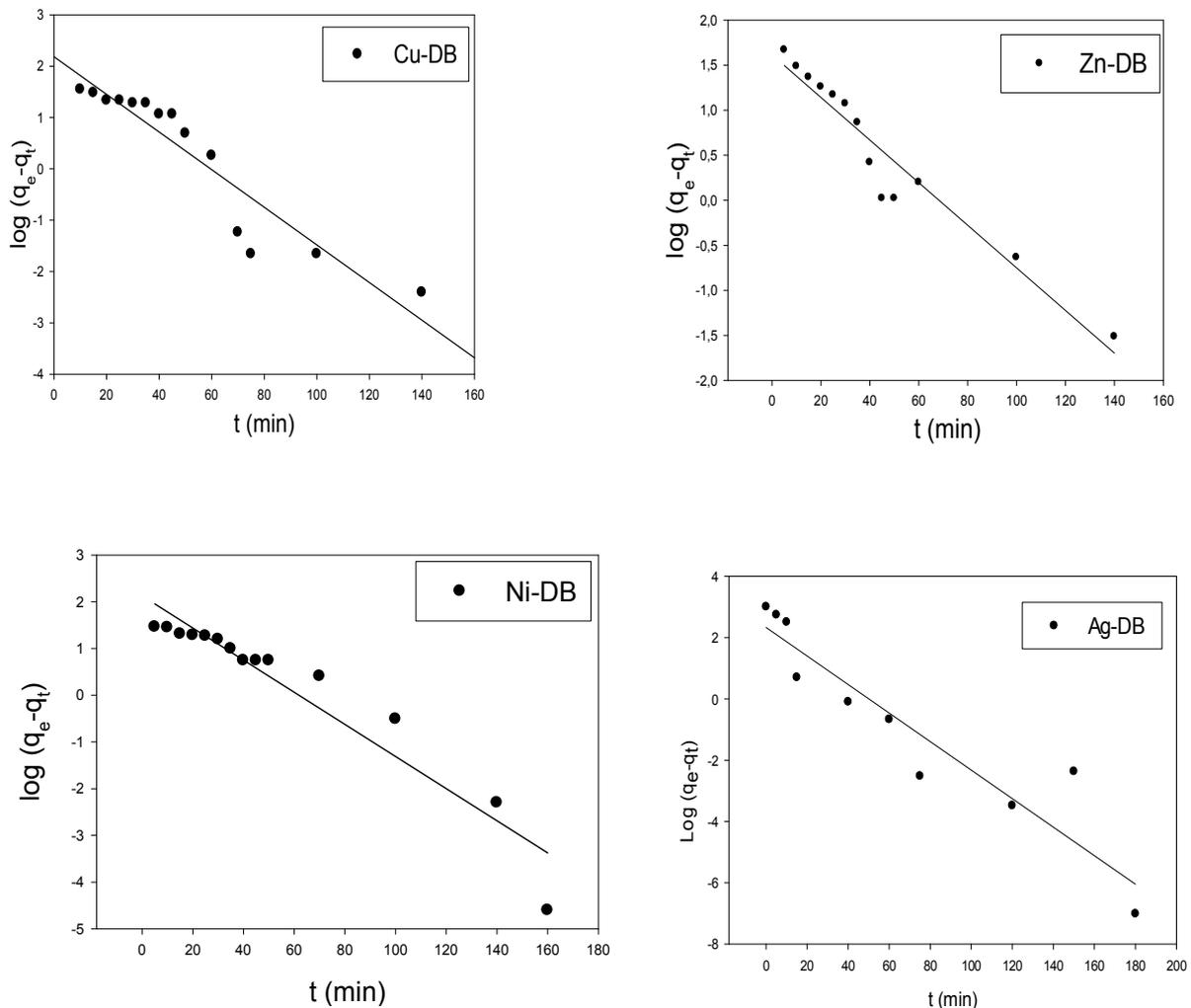
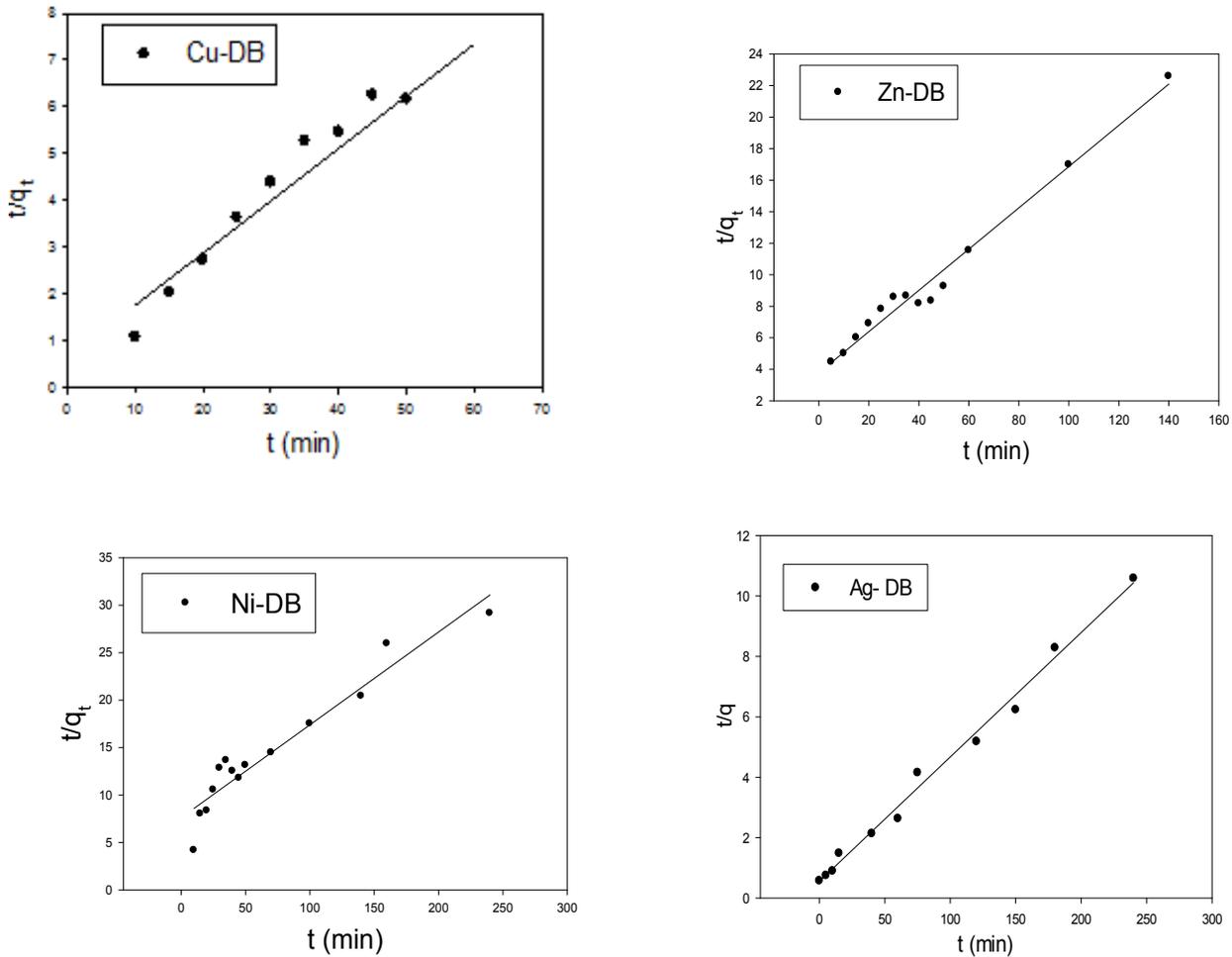


Figure III-32 : Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur DB-Natif.



**Figure III-33 :** Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur DB-Natif.

**Tableau III- 1:** Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur DB-Natif.

Métal	Types d'adsorbants	Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre		
		$R^2$	$q_e(mg.g^{-1})$	$K_1(g.mg^{-1}.min^{-1})$	$R^2$	$q_{e2}(mg.g^{-1})$	$K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$
Cu(II)	DB-Natif	0,877	8,853	0,084	0,907	8,960	0,019
Zn(II)	DB-Natif	0,934	5,025	0,064	0,981	7,642	0,0045
Ni(II)	DB-Natif	0,912	8,384	0,078	0,921	10,235	0,0012
Ag(I)	DB-Natif	0,885	10,308	0,107	0,991	24,330	0,05

### III.2.6. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont aussi les données les plus utilisées pour comprendre les mécanismes d'adsorption. De nombreux modèles sont disponibles, nous avons opté pour deux des plus utilisés dans la littérature : les isothermes de Langmuir, de Freundlich. Les constantes des deux modèles ont été déterminées après la linéarisation de ses deux modèles d'isothermes (**Desjardins, 1990**).

nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir  $q_m$  et  $K_L$  ; et déterminé aussi le facteur de séparation  $R_L$  défini par (**Šljivić et al., 2009**). Ce dernier, une constante adimensionnelle, est une des caractéristiques essentielles de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, déterminant la nature de l'isotherme . Pour chaque cas nous avons calculé le facteur de séparation pour les deux concentrations extrêmes 3,275 et 635mg/L après introduction de la valeur de b correspondante. Selon les valeurs de  $R_L$  obtenus le procédé est jugé comme :

- Non favorable : si  $R_L > 1$
- Linéaire : si  $R_L = 1$
- Favorable : si  $0 < R_L < 1$
- Irréversible : si  $R_L = 0$

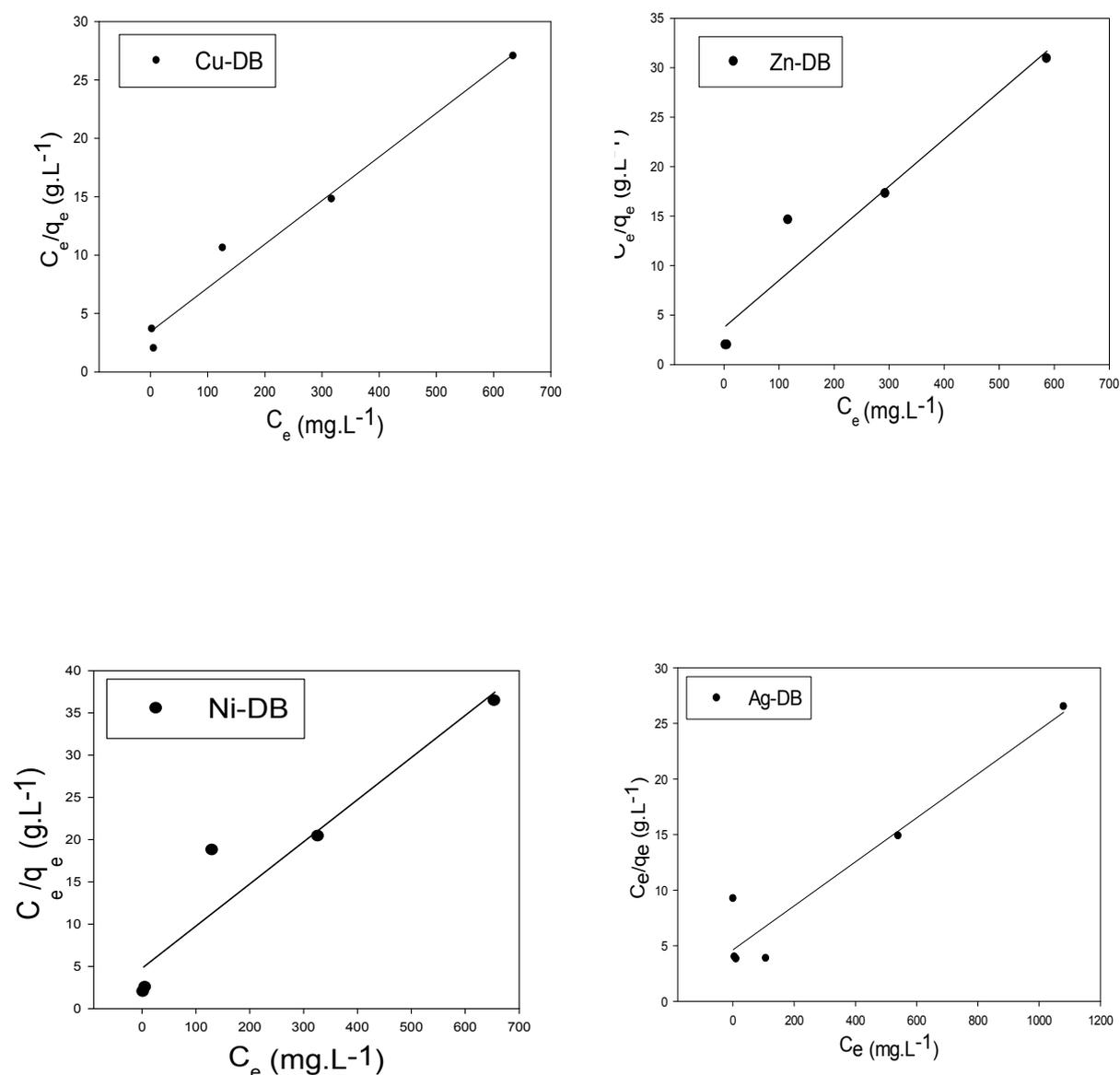
Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption multi-sites pour des surfaces hétérogènes. Il est caractérisé par le facteur d'hétérogénéité ( $1/n$ ). Ce modèle décrit une adsorption réversible et non restreinte à une formation de monocouche. Le paramètre d'intensité  $1/n$  indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque  $1/n=0$ , l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue (**Özacar et al., 2003**).

Les résultats des différents paramètres sont résumés dans le tableau III-2. Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir et Freundlich pour les quatre adsorbants sont données dans les figures III-34 et III-35.

D'après les coefficients de corrélations montrés dans le tableau, nous concluons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre, le mécanisme impliqué est donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité (**Do, 1998**).

Les facteurs de séparation de Langmuir ( $R_L$ ) calculés sont toutes inférieures à l'unité, Ce dernier indique que le DB-Natif est un bon adsorbant pour les ions Cu, Zn, Ni et Ag et l'adsorption a été favorisée l'ordre  $Ag^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$  comme déjà mentionné. L'Argent s'adsorbe mieux que le cuivre, zinc et le nickel en raison de sa forte affinité avec les groupes carboxyliques sur le substrat.

Des valeurs faibles de  $1/n$  dans l'équation de Freundlich sont synonymes de meilleures propriétés d'adsorption pour la gamme de fortes concentrations. Des valeurs élevées de  $1/n$  conduisent à une pente plus raide de l'isotherme d'adsorption dans la gamme des faibles concentrations (**Bembnowska et al, 2003**). Les valeurs du facteur  $1/n$  trouvées sont toutes inférieures à l'unité, Ceci indiquant que les quatre métaux sont donc moyennement adsorbés par l'adsorbant étudié.



**Figure III-34 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur DB-Natif.

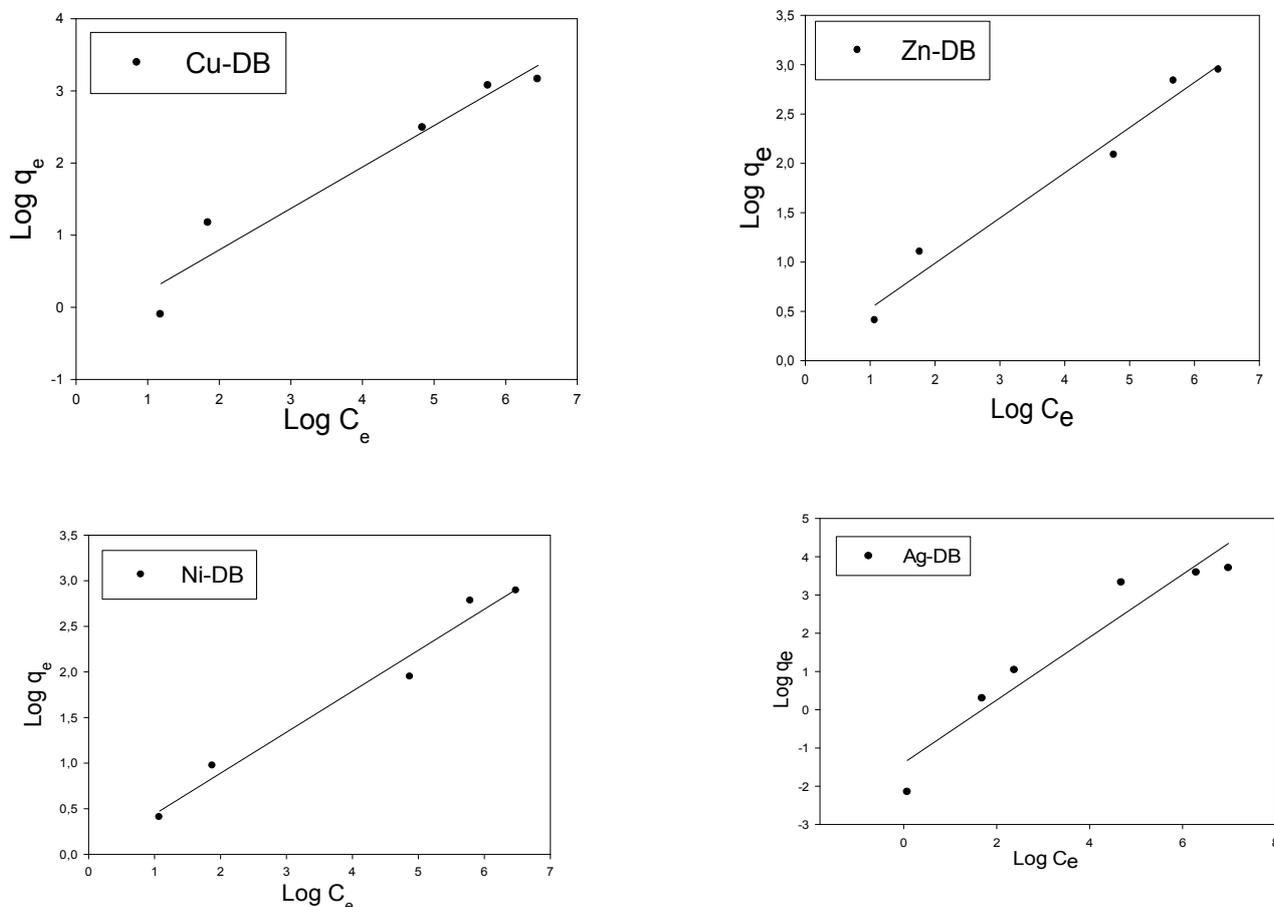


Figure III-35 : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur DB-Natif.

Tableau III- 2: paramètres d'adsorption du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption de  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur DB-Natif.

Métal	Types d'adsorbants	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich		
		$q_m(mg.g^{-1})$	$b(L.mg^{-1})$	$R^2$	$R_L$ (3,275 mg/L)	$R_L$ (635 mg/L)	$K_f(mg.g^{-1})$	$1/n$	$R^2$
Cu(II)	DB-Natif	26,737	0,0108	0,977	0,965	0,127	0,702	0,574	0,942
Zn(II)	DB-Natif	21,021	0,0126	0,937	0,960	0,111	1,072	0,458	0,973
Ni(II)	DB-Natif	20,080	0,0104	0,912	0,967	0,131	0,990	0,449	0,976
Ag(I)	DB-Natif	50,556	0,0042	0,922	0,995	0,180	0,249	0,821	0,919

### III.2.7.Conclusion

Les expériences ont montré que l'élimination des ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  en utilisant les noyaux de dattes DB-Natif en système discontinu suit l'ordre,  $Ag^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ .

### III.3. Influence de mode de traitement :

#### III.3.1.Introduction

Les essais de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'étudier l'effet de traitement chimique sur les noyaux de dattes issus de la variété Deglat Beida sur l'élimination des ions métallique  $Ag^+$  en système discontinu (en batch). Ils concernent, L'influence du pH ; L'influence de la concentration initiale en métal et L'influence du temps de contact.

#### III.3.2.Influence de pH initial

Le pH joue un rôle très important dans le mécanisme d'adsorption. Les résultats de l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption de métal Ag sur les deux adsorbants sont présentés dans la figure III-36.

Nous constatons d'après la figue III-36 que la capacité d'adsorption de l'ion métallique étudié sur les deux adsorbants augmente d'autant plus que le pH augmente jusqu'à un pH optimal qui est autour de 5 pour les deux adsorbants (natif et traité), ces résultats corroborent les travaux menés par (**Pagnanelli et al., 2003 ; Saad et al., 2008**). A pH acide, la capacité d'adsorption est quasi faible pour les deux adsorbants, elle atteint des valeurs d'environ  $20mg.g^{-1}$  à pH 2 à 4.

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.

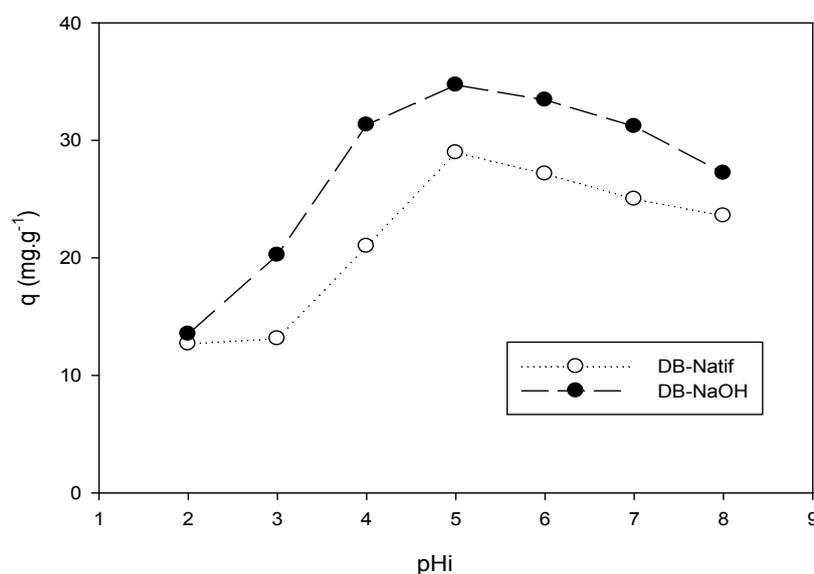
À très faible valeurs de pH, l'adsorption est faible cela est due à la répulsion électrostatique adsorbat – adsorbant ; et aussi à la présence d'un excès de protons  $H^+$ , qui se mettent en concurrence avec les ions  $Ag^+$  (**Gherbia et al.2016 ; Chen et al.2001**); les ions hydroniums sont plus adsorbés que les ions  $Ag^+$  vu leurs faible taille et leurs grande mobilité et par conséquent, neutralisent la plupart des groupements basiques présents sur la surface des adsorbants, laissant des ions métalliques en solution.

Entre le pH 5 et 6, la surface des adsorbants devient plus chargée négativement, ce qui renforce l'attraction électrostatique entre les ions  $Ag^+$  chargé positivement et les sites négatifs des adsorbants. Cette augmentation de la charge globale négative entraine une augmentation de l'adsorption d' $Ag^+$  sur les deux adsorbants.

A des pH alcalins, on constate une diminution de la capacité d'adsorption ceci est dû beaucoup plus à la précipitation des ions sous formes d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques qui surviennent aux pH alcalins (formation de  $Ag(OH)_2$ ) (**Dimović et al., 2009**).

Par ailleurs, nous avons observés que la capacité d'adsorption de l'ion métallique est plus importante pour l'adsorbant traité chimiquement DB-NaOH par rapport à l'adsorbant natif DB-Natif. Cette légère augmentation de la capacité d'adsorption des ions  $Ag^+$  peut être due au

traitement chimique qui entrainera l'apparition des groupements (O-H) sur la surface de l'adsorbant, ce dernier a été rapporté dans la caractérisation de l'adsorbant traité DB-NaOH par FTIR. La surface de DB-NaOH devienne chargée négativement, par conséquent provoque la déprotonation des groupements chargés positivement sur la surface qui sont responsables en majorité à la fixation des ions  $Ag^+$  et aux propriétés des ions métalliques.



**Figure III-36 :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques ( $Ag^+$ ) en fonction du pH initial pour DB-Natif et DB-NaOH.

Nous constatons que la quantité des protons  $H_3O^+$  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, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques (Pehilivan et al. 2008).

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

### III.3.3. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

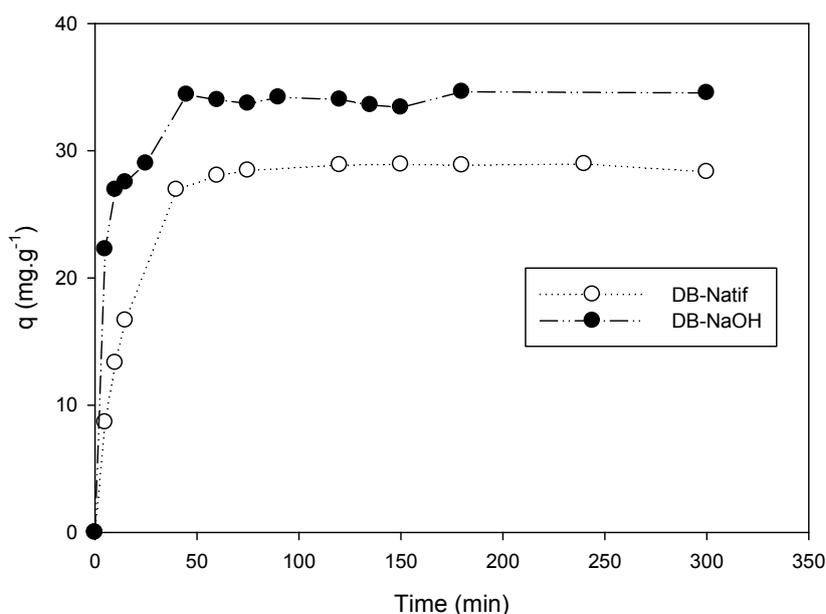
La figure III-37 montre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les deux adsorbants à pH initial égal à 5. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à atteindre un palier qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant.

Nous observons dans la figure trois phases importantes du processus d'adsorption. Dans la première phase, la vitesse de l'adsorption des ions  $Ag^+$  a été rapide dans les 40 premières

minutes pour les deux adsorbants. Dans la deuxième phase, la vitesse de l'adsorption commence à ralentir. Dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après environ 150 min pour le DB-Natif ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 28,92 mg.g<sup>-1</sup> et Pour l'adsorbant traité par NaOH le temps d'équilibre est autour de 180 min correspond à une capacité d'adsorption de 34,63 mg.g<sup>-1</sup>.

Ces variations de la capacité d'adsorption peuvent être dues au fait lorsqu'on a commencé, 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.

Le traitement par NaOH de noyaux de dattes DB a augmenté la capacité d'adsorption, ainsi une grande quantité d'ions Ag<sup>+</sup> a été éliminée dans les 40 premières minutes. Ceci peut être dû à des interactions ou modifications des sites actifs d'adsorbant pendant le traitement chimique ce qui augmente l'attraction électrostatique entre le métal cationique Ag<sup>+</sup> et l'adsorbant DB-NaOH.



**Figure III-37 :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques (Ag<sup>+</sup>) en fonction du temps de contact pour DB-Natif et DB-NaOH.

### III.3.4. Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption

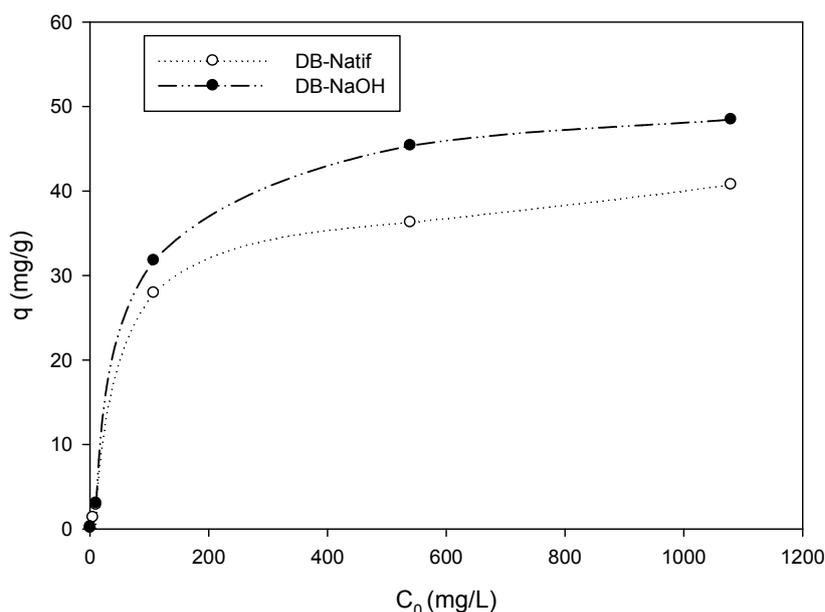
L'étude de l'effet de la charge initiale permet de déduire l'efficacité du présent système d'adsorption avec des effluents de concentration variables. En plus, elle permettra l'étude du mécanisme mis en jeu à travers les différentes isothermes d'adsorption.

En fixant le pH à 5, Nous avons fait varier la concentration d'ion  $Ag^+$  dans la gamme de 1 à  $10\text{mmol.L}^{-1}$ . La figure III-38 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions ( $Ag^+$ ) pour les deux adsorbants.

Le suivi de l'effet de la charge initiale montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec la croissance de la charge initiale de métal, cette augmentation se finisse quand l'adsorbant atteint sa capacité maximale d'adsorption et est devient saturée par le métal adsorbé. En fait, à des faibles concentrations initiales, les sites d'adsorption au niveau de l'adsorbant sont vacants et ont tendance à fixer d'avantage d'ion  $Ag^+$ . Il ressort de ces résultats que l' $Ag^+$  est plus fortement adsorbée à des concentrations moyennes, et l'on obtient une capacité maximale d'adsorption de  $40,73\text{ mg.g}^{-1}$  pour le DB-Natif et de  $48,44\text{ mg.g}^{-1}$  pour le DB-NaOH.

(Tobin, J. M et al., 1984) ont démontrés que les ions métalliques ayant un plus petit rayon ionique pourraient plus rapidement être adsorbés sur un site d'adsorbant.

Cependant, à des concentrations plus élevées les sites disponibles de l'adsorption deviennent moins ; (Shukla et al., 2006 ; Kocaoba et al.,2007) observent également une augmentation lente de la capacité d'adsorption pour des concentrations initiales élevés en métal.



**Figure III-38 :** Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions  $Ag^+$  pour DB-Natif et DB-NaOH..

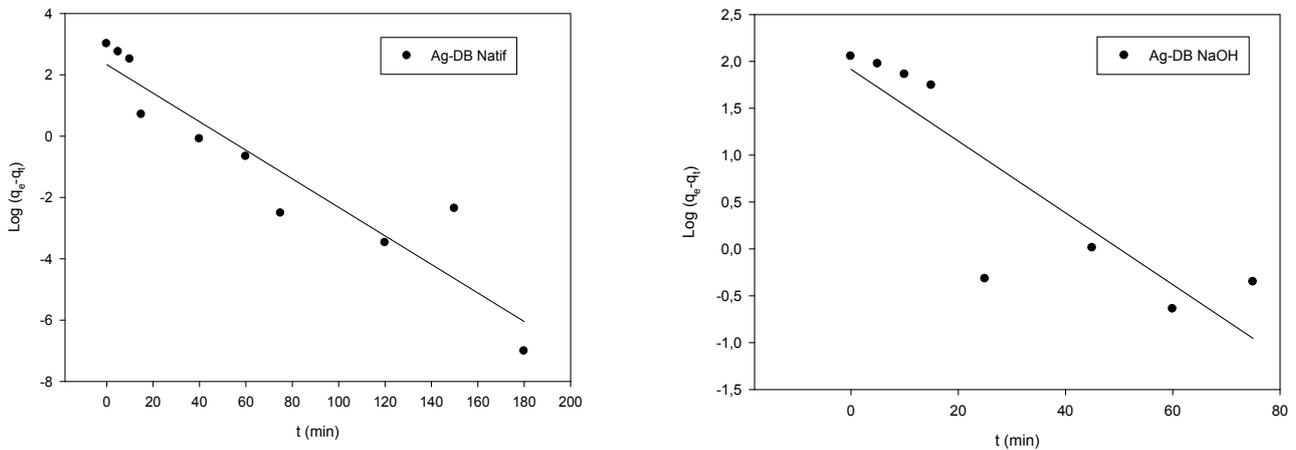
### III.3.5.Modélisation de la cinétique :

Les courbes linéaires de  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps et  $t/q_t$  en fonction de  $t$  sont présentées sur les figures III-39 et III-40. Les paramètres de réaction pseudo premier ordre et de pseudo second ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont mentionnés dans le tableau III-3 pour les ions métalliques ( $Ag^+$ ).

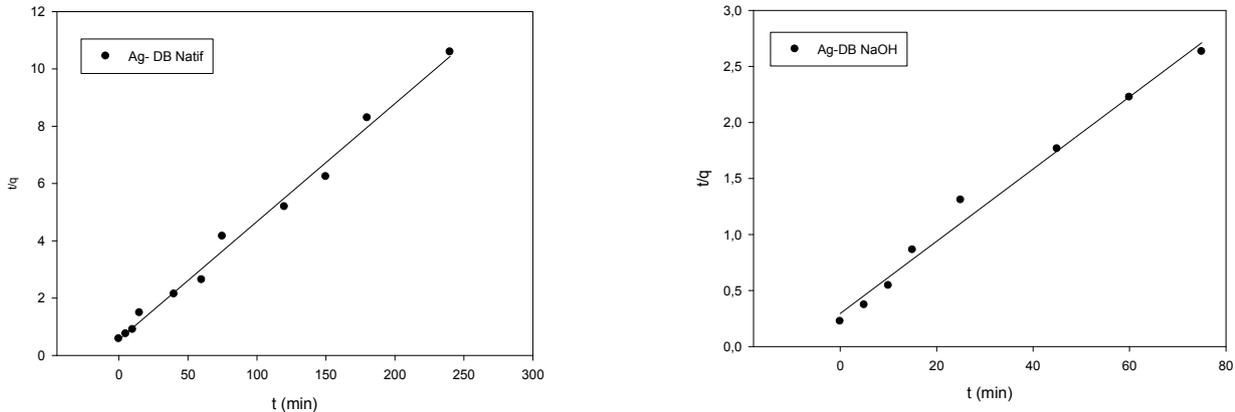
D'après le tableau III-3 le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour les deux adsorbants utilisés. Le modèle cinétique Pseudo-second ordre implique que le processus prédominant ici est La chimisorption.

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 permette donc de supposer qu'il est apporté une augmentation de la surface d'échange de l'adsorbant par une libération des groupements fonctionnels particulièrement carboxyliques et par conséquence une augmentation de la capacité d'adsorption.

La valeur théorique de la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) dans chaque cas (tableau III-3) sont très proches aux valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.



**Figure III-39 :** Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions  $Ag^+$  pour les deux adsorbants DB-Natif et DB-NaOH.



**Figure III-40 :** Cinétique pseudo second ordre relative à l’adsorption des ions métalliques ( $Ag^+$ ) pour les deux adsorbants DB-Natif et DB-NaOH.

**Tableau III- 3:** Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques ( $Ag^+$ ).

Types d’adsorbants	Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre		
	$R^2$	$q_e(mg.g^{-1})$	$K_f(g.mg^{-1}.min^{-1})$	$R^2$	$q_{e2}(mg.g^{-1})$	$K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$
DB-Natif	0,885	10,308	0,107	0,991	24,330	0,05
DB-NaOH	0,760	6,789	0,087	0,986	31,055	0,01

### III.3.6. Isotherme d’adsorption

Pour étudier l’équilibre des isothermes d’adsorption de l’ion Argent, nous avons appliqués les deux modèles qui sont cités dans la partie théorique à savoir, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, sur les adsorbants natif et traité.

Les résultats de ces différents paramètres sont résumés dans le tableau III-4. Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir et Freundlich pour les deux adsorbants sont données dans les figures III-41 et III-42.

D’après les coefficients de corrélations montrés dans le tableau du modèle de Langmuir ( $>0,95$ ), nous concluons que le modèle de Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène d’adsorption d’ $Ag^+$  par les deux adsorbants natif et traité. Le mécanisme impliqué est donc une adsorption en monocouche.

Nous notons que des écarts importants dans les capacités d'adsorption des deux matériaux testés aussi bien d’après la constante de Langmuir ( $q_m$ ) que de la constante de Freundlich ( $K_f$ ). Les capacités d’adsorption de DB-NaOH sont plus élevées que celles du DB-Natif.

Les facteurs de séparation de Langmuir ( $R_L$ ) calculés pour les deux adsorbants sont compris entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable pour les deux adsorbants (Tofan et al., 2004).

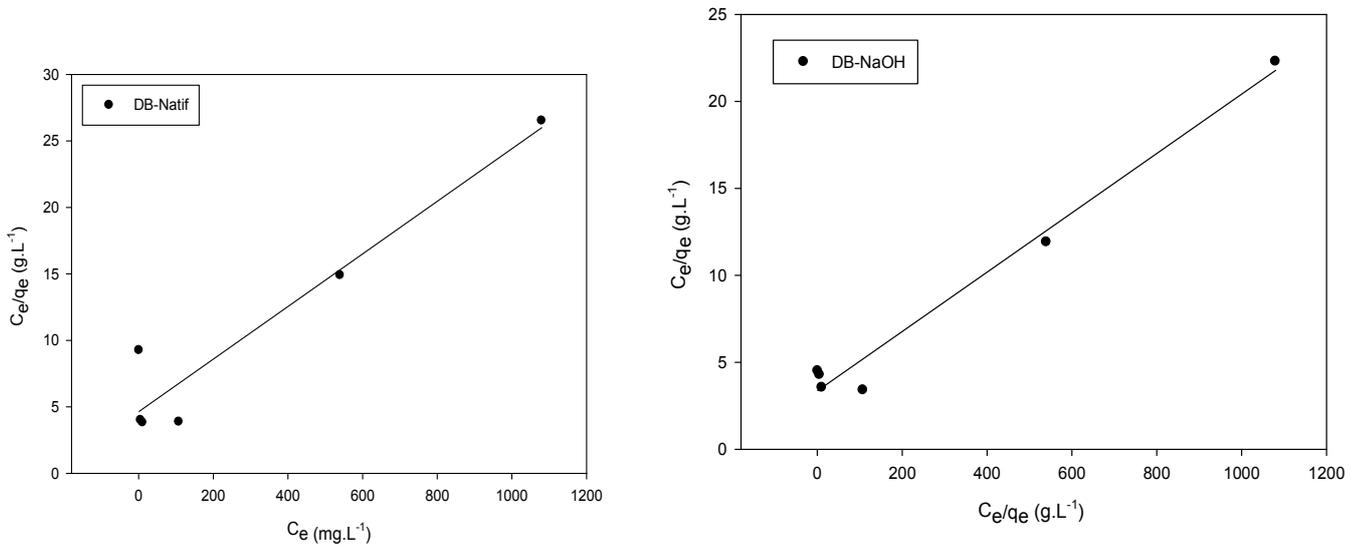


Figure III-41 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques ( $Ag^+$ ) sur l'adsorbant DB-Natif et DB-NaOH.

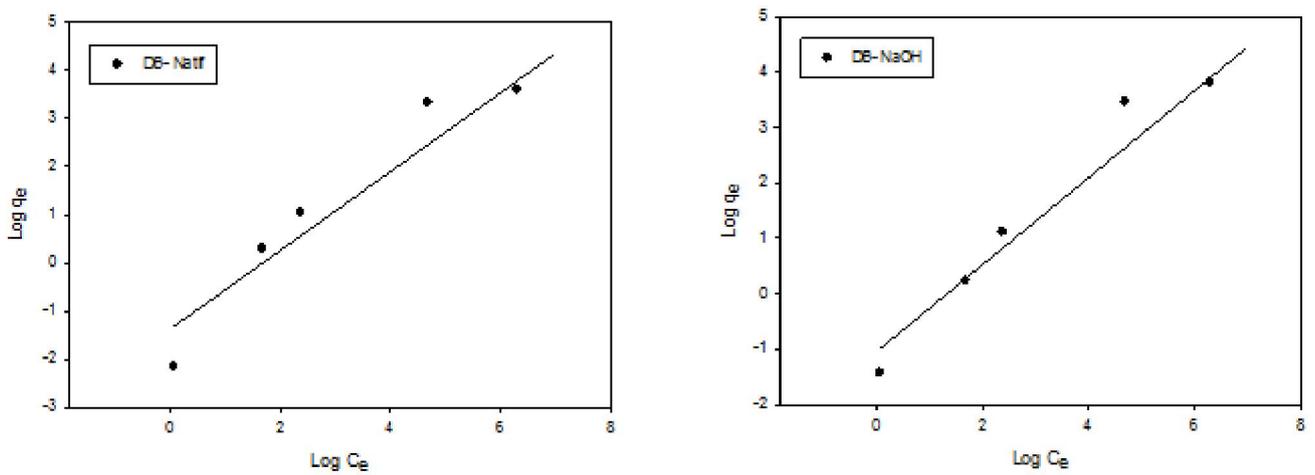


Figure III-42 : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques ( $Ag^+$ ) pour l'adsorbant DB-Natif et DB-NaOH.

Tableau III- 4: paramètres d'adsorption du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption d' $Ag^+$  sur les deux adsorbants DB-Natif et DB-NaOH

Types d'adsorbants	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich		
	$q_m(mg.g^{-1})$	$b(L.mg^{-1})$	$R^2$	$R_L$ (1,08mg/L)	$R_L$ (1080mg/L)	$K_f(mg.g^{-1})$	$1/n$	$R^2$
DB-Natif	50,556	0,0042	0,922	0,995	0,180	0,249	0,821	0,919
DB-NaOH	58,616	0,0050	0,979	0,994	0,156	0,348	0,787	0,947

### III.3.7. Conclusion :

La capacité d'adsorption de l'ion métallique  $Ag^+$  est plus importante pour l'adsorbant traité chimiquement DB-NaOH par rapport à l'adsorbant natif DB-Natif.

### III.4. Influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption :

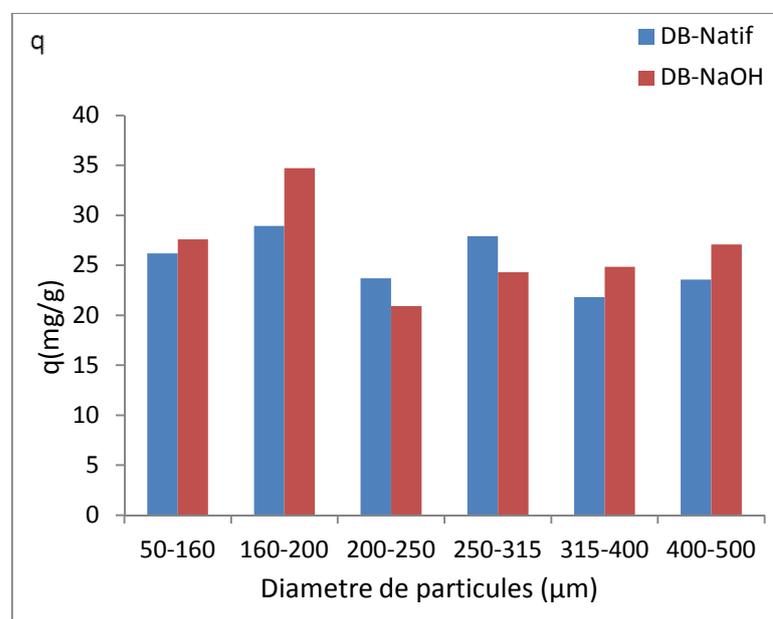
La figure III-43 montre l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques en fonction de différentes fractions granulométriques pour l'adsorbant DB-Natif et DB-NaOH.

Les allures montrent que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du diamètre des adsorbants. Comme cela est indiqué par plusieurs auteurs sur différents adsorbant-adsorbât (Al-Ghouti et al., 2010). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange ou de la surface spécifique de l'adsorbant.

Adsorption d'un soluté sur l'adsorbant est également dépendent sur la distribution de la taille des pores et aussi du nombre de micro, méso, et des macropores dans la structure (Streat et al., 1995).

Les métaux ( $Ag^+$ ) ayant des différentes structures moléculaires (taille, polarité,...), ils seront adsorbés jusqu' au degré variable selon la disponibilité des pores de taille appropriée (Streat et al., 1995).

Il est important de noter que l'adsorbant traité par NaOH (DB-NaOH) présente une capacité d'adsorption plus élevée que le DB-Natif.



**Figure III-43** : variation de la capacité d'adsorption des ions  $Ag^+$  en fonction de diamètre des particules pour DB-Natif et DB-NaOH.

### III.5. Influence du type de variétés de dattes :

#### III.5.1. Introduction

Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de chaque matériau vis-à-vis des quatre variétés (DB, DN, GH et MD). Dans cette vision, nous avons examiné l'influence de quelques paramètres sur l'élimination des ions métallique Cu(II), Zn(II) et Ni(II) en système discontinu ( en batch). Ils concernent, L'influence du pH ; L'influence de la concentration initiale en métal et L'influence du temps de contact.

#### III.5.2. Influence de pH initial

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH. Pour cela, nous avons représenté sur la figure III-44 l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les quatre adsorbants.

Nous constatons d'après les figures III-44 que la capacité d'adsorption des ions métalliques étudiés sur les quatre adsorbants augmente d'autant plus que le pH augmente jusqu'à un pH optimal qui est autour de 5 pour les trois ions métalliques. 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.

À pH acide, on remarque que l'adsorption est faible, ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs (**Bouhamed et al.,2014**), ils ont constatés que l'ajout des ions  $\text{H}^+$  pour baisser le pH provoque une augmentation de charge positive de protons  $\text{H}^+$  qui se mettent en concurrence avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ; les ions hydroniums sont plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs faible taille et leurs grande mobilité 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 ( $\text{pH} > 5$ ), la surface des adsorbants devient plus chargée négativement, ce qui renforce l'attraction électrostatique entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  chargé positivement et les sites négatifs des adsorbants. Cette augmentation de la charge globale négative entraîne une augmentation de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les quatre adsorbants (**Bouhamed et al., 2014**).

Par ailleurs, les courbes illustrées dans la figure, montrent que la capacité d'adsorption maximale est obtenue à pH 5 avec l'adsorbant GH pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , avec l'adsorbant DB pour l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et avec l'adsorbant DN pour l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , de valeurs  $14,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $6,57 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $9,25 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement. Cette différence dans la capacité d'adsorption du métal peut être due aux propriétés des ions métalliques (taille, poids atomique, potentiel de réduction) et à des propriétés de l'adsorbant (structure de l'adsorbant, nature des groupements fonctionnels).

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

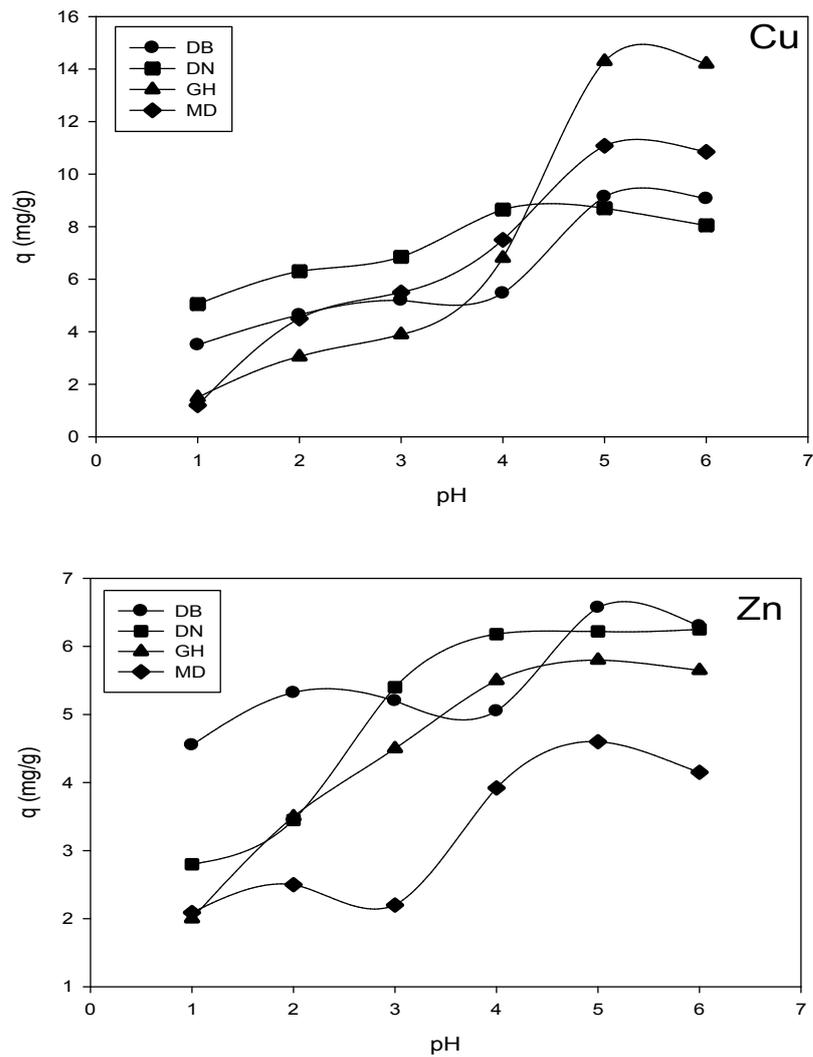
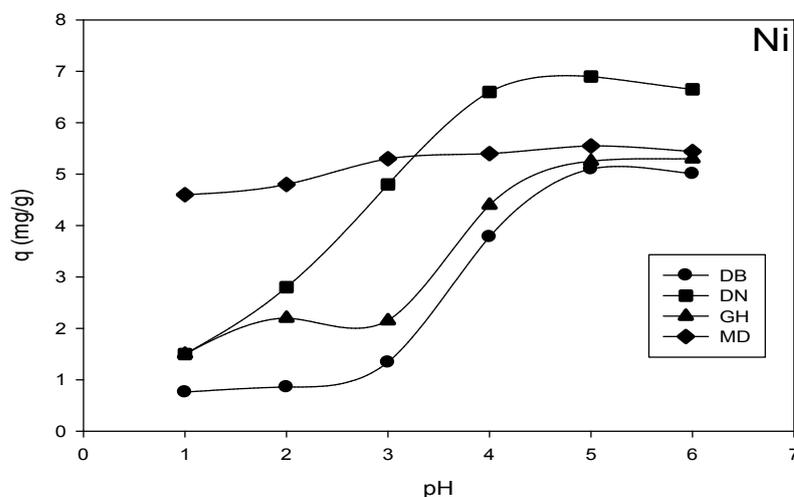


Figure III-44 (a): Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du pH initial pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.



**Figure III-44 (b) :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du pH initial pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.

### III.5.3. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

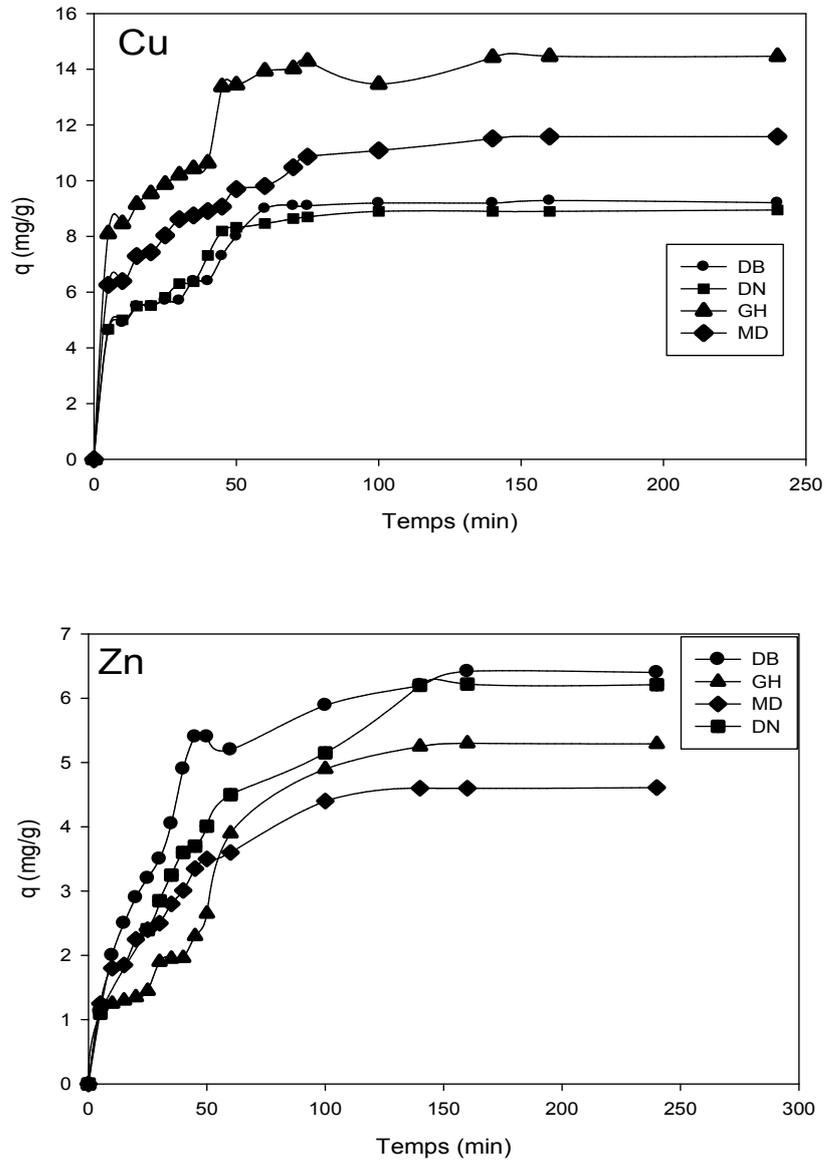
La figure III-45 présente l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques Cu, Zn et Ni en fonction du temps pour les quatre adsorbants à pH initial égal à 5. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à atteindre un palier qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant.

Les allures montrent une adsorption maximale à environ 140 min, puis un palier en indiquant une saturation d'adsorption des ions métalliques par les quatre adsorbants. La première phase d'adsorption a lieu dans quelques dizaines de minutes (50 min pour le Cu, 60 min pour le Zn et 70 min pour le Ni) pour les quatre adsorbants. Dans la deuxième phase, la vitesse de l'adsorption commence à ralentir. Dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après environ (Khenchelaoui et al.2021).

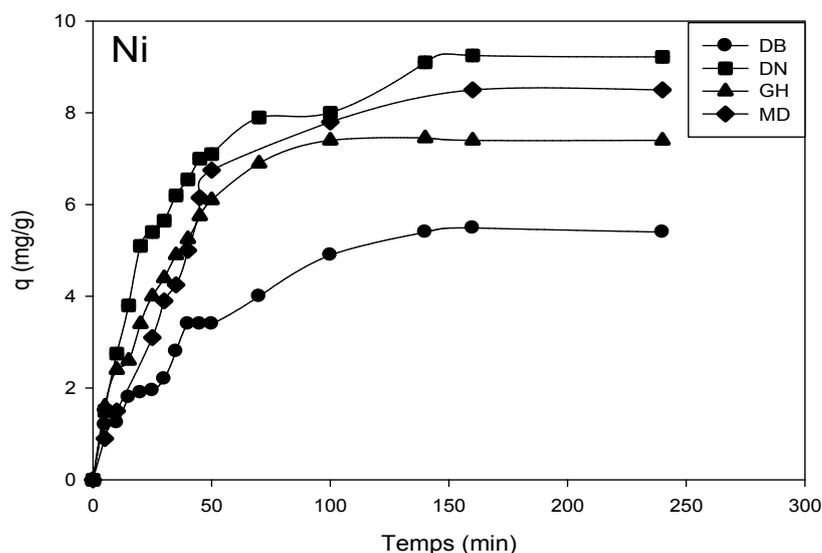
140 min pour le Cu ce qui correspond à une capacité d'adsorption de (DB :  $9,20 \text{ mg.g}^{-1}$  ; DN :  $8,90 \text{ mg.g}^{-1}$  ; GH :  $14,43 \text{ mg.g}^{-1}$  ; MD :  $11,51 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Le même temps d'équilibre a été observé pour le Zn (140 min) correspond à une capacité d'adsorption de (DB :  $6,41 \text{ mg.g}^{-1}$  ; DN :  $6,22 \text{ mg.g}^{-1}$  ; GH :  $5,30 \text{ mg.g}^{-1}$  ; MD :  $4,60 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Par contre, pour le Ni il a fallu 160 min pour atteindre l'équilibre qui correspond à une capacité d'adsorption de (DB :  $5,49 \text{ mg.g}^{-1}$  ; DN :  $9,25 \text{ mg.g}^{-1}$  ; GH :  $7,40 \text{ mg.g}^{-1}$  ; MD :  $8,50 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

La cinétique d'adsorption était initialement très rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des différents adsorbants. Ensuite elle est devenue plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre et cela dû à la diminution de la surface de contact après occupation de la majorité des sites actifs par les ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Ni(II) (Hannachi et al. 2014). A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre, les cinétiques d'adsorption deviennent relativement très lentes.

Nous remarquons aussi que les cinétiques d'adsorption du Ni sur les quatre adsorbants sont plus lentes par rapport aux deux autres métaux (Cu et Zn). Cela pourrait s'expliquer par le fait que les quatre adsorbants ont une affinité plus grande pour Cu et Zn par rapport au Ni.



**Figure III-45 (a) :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps de contact pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.



**Figure III-45 (b) :** Variation de la capacité d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps de contact pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.

#### III.5.4. Influence de la concentration initiale en métal sur la capacité d'adsorption

En fixant le pH à 5, Nous avons fait varier la concentration des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  dans la gamme de 0,01 à 10  $\text{mmol.L}^{-1}$ . La figure III-46 montre l'effet de la concentration initiale des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur la capacité d'adsorption pour les quatre adsorbants DB, DN, GH et MD.

Le suivi de l'effet de la charge initiale montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec la croissance de la charge initiale de métal et ce pour tous les adsorbants, cette augmentation s'achève quand l'adsorbant atteint sa capacité maximale d'adsorption et est devient saturée par le métal adsorbé. En fait, à des faibles concentrations initiales, les sites d'adsorption au niveau de l'adsorbant sont vacants et ont tendance à fixer d'avantage d'ions métalliques. Toutefois, nous pouvons remarquer que le meilleur adsorbant est MD pour les métaux Cu et Zn, et l'adsorbant DB pour le Ni ; avec des capacités d'adsorption d'environ 28,75  $\text{mg.g}^{-1}$ , 22,25  $\text{mg.g}^{-1}$  et 18  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

En se référant à la classification de (Giles et al., 1960), on remarque que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L pour les trois métaux, Comme il est indiqué sur les figures ci-dessous.

Dans ces types d'isotherme, celles de Langmuir sont les plus fréquentes, la partie initiale informe sur la disponibilité des sites actifs pour l'adsorbat et le plateau signifie la formation d'une monocouche (Agrawal et al., 2004).

Initialement la disponibilité de sites actifs permet une adsorption conséquente du produit et au fur et à mesure de leurs raréfactions, l'adsorption diminue, et on a formation d'une monocouche (Ceyhan et al., 2001).

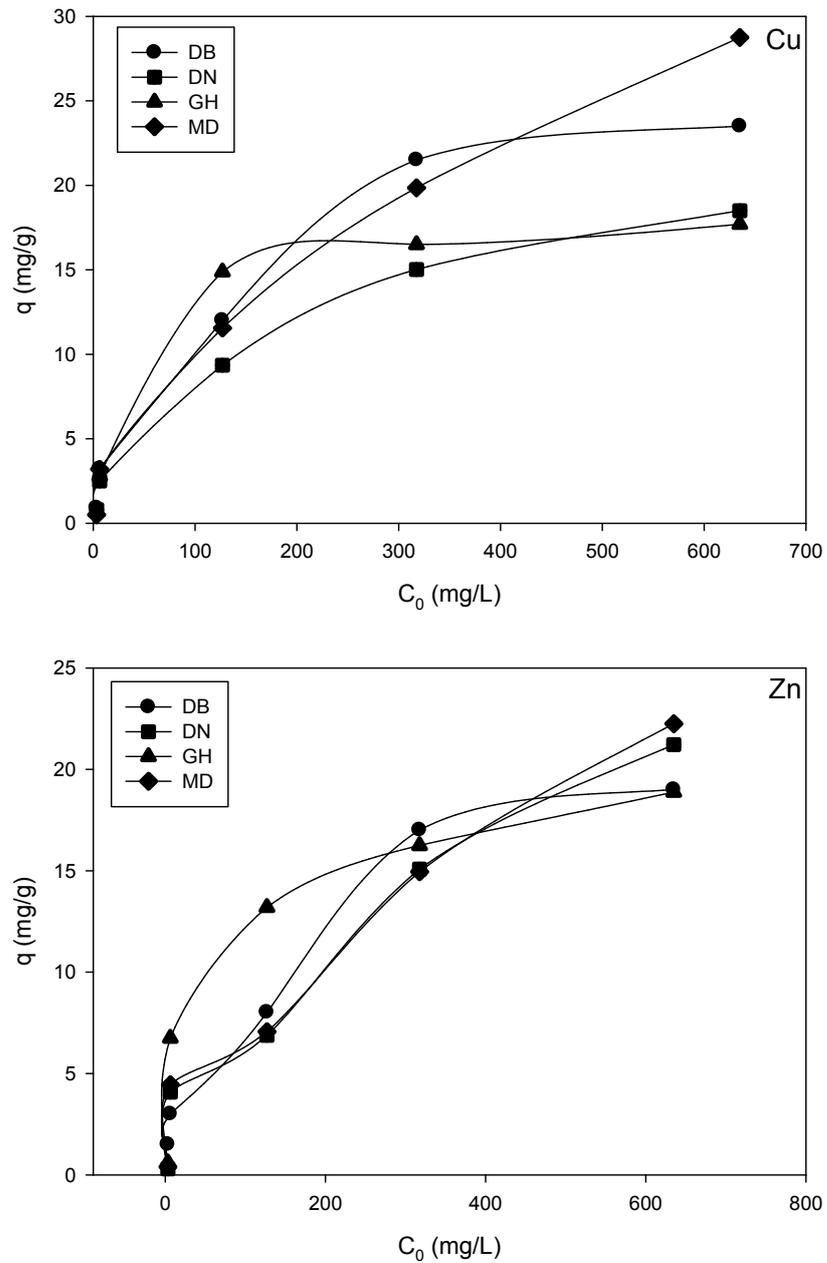
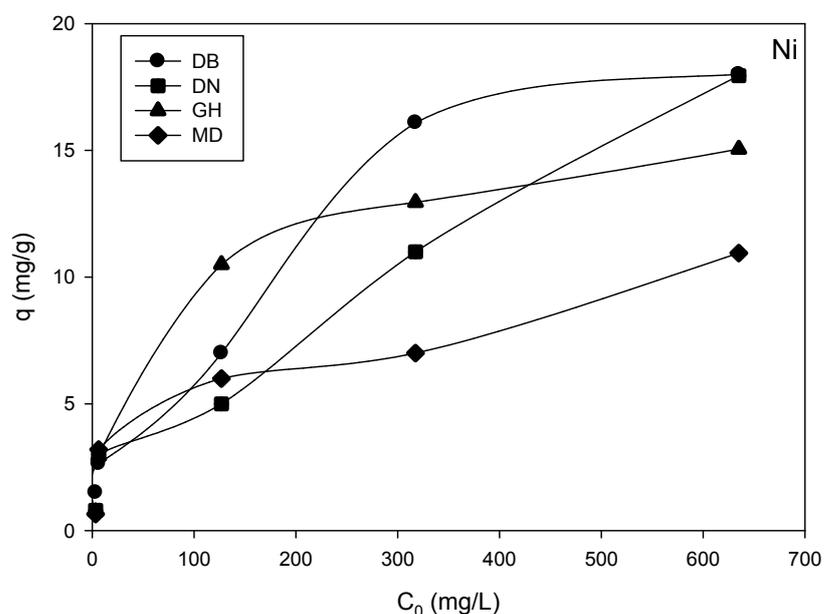


Figure III-46 (a) : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.



**Figure III-46 (b) :** Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.

### III.5.5. Modélisation de la cinétique :

Les courbes linéaires de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps et  $t/q_t$  en fonction de  $t$  sont présentées sur les figures III-47 et III-48 ci-dessous. Les paramètres de réaction pseudo premier ordre et de pseudo second ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont mentionnés dans le tableau III-5 pour les trois ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ).

D'après les résultats obtenus, nous concluons que l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les quatre adsorbants, est un processus rapide et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2 plutôt que de l'ordre 1. Le modèle du pseudo second ordre suppose que l'adsorption est proportionnelle au nombre de site inoccupé sur la surface de l'adsorbant. Ce type de cinétique implique l'existence d'un phénomène de chimisorption. Nous voyons aussi que les capacités adsorbées calculées sont plus proches des capacités adsorbées expérimentales.

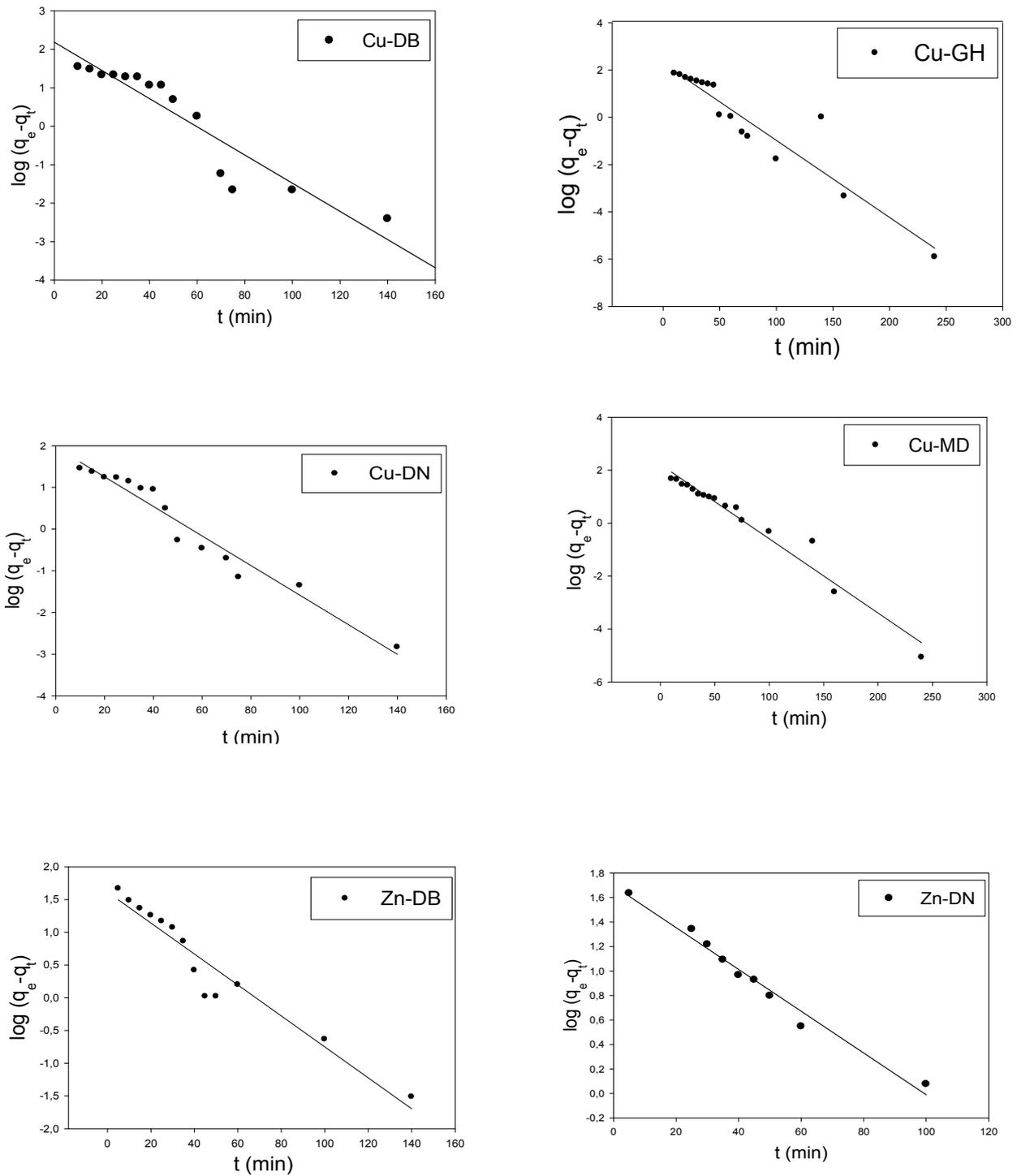


Figure III-47 (a): Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.

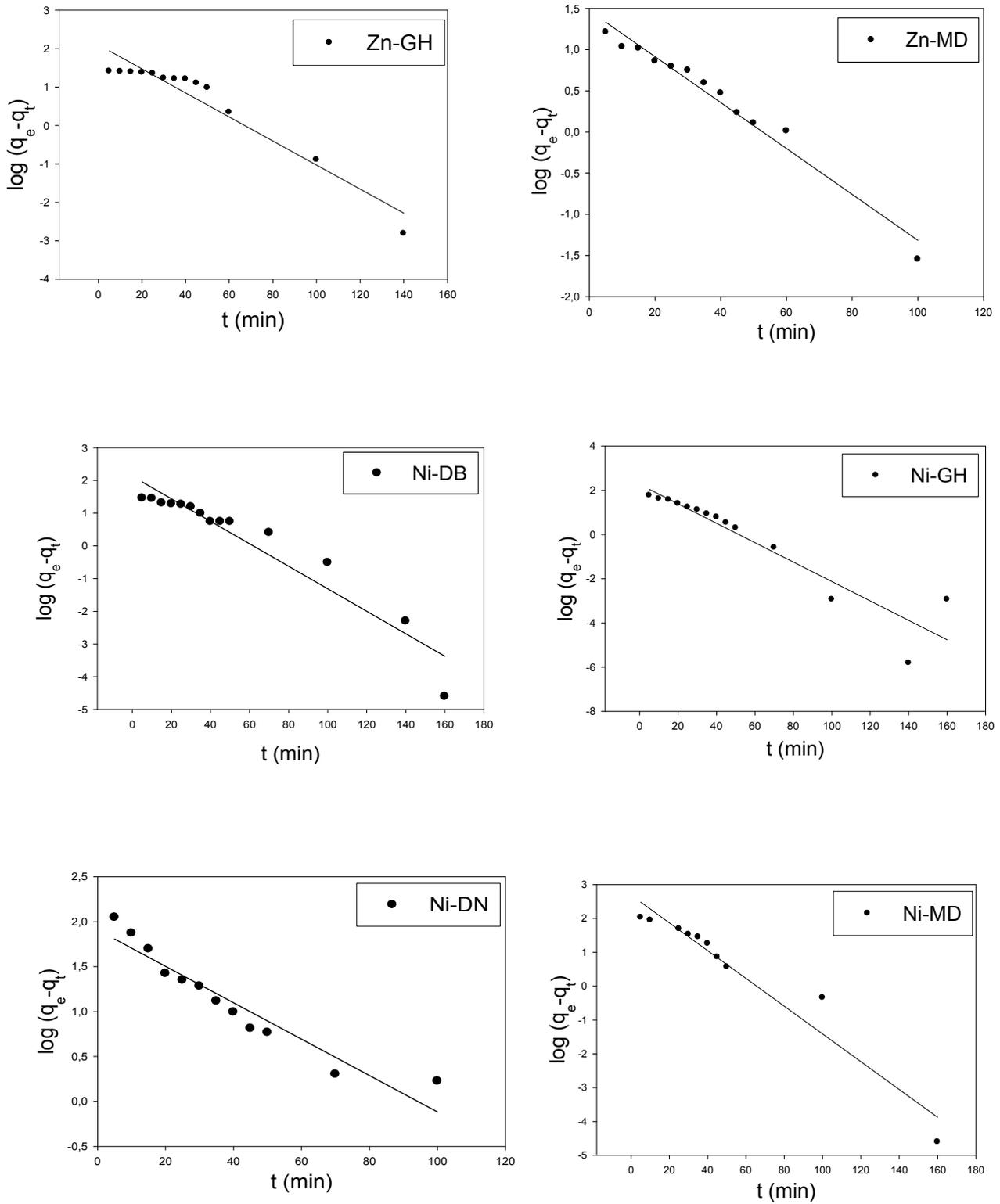
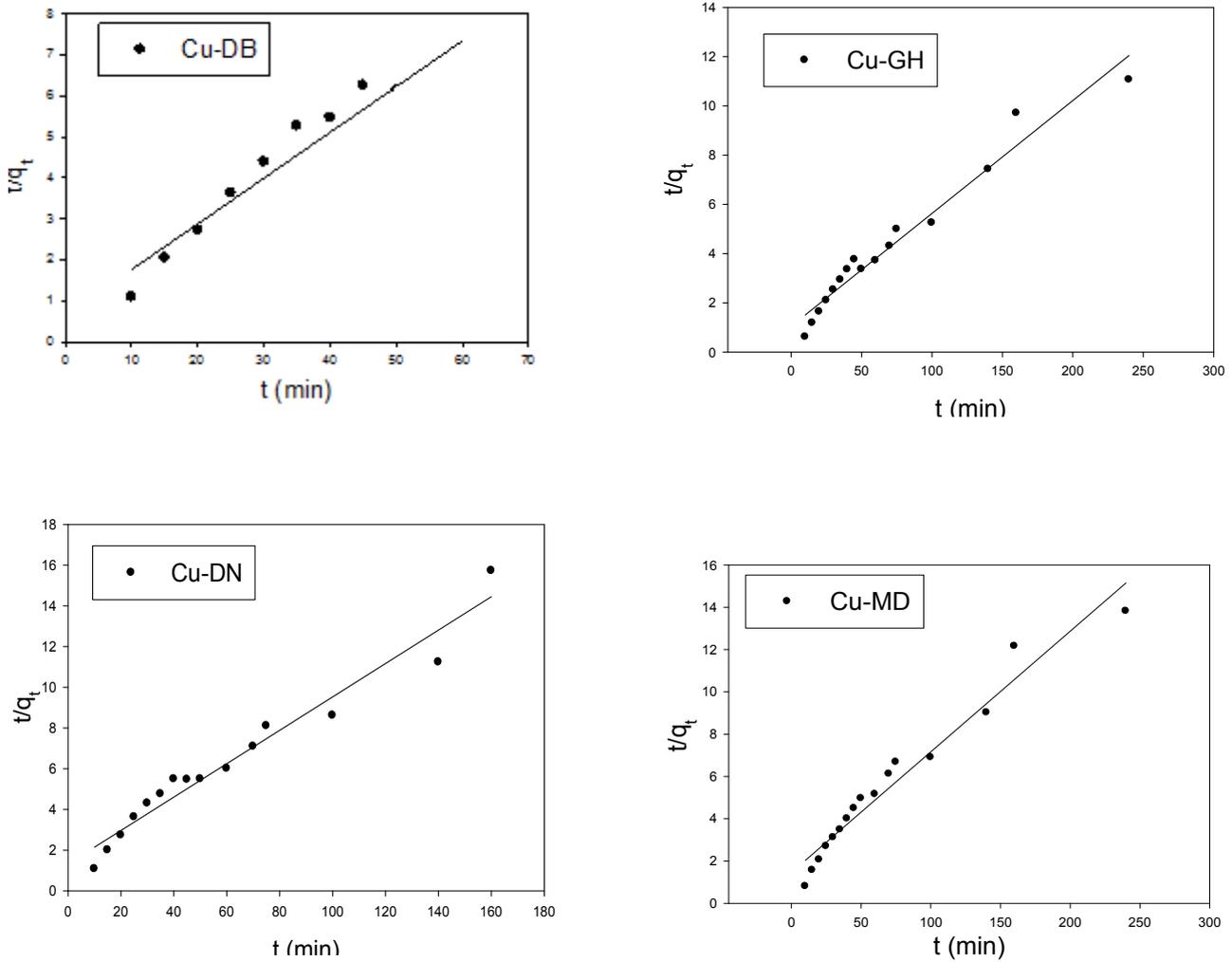


Figure III-47 (b): Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.



**Figure III-48 (a) :** Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.

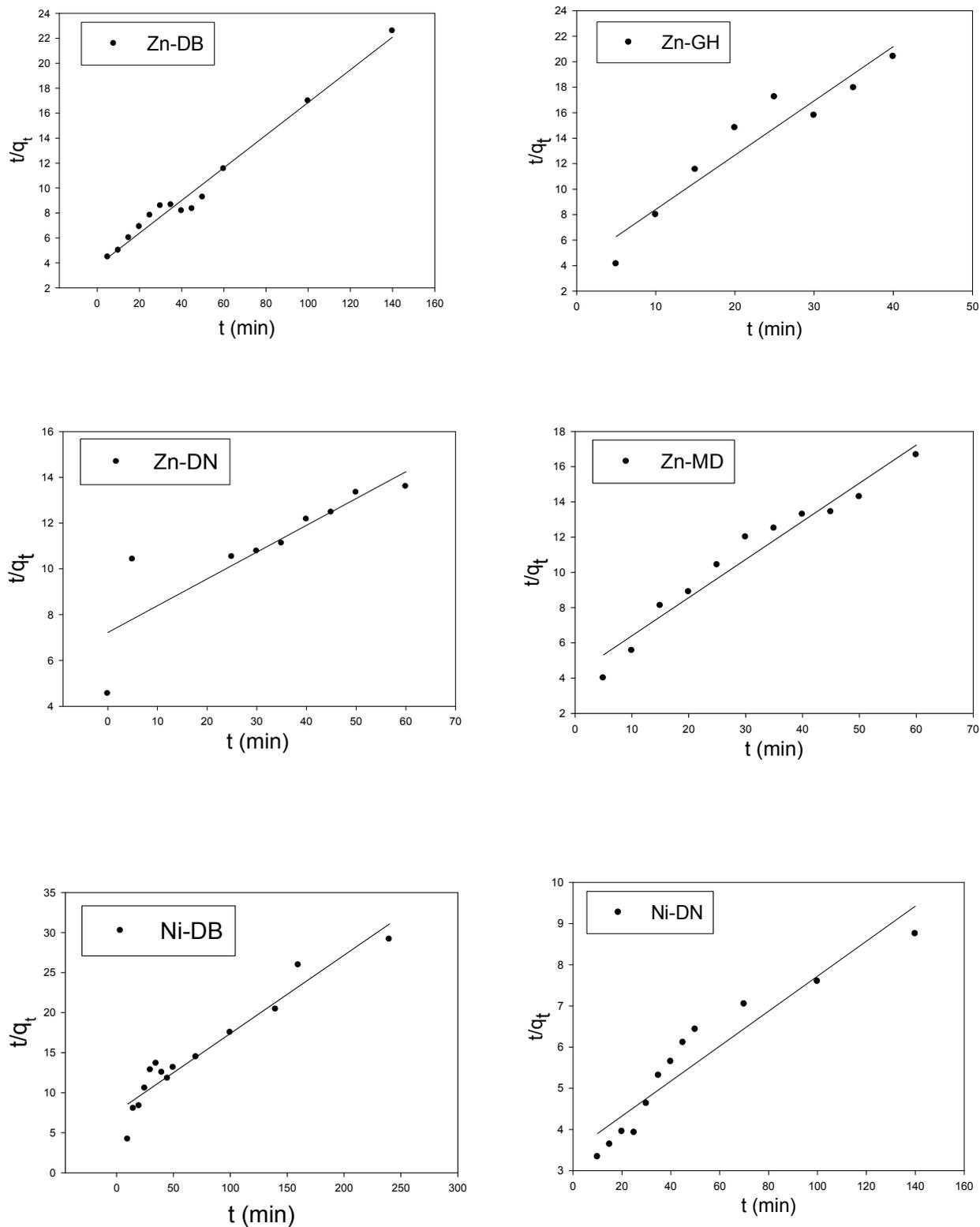


Figure III-48 (b) : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.

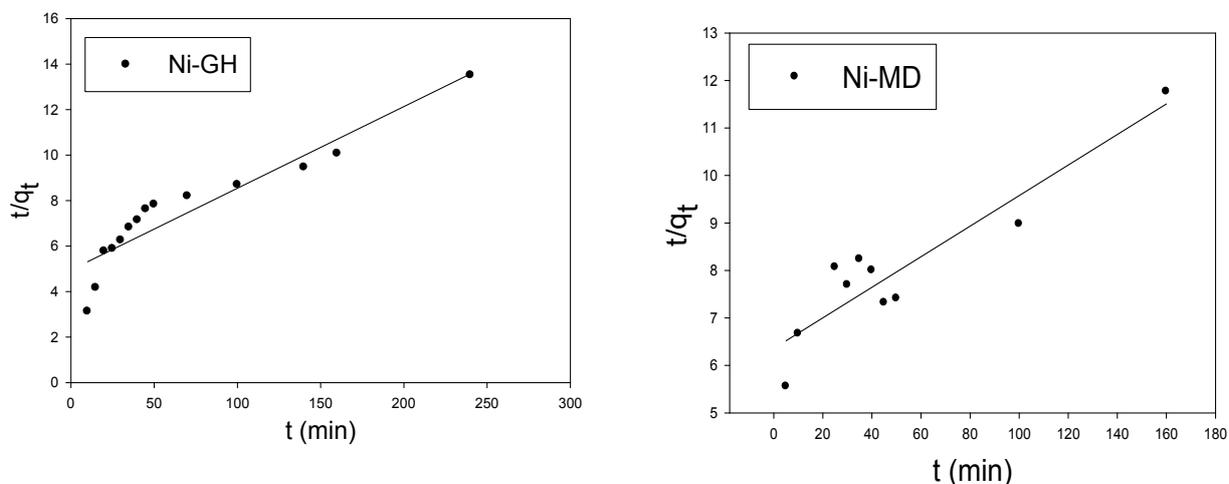


Figure III-48 (c) : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour les adsorbants DB, DN, GH et MD.

Tableau III- 5: Paramètres de cinétique pseudo premier et second ordre pour les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour les quatre adsorbants DB, DN, GH et MD.

Métal	Types d'adsorbants	Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre		
		R <sup>2</sup>	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	$K_1(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	R <sup>2</sup>	$q_{e2}(\text{mg.g}^{-1})$	$K_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$
Cu(II)	DB	0,877	8,853	0,084	0,907	8,960	0,0190
	DN	0,955	7,107	0,081	0,956	12,187	0,0050
	GH	0,886	9,841	0,074	0,960	21,829	0,0019
	MD	0,962	9,144	0,064	0,954	17,537	0,0022
Zn(II)	DB	0,934	5,025	0,064	0,981	7,642	0,0045
	DN	0,979	5,447	0,039	0,746	8,542	0,0018
	GH	0,926	2,524	0,071	0,907	2,348	0,0430
	MD	0,969	4,361	0,064	0,953	4,616	0,0110
Ni(II)	DB	0,912	8,384	0,078	0,921	10,235	0,0012
	DN	0,910	6,743	0,046	0,893	23,546	0,0005
	GH	0,877	9,640	0,101	0,872	27,870	0,0002
	MD	0,940	14,719	0,094	0,851	31,081	0,0001

### III.5.6. Isotherme d'adsorption

Les résultats des différents paramètres d'adsorption du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les quatre adsorbants DB, DN, GH et MD sont résumés dans le tableau III-6. Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir et Freundlich pour les quatre adsorbants sont données dans les figures III-49 et III-50.

D'après les coefficients de corrélations montrés dans le tableau, nous observons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre, et ce quelque soit le couple adsorbant-adsorbat étudié. Le mécanisme impliqué est donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité (Do, 1998).

Nous notons que des écarts importants dans les capacités d'adsorption des quatre matériaux testés aussi bien d'après la constante de Langmuir ( $q_m$ ) que de la constante de Freundlich ( $K_f$ ). Les capacités d'adsorption sont comprises entre 11,13 et 35,43  $\text{mg.g}^{-1}$ . Les facteurs de séparation de Langmuir ( $R_L$ ) calculés sont toutes inférieures à l'unité, indiquant que les trois métaux sont favorablement adsorbés par les quatre matériaux étudiés.

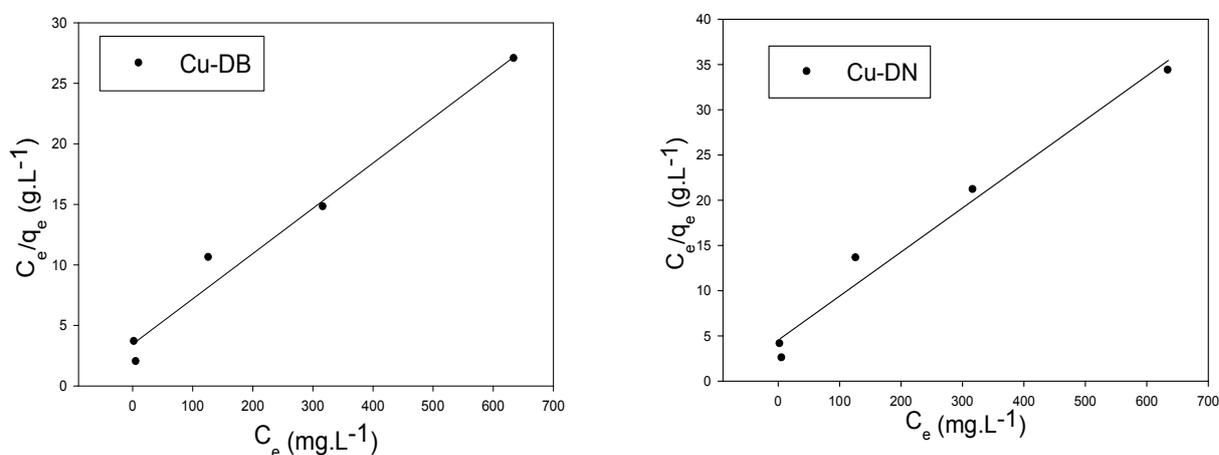


Figure III-49 (a) : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les adsorbants DB, DN, GH et MD.

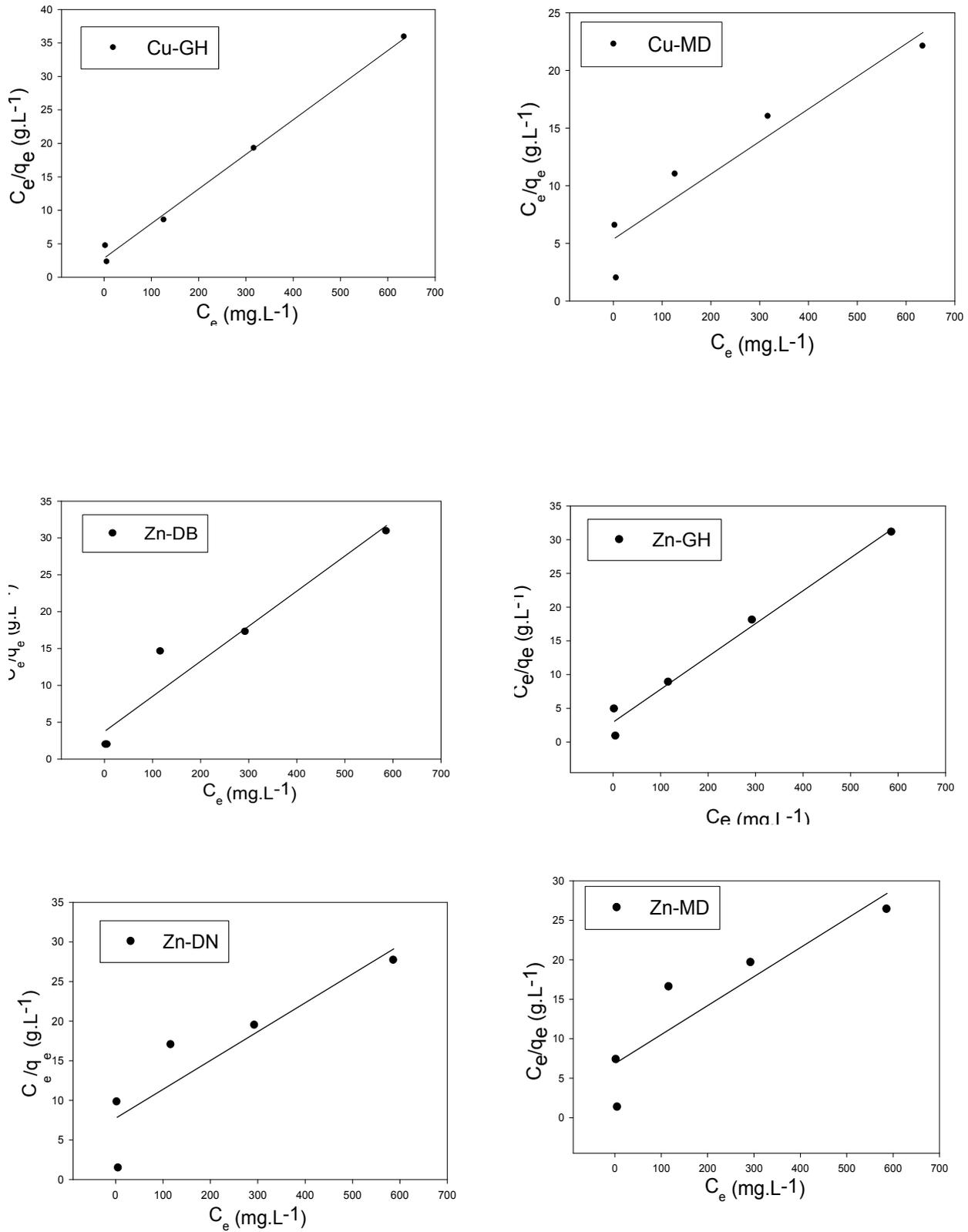


Figure III-49 (b) : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur les adsorbants DB, DN, GH et MD.

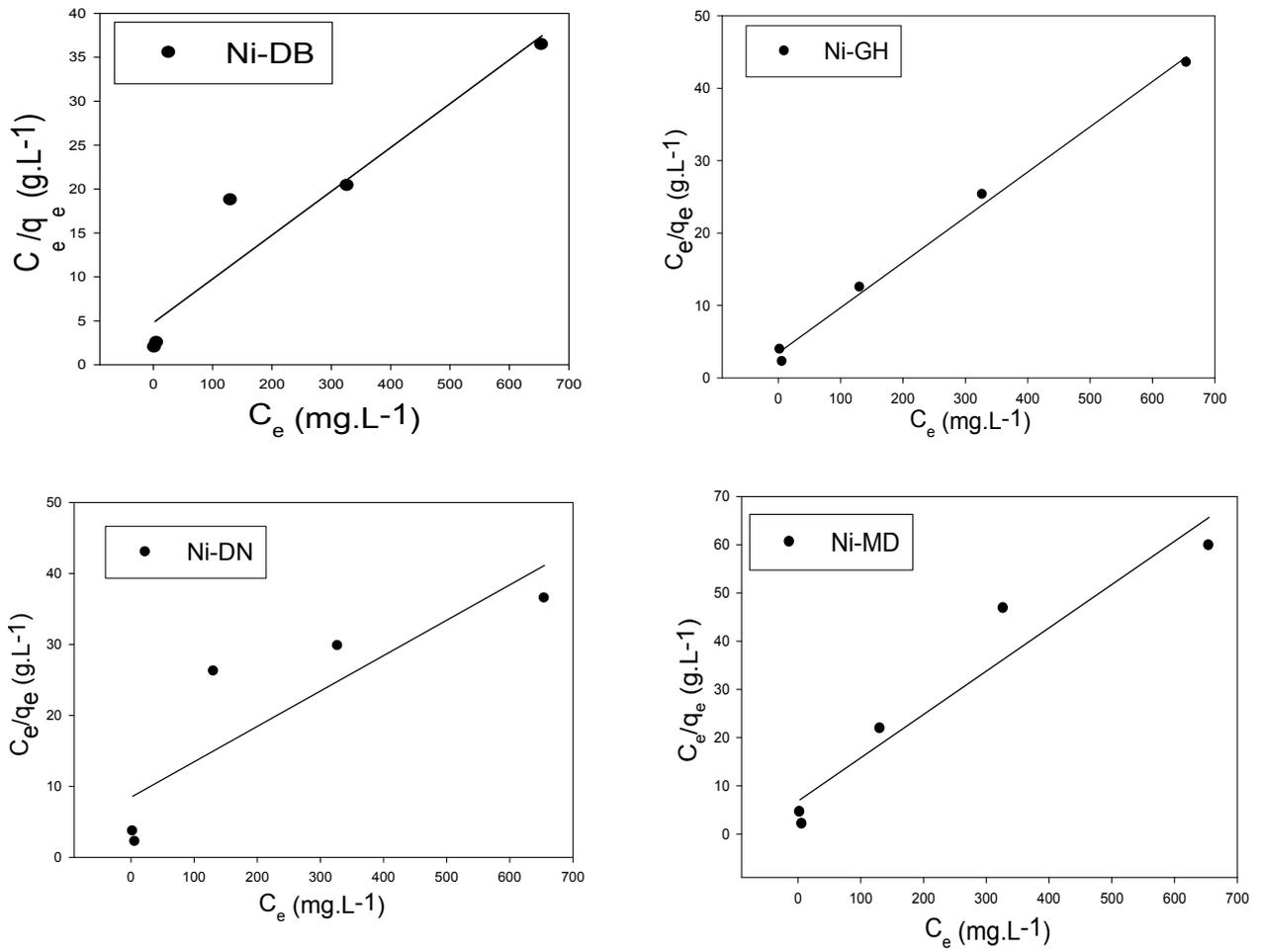


Figure III-49 (c) : Isotherme d'adsorption de Langmuir des ions métalliques  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur les adsorbants DB, DN, GH et MD.

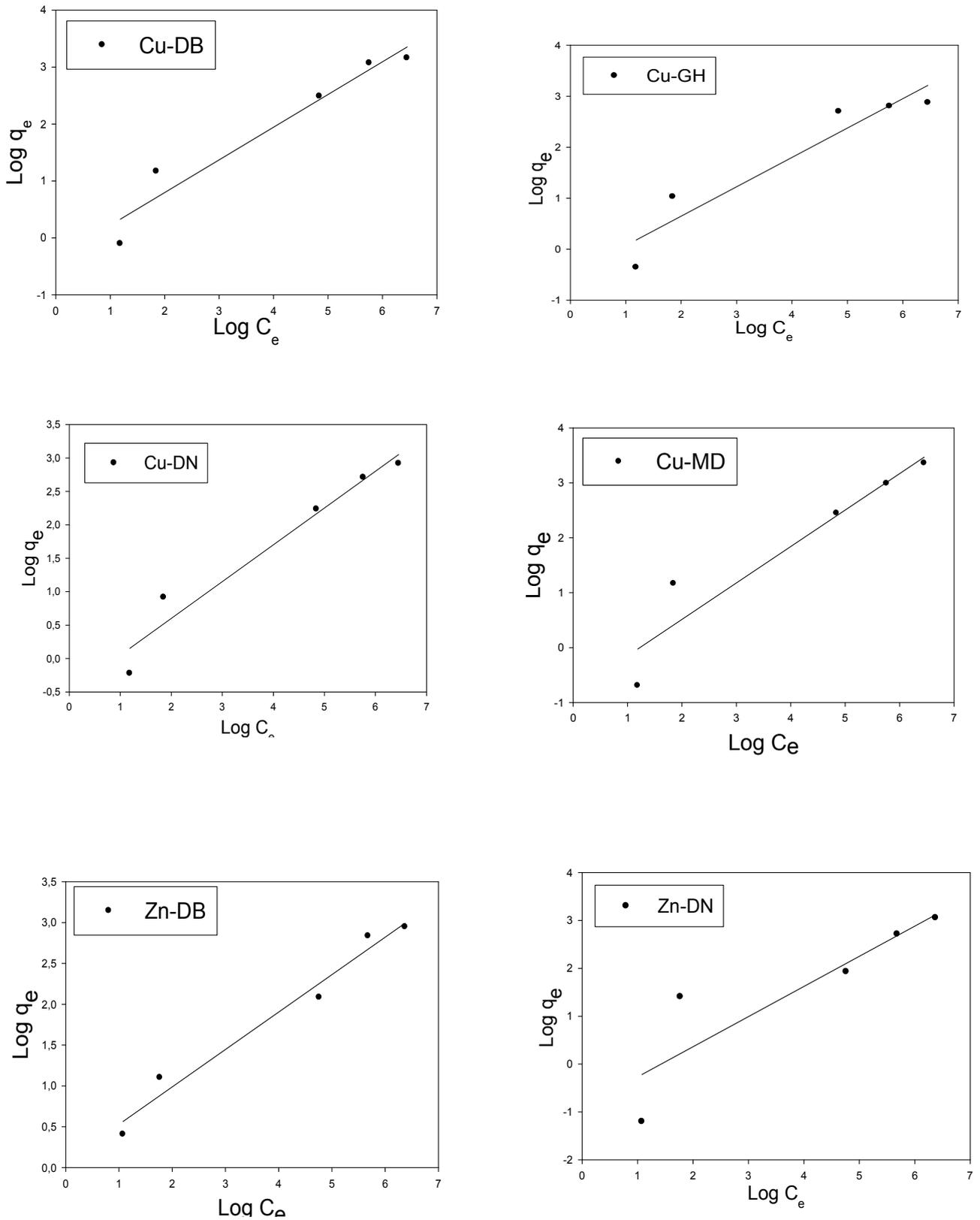


Figure III-50 (a): Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les adsorbants DB, DN, GH et MD.

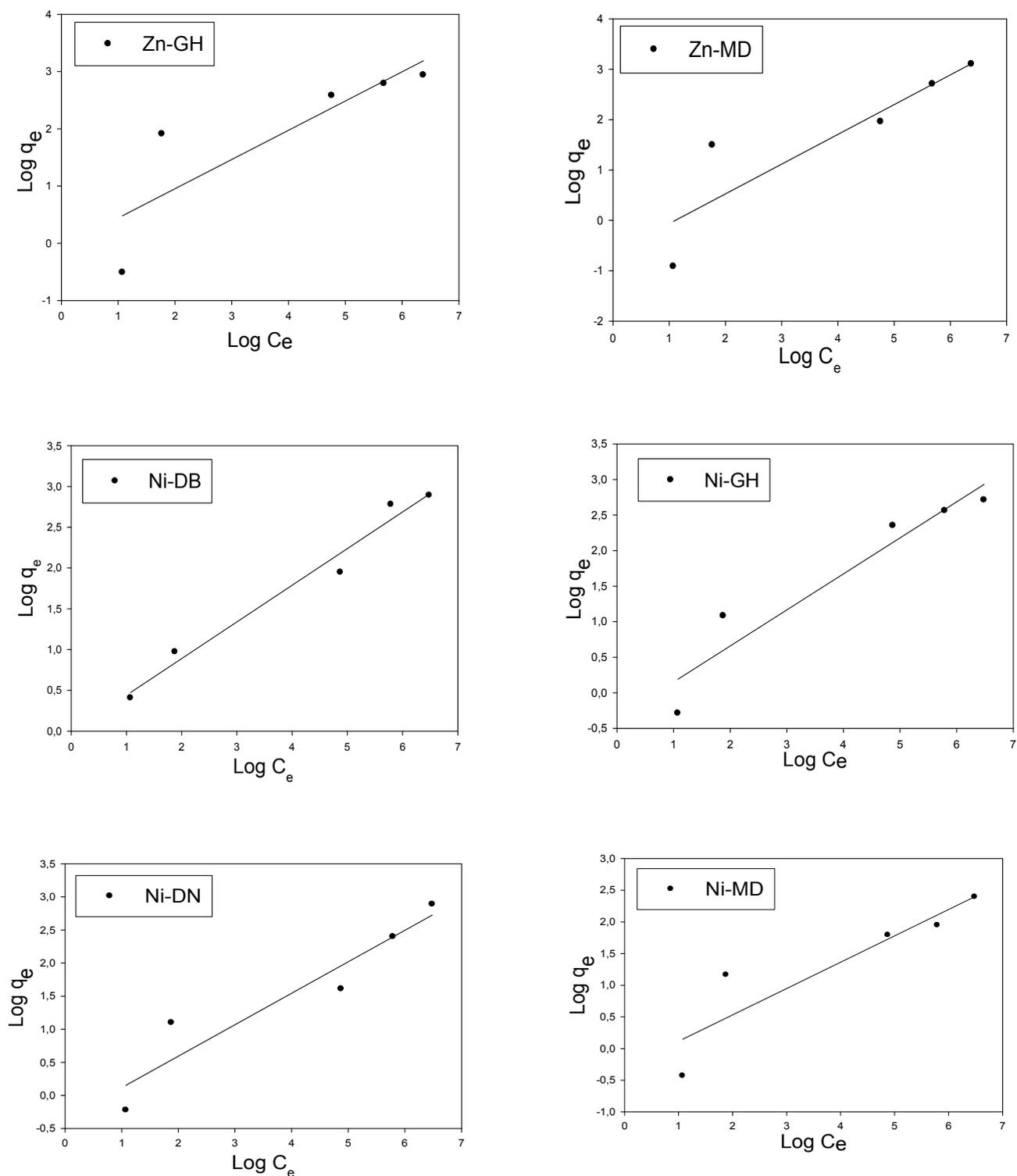


Figure III-50 (b) : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les adsorbants DB, DN, GH et MD.

**Tableau III- 6:** paramètres d'adsorption du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les quatre adsorbants DB, DN, GH et MD.

Métal	Types d'adsorbants	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich		
		$q_m(\text{mg.g}^{-1})$	$b (\text{L.mg}^{-1})$	$R^2$	$R_L$ (3,275 mg/L)	$R_L$ (635 mg/L)	$K_F(\text{mg.g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
Cu(II)	DB	26,737	0,0108	0,977	0,965	0,127	0,702	0,574	0,942
	DN	20,539	0,0107	0,976	0,966	0,128	0,606	0,550	0,954
	GH	19,379	0,0180	0,994	0,944	0,080	0,604	0,575	0,903
	MD	35,439	0,0052	0,910	0,983	0,232	0,443	0,663	0,905
Zn(II)	DB	21,021	0,0126	0,937	0,960	0,111	1,072	0,458	0,973
	DN	27,457	0,0047	0,811	0,984	0,250	0,407	0,629	0,787
	GH	20,549	0,0164	0,983	0,949	0,087	0,934	0,510	0,723
	MD	27,247	0,0053	0,822	0,982	0,229	0,519	0,590	0,792
Ni(II)	DB	20,080	0,0104	0,912	0,967	0,131	0,990	0,449	0,976
	DN	20,048	0,0058	0,757	0,981	0,213	0,697	0,475	0,896
	GH	16,012	0,0180	0,994	0,944	0,080	0,701	0,506	0,912
	MD	11,135	0,0131	0,927	0,958	0,107	0,740	0,415	0,828

### III.5.7.Conclusion :

La capacité d'adsorption des trois ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  est plus importante pour les l'adsorbant Deglet Beida et Mech Deglat ; Par contre, elle est moins importante pour Ghars. En général, Les capacités d'adsorption sont comprises entre 11,13 et 35,43  $\text{mg.g}^{-1}$ .

# *Conclusion générale*

### IV Conclusion

Notre étude s'inscrit dans le contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à évaluer les performances d'élimination des ions métalliques par des adsorbants issus des déchets végétaux qui sont les noyaux de dattes ainsi que la caractérisation physico-chimique de ces adsorbants.

Notre travail a pour objectif la valorisation des noyaux de quatre variétés de dattes de sud Algérien afin d'obtenir une poudre prête à être utilisée pour l'adsorption de quelques métaux (Ni, Cu, Zn et Ag), l'adsorbant étudié est utilisé sous deux formes : forme natif et forme traité chimiquement par la soude (NaOH)

La première partie de notre travail a consisté à la caractérisation des adsorbants traités et non traités avant et après adsorption des ions Cu issus des quatre variétés de noyaux de dattes à savoir Deglet Nour, Ghars, Mech-degla et Deglat Beida. La caractérisation a été faite par le microscope électronique à balayage (MEB), par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par la diffractométrie de rayons X (DRX) et par Analyse thermique ATG/ATD.

L'analyse par diffractométrie de rayons X (DRX) a montré une faible cristallinité de l'adsorbant DB-NaOH et un caractère amorphe de l'adsorbant DB-Natif avant et après adsorption.

Les spectres IR obtenus montrent la présence de différents groupes oxygénés (-OH, -COOH, C-O,...) à côté des structures carboniques d'origine aromatiques et aliphatiques. Après adsorption, Les spectres infrarouges ont la même allure que celle trouvée avant adsorption avec parfois des variations de l'intensité ainsi que des déplacements des certains pics.

Les résultats obtenus par MEB montrent que la porosité augmente progressivement de l'adsorbant natif vers les adsorbants traités par NaOH et une porosité beaucoup plus développée pour la variété DN par rapport aux autres variétés. Après adsorption, apparition de fines particules attachées sur la surface des adsorbants qui est attribuée peut être aux ions de cuivre adsorbés sur les noyaux de dattes.

L'analyse thermogravimétrique montre une présence de trois pics, déduisant que la composition des noyaux de dattes est principalement constituée de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine.

La deuxième partie a consisté au traitement des ions métalliques  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  par adsorption en système batch sur l'adsorbant DB à l'état natif, Les expériences ont montré que l'élimination de ces ions métalliques est meilleure pour un pH initial autour de 5. La capacité suit l'ordre,  $Ag^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ . L'équilibre est atteint après environ 140 min pour le Cu et le Zn ce qui correspond à une capacité d'adsorption de  $9,20 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $6,41 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement, par contre, pour l'Ag et le Ni il a fallu 150 min et 160 min pour atteindre

l'équilibre ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 28,92 mg.g<sup>-1</sup> et 5,49 mg.g<sup>-1</sup> respectivement. Nous avons remarqué aussi que le DB-Natif a une affinité plus grande pour l'Ag par rapport aux autres métaux (Cu, Ni et Zn). Les données d'équilibre ont été modélisées par les isothermes de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> sur les noyaux de dattes ont suivi la cinétique de pseudo second ordre.

La troisième partie a consisté au traitement des ions métalliques Ag<sup>+</sup> par adsorption en système batch sur les adsorbants DB-Natif et DB-NaOH, Les expériences ont montré que la capacité maximale des ions métalliques est obtenue pour un pH initial autour de 5. Les capacités d'adsorption maximales déterminées sont de 50,55 mg.g<sup>-1</sup> et 58,61 mg.g<sup>-1</sup> pour le DB-Natif et DB-traité respectivement. La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les données d'équilibre ont été modélisées par les isothermes de Langmuir et de Freundlich, le modèle de Langmuir (>0,95) semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption d'Ag<sup>+</sup> par les deux adsorbants natif et traité.

La quatrième partie a consisté à l'étude de la granulométrie de l'adsorbant DB-Natif et DB-traité sur la capacité d'adsorption, les résultats a révélé que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du diamètre des adsorbants. L'étude a montré aussi que l'adsorbant traité par NaOH a donné des meilleurs résultats que l'adsorbant natif.

La cinquième partie a consisté au traitement des ions métalliques Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> par adsorption en système batch sur les adsorbants DB, DN, GH et MD à l'état natif, Les expériences ont montré que l'élimination de ces ions métalliques est meilleure pour un pH initial autour de 5. Pour les différentes variétés de noyaux de dattes utilisées les cinétiques d'adsorption du Ni sur les quatre adsorbants sont plus lentes par rapport aux deux autres métaux (Cu et Zn), l'équilibre est atteint après 140 min pour le Cu<sup>2+</sup> et le Zn<sup>2+</sup> par contre pour le Ni il a fallu 160 min pour atteindre l'équilibre. Nous notons que des écarts importants dans les capacités d'adsorption des quatre adsorbants testés. Par ailleurs, nous constatons que la capacité d'adsorption des trois ions métalliques est plus importante pour les l'adsorbant Deglet Beida et Mech Deglat ; Par contre, elle est moins importante pour Ghars. En général, Les capacités d'adsorption sont comprises entre 11,13 et 35,43 mg.g<sup>-1</sup>. Les données d'équilibre ont été modélisées par les isothermes de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> sur les noyaux de dattes ont suivi la cinétique de pseudo second ordre.

Comme perspective à cette étude, certains essais complémentaires sont à envisager tels que :

- Caractérisation plus approfondie des matériaux adsorbants (BET, potentiel Zeta).
- L'influence de la température, la vitesse d'agitation,
- Essai pilote ou semi pilote sur un effluent industriel réel.
- Amélioration des performances de ces matériaux par activation chimique ou physique.

# *Bibliographie*

---

## V Bibliographie

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., & Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water research*, 37(7), 1619-1627.
- Acheampong, M. A., Meulepas, R. J., & Lens, P. N. (2010). Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5), 590-613.
- Acourene, S., & Tama, M. (1997). Caractérisation physico-chimique des principaux cultivars de dattes de la région des Zibans. *Recherche agronomique*, 1, 59-66.
- Agrawal, A., Sahu, K. K., & Pandey, B. D. (2004). Removal of zinc from aqueous solutions using sea nodule residue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 237(1-3), 133-140.
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., Anwar, S., Ahmad, J., & Ahmad, R. (2003). Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource technology*, 86(2), 147-149.
- Akhtar, M., Hasany, S. M., Bhangar, M. I., & Iqbal, S. (2007). Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. *Chemosphere*, 66(10), 1829-1838.
- Aksu, Z., & Balibek, E. (2007). Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous materials*, 145(1-2), 210-220.
- Al-Ghouti, M. A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., & Ahmad, M. N. (2010). Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 510-520.
- Al-Jlil, S. A., & Alsewailem, F. D. (2009). Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater. *Applied clay science*, 42(3-4), 671-674.
- Al-Jlil, Saad A. *Res. J. Envi. Toxicology*4 (2010) 1–12.
- andrès, Y., Catherine, F. B., GÉRENTE, C., & LE CLOIREC, P. (2007). Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau.
- Apiratikul, R., & Pavasant, P. (2008). Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource technology*, 99(8), 2766-2777.
- Apiratikul, R., & Pavasant, P. (2008). Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  using modified zeolite from coal fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 245-258.

- Askeur N et Balaouane N. (2006) « Etude de la qualité physico-chimique, biochimique et microbiologique des noyaux de dattes en vue d'une meilleure valorisation ».
- Aygun, A.; Yenisoy-Karakas, S.; Duman I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Materials*, 66, 189-195.
- Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Drira, N. E., & Attia, H. (2004). Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. *Food chemistry*, 84(4), 577-584.
- Bemnowska, A., Pelech, R., & Milchert, E. (2003). Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *Journal of Colloid and Interface science*, 265(2), 276-282.
- Benrachedi, K. (1997). "La désinfection des eaux "étude de l'adsorption du phénol sur un déchet de café-boisson transformé en charbon actif. Editions JORHANET, France.
- Benefield, L. D., & Morgan, J. M. (1999). Chemical precipitation. Dans R. D. Letterman (Ed.), *Water quality and treatment A Handbook of Community Water Supplies* (ed. 5th Edition, pp. 10.1-10.60). McGRAW-HILL, INC.
- Bouanani, S., Zeggar, M., & Aouadi, S. (2007). Valorisation des noyaux de dattes (*Phoenix dactylifera*) variété Degla Baïda par fractionnement des polysaccharides. *Revue des régions arides*, 40-45.
- Boudechiche, L., Araba, A., Tahar, A., & Ouzrout, R. (2009). Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale. *Livestock Res Rural Dev*, 21(5), 1e11.
- Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., & Ouddane, B. (2014). Batch sorption of Pb (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from date stones: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 52(10-12), 2261-2271.
- Betancur, M., Bonelli, P. R., Velásquez, J. A., & Cukierman, A. L. (2009). Potentiality of lignin from the Kraft pulping process for removal of trace nickel from wastewater: effect of demineralisation. *Bioresource technology*, 100(3), 1130-1137.
- Blasi, C. D. (1998), Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 47, 43 – 64.
- Bradl, H. (Ed.). (2005). *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*. Elsevier.
- Brady, J. M., & Tobin, J. M. (1995). Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(9), 791-796.

- BROOKS, C.S. (1991). "Metal recovery from industrial wastes", Lewis Publishers Inc, Chelsea, Michigan.
- Buelguedj, M. (2001). Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-Est Algérien. *Revue annuelle*, (11). p204-251.
- Casas, S. (2005). Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen (Doctoral dissertation).
- Capart, R., Khezami, L., & Burnham, A. K. (2004). Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta*, 417(1), 79-89.
- Ceyhan, Ö & Baybaş, D. (2001). Adsorption of some textile dyes by hexadecyl trimethyl ammonium bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, 25(2), 193-200.
- Chang, A. C., Granato, T. C., & Page, A. L. (1992). A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 21(4), 521-536.
- Chang, J. H., Ellis, A. V., Yan, C. T., & Tung, C. H. (2009). The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound. *Separation and Purification Technology*, 68(2), 216-221.
- Chen, J. P., & Lin, M. (2001). Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Research*, 35(10), 2385-2394.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, 38(1), 11-41.
- Chen, J. P., & Lim, L. L. (2005). Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. *Chemosphere*, 60(10), 1384-1392.
- ÇİFTÇİ, T. D. (2017). Adsorption of Cu (II) on three adsorbents, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni/Nix Bnano composite, carob (*Ceratonia siliqua*), and grape seeds: a comparative study. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(5), 760-772.
- Çoruh, S., & Ergun, O. N. (2009). Ni<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: Kinetic and isotherm studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, 28(1), 162-172.
- Collura, S., Azambre, B., & Weber, J. V. (2005). Kinetic modelling of the pyrolysis of *Miscanthus × Giganteus* from the thermogravimetric analysis of its fractionated components. *Environmental Chemistry Letters*, 3(3), 95-99.

- Cojocar, C., Zakrzewska-Trznadel, G., & Jaworska, A. (2009). Removal of cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted ultrafiltration using experimental design approach. Part 1: optimization of complexation conditions. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 599-609.
- Crine, M. (1993). Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds: situation actuelle et perspectives de développement. *La Tribune de l'eau*, 46(561), 3-19.
- Crepy, M. N. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. *Documents pour le médecin du travail*, (100), 565-576.
- Dammak, I., Abdallah, F. B., Boudaya, S., Besbes, S., Keskes, L., El Gaid, A., ... & Hentati, B. (2007). Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ culture. *Biofactors*, 29(2, 3), 137-145.
- da Mota, I. D. O., de Castro, J. A., de Góes Casqueira, R., & de Oliveira Junior, A. G. (2015). Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(2), 109-113.
- David R., Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC, 2009, 89e éd., pp. 10-203.
- Desjardins, R. (1990). Le traitement des eaux, 2eme édit. Editions de l'école polytechnique de Montreal, 133-198.
- DeMason, D. A., Sexton, R., Gorman, M., & Reid, J. S. G. (1985). Structure and biochemistry of endosperm breakdown in date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds. *Protoplasma*, 126(3), 159-167.
- Dimović, S., Smičiklas, I., Plećaš, I., Antonović, D., & Mitrić, M. (2009). Comparative study of differently treated animal bones for Co<sup>2+</sup> removal. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 279-287.
- Djerbi, M. (1994). Précis de phoeniciculture. Ed. FAO, Rome, 23-191.
- Do, D. D. (1998). Adsorption analysis: equilibria and kinetics (Vol. 2, pp. 13-34). London: Imperial college press.
- Dubourguier, H.C., Petit, D., Logeay, C., Deram, A. « Le phytomanagement, éléments de synthèse ». Pole de Competences Sites et Sediments Pollues Region Nord- Pasde-Calais, ISBN 2-951-7290-0-6, 49 p. (2001).
- Espiard E., « Introduction à la transformation industrielle des fruits ». Ed. Tech et Doc-Lavoisier, 2002, pp360.

- Els, E. R., Lorenzen, L., & Aldrich, C. (2000). The adsorption of precious metals and base metals on a quaternary ammonium group ion exchange resin. *Minerals Engineering*, 13(4), 401-414.
- Elmore, F. E. (1905). A process for separating certain constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefore. *US Patent*, 13.
- El Samrani, A. G., Lartiges, B. S., & Villiéras, F. (2008). Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization. *Water research*, 42(4-5), 951-960.
- Emamjomeh, M. M., & Sivakumar, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of environmental management*, 90(5), 1663-1679.
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 309-314.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C., & Veglio, F. (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurg*, 60(2), 129-141.
- Evans, J. R., Davids, W. G., MacRae, J. D., & Amirbahman, A. (2002). Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water research*, 36(13), 3219-3226.
- Fan, Q. H., Shao, D. D., Hu, J., Wu, W. S., & Wang, X. K. (2008). Comparison of Ni<sup>2+</sup> sorption to bare and ACT-graft attapulgites: effect of pH, temperature and foreign ions. *Surface Science*, 602(3), 778-785.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2006). Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification technology*, 50(1), 132-140.
- France. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, & Miquel, G. (2001). Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Assemblée nationale.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F., & Chen, G. (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Separation and purification technology*, 43(2), 117-123.
- Geldmacher-vonMallinckrodt, M. (1991). Acute metaltoxicity in humans. *Metals and their compounds in the environment*, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, 481-489

- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993
- Gherbia, A., Chergui, A., Yeddou, A. R., Selatnia, A., Hurel, C., Marmier, N., ...&Nadjemi, B. (2016). Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by raw and alkali-treated DeglaBeida stone. *Desalination and Water Treatment*, 57(51), 24476-24486.
- Gherasim, C. V., & Mikulášek, P. (2014). Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination*, 343, 67-74.
- Girgis, B. S., & El-Hendawy, A. N. A. (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and mesoporous materials*, 52(2), 105-117.
- Gomes, J. A., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R., ... & Cocke, D. L. (2007). Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of hazardous materials*, 139(2), 220-231.
- Gomes, C. P., Almeida, M. F., &Loureiro, J. M. (2001). Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology*, 24(1-2), 35-57.
- Goudeau, J. C. (1985). Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires. Novembre.
- Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberf F,W. Friberg L. Handbook on the toxicologie of metals. 3eme edition. Academic Press, 25 juin 2007. 1024 p. ISBN: 978-0123694133.
- Gu, X., & Evans, L. J. (2008). Surface complexation modelling of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) adsorption onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 267-276.
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J. M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and PhotobiologyA:Chemistry*, 158(1), 27-36.
- Gupta, V. K., Ali, I.( 2013) in *Environmental Water* (Ed: V. K. G. Ali), Elsevier, Amsterdam, Ch. 6, 155-178.
- Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of environmental management*, 87(1), 46-58.

- Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2006). Adsorption of Ni (II) on clays. *Journal of colloid and interface science*, 295(1), 21-32.
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2006). Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of hazardous materials*, 136(2), 330-337.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., & Kot, S. C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3), 89-101.
- Hannachi, Y., Rezgui, A., & Boubaker, T. (2014). Biosorption potential of the mediterranean plant (*Posidonia oceanica*) for the removal of Cu 2+ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(7), 1211-1218.
- Hammache, F. (2006). modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Mémoire de magister, Université A. Mira-Bejaia.
- Hamada, J. S., Hashim, I. B., & Sharif, F. A. (2002). Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. *Food chemistry*, 76(2), 135-137.
- Hammarstrom, J. M., Seal, R. R., Meier, A. L., & Kornfeld, J. M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1-4), 407-431.
- Hogan, P. Kuhn, A. Turner, J. *Trans. Inst. Min. Metall. C* 1979, 88.
- Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, 59(3), 355-367.
- Holtzapffel, T. (1985). Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. Publication-Société géologique du Nord, (12).
- Horowitz, A. J. (1985). A primer on trace metal-sediment chemistry (p. 67). Washington, DC: US Government Printing Office.
- Hosny, A. Y. (1996). Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Separations Technology*, 6(1), 9-17.
- Hu, H., Zhang, J., Lu, K., & Tian, Y. (2015). Characterization of *Acidosasaedulis* shoot shell and its biosorption of copper ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 357-364.

- Ijagbemi, C. O., Baek, M. H., & Kim, D. S. (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, 166(1), 538-546.
- Ijagbemi, C. O., Baek, M. H., & Kim, D. S. (2010). Adsorptive performance of uncalcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni<sup>2+</sup> removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 746-755.
- Jouenne, C. A. (1990). *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Ed Septima. Paris.
- Kaidi, F., & Touzi, A. (2001). Production de bioalcool à partir des déchets de dattes. *Revue des Energies Renouvelables, NS: Biomasse Production et Valorisation*, 75-78.
- Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H., & Kim, K. W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56(2), 141-147.
- Khenchelaoui, S. Gherbia, A. Medkour, Y. Chergui, A. Yeddou, A. R. Kerbach. R. (2021). Adsorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) ions from aqueous solution by date stones. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*. Vol.7. N°1. 1750-1759.
- Khali, M., Boussena, Z., & Boutekrabt, L. (2015). Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. *Nature & Technology*, (12), 15.
- Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review. *Journal of environmental management*, 128, 949-963.
- Kocaoba, S., Orhan, Y., & Akyüz, T. (2007). Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214(1-3), 1-10.
- Koomen, I.; McGrath, S.P.; Giller, K.E. Mycorrhizal infection of clover is delayed in soils contaminated with heavy metals from past sewage sludge applications. *Soil Biology and Biochemistry*. 22(1990), 871-873.
- Koparal, A. S., Özgür, R., Ögütveren, Ü. B., & Bergmann, H. (2004). Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 107-116.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, 118(1-2), 83-98.
- Le Coarer, J. (2003). *Chimie le minimum à savoir*. EDP SCIENCES.

- LeVan, M. D., Carta, G., & Yon, C. M. (1997). Adsorption and ion exchange. *Energy*, 16, 17.
- Limousin G, gaudet J.P, charlet L, szenknet S, barthèse V. et krimissa M. Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, 2007, pp.294-275.
- Lim, C. M., Cater, M. A., Mercer, J. F., & La Fontaine, S. (2006). Copper-dependent interaction of glutaredoxin with the N termini of the copper-ATPases (ATP7A and ATP7B) defective in Menkes and Wilson diseases. *Biochemical and biophysical research communications*, 348(2), 428-436.
- Lin, Y. T., Weng, C. H., & Chen, F. Y. (2008). Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 64(1), 26-30.
- Liu, H., Probst, A., & Liao, B. (2005). Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of the total environment*, 339(1-3), 153-166.
- Lu, A., Zhong, S., Chen, J., Shi, J., Tang, J., & Lu, X. (2006). Removal of Cr (VI) and Cr (III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clinopyrrhotite. *Environmental science & technology*, 40(9), 3064-3069.
- Ma, W. C., & Bonten, L. T. (2011). Bioavailability pathways underlying zinc-induced avoidance behavior and reproduction toxicity in *Lumbricus rubellus* earthworms. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74(6), 1721-1726.
- Malik, D. J., Strelko Jr, V., Streat, M., & Puziy, A. (2002). Characterisation of novel modified active carbons and marine algal biomass for the selective adsorption of lead. *Water Research*, 36(6), 1527-1538.
- Matsuzaki, K. (2011). Validation trial of Japan's zinc water quality standard for aquatic life using field data. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74(7), 1808-1823.
- McKay, G. (2001). Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation. *Chemical Engineering Journal*, 81(1-3), 213-221.
- Meena, A. K., Kadirvelu, K., Mishra, G. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2008). Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). *Journal of hazardous materials*, 150(3), 604-611.
- Mocanu, R., Cucu-Man, S., & Steinnes, E. (2006). Heavy Metals Pollution : An Everlasting Problem. Dans I. Barnes, & K. J. Rudzinski (Éds.), *Environmental Simulation Chambers : Application to Atmospheric Chemical Processes* (pp. 359–368).

- Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A., & Maestri, D. M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial crops and products*, 23(1), 23-28.
- Mooiman, M. B., & Miller, J. D. (1991). The chemistry of gold solvent extraction from alkaline cyanide solution by solvating extractants. *Hydrometallurgy*, 27(1), 29-46.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 29-41.
- Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, 114(1-3), 199-210.
- Monser L., Adhoum N., "Separation and Purification Technology" ,2002, pp137-146.
- Munier, P. (1973). The date palm. *Techniques Agricoles et Productions Tropicales*, (24).
- Mullen, M. D; Wolf, D.C; Ferris, F.G; Beveridge, T.J; Flemming, C.A; Bailey, G.W. (1989). Bacterial sorption of heavy metals, *Applied and Environmental Microbiology*. 55 3143-3149.
- Murata, T., Kanao-Koshikawa, M., & Takamatsu, T. (2005). Effects of Pb, Cu, Sb, In and Ag contamination on the proliferation of soil bacterial colonies, soil dehydrogenase activity, and phospholipid fatty acid profiles of soil microbial communities. *Water, Air, and Soil Pollution*, 164(1-4), 103-118.
- Murthy, Z. V. P., & Chaudhari, L. B. (2009). Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler–Kedem model. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 181-187.
- Namane, A; Mekarzia, A. Benrachedi, K; Belhaneche-Bensemra, N.; Hellal. A. (2005). «Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ » *Journal of Hazardous Materials*. B119 , 189-194.
- Naseem, R., & Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, 35(16), 3982-3986.
- Noui, Y. (2007). Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla. *Memoire de Magister spécialité génie alimentaire*, Université de Boumerdès.
- Nriagu, J. O. (Ed.). (1979). *Copper in the Environment: Health effects* (Vol. 2). John Wiley & Sons.

- Nriagu, J. O. (1990). Human influence on the global cycling of trace metals. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 82(1-2), 113-120.
- Owojori, O. J., Reinecke, A. J., & Rozanov, A. B. (2008). Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(9), 2385-2393.
- Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2003). Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 98(1-3), 211-224.
- Oztekin, Y., & Yazicigil, Z. (2006). Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination*, 190(1-3), 79-88.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F., & Toro, L. (2003). Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical engineering science*, 58(20), 4709-4717.
- Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102.
- Paqueton, H., & Ruste, J. (2006). Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, (P865 v2).
- Pehlivan, E., Yanık, B. H., Ahmetli, G., & Pehlivan, M. (2008). Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource technology*, 99(9), 3520-3527.
- Pichard, A. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés. INERIS. 14 mars 2005]. 69p.
- Pichard, A ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ; « nickel et ses dérivés » ; INERIS ; (2006).
- Pillai, M.G. ; Simha, P. ; Gugalia, A. Recovering urea from human urine by bio-sorption onto microwave activated carbonized coconut shells: equilibrium, kinetics, optimization and field studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (1) (2014) 46-55
- Phelan, J. M., Finnegan, D. L., Ballantine, D. S., Zoller, W. H., Hart, M. A., & Moyers, J. L. (1982). Airborne aerosol measurements in the quiescent plume of Mount St. Helens: September, 1980. *Geophysical Research Letters*, 9(9), 1093-1096.
- Purcell, T.W., & Peters, J.J. (1998). Sources of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 17(4), 539-546.
- Quek, S. Y., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (1998). The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water Sa*, 24(3), 251-256.

- Rahman, M. S.; Sathasivam, K. V. Heavy metal adsorption onto *Kappaphycus* sp. from aqueous solutions: the use of error functions for validation of isotherm and kinetics models, *BioMed Research International* (2015) 1-13.
- Rajic, N., Stojakovic, D., Jovanovic, M., Logar, N. Z., Mazaj, M., & Kaucic, V. (2010). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. *Applied Surface Science*, 257(5), 1524-1532.
- Rengaraj, S., Yeon, K. H., & Moon, S. H. (2002). Removal of nickel from water and synthetic nuclear power plant coolant water by ion exchange resins. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 253(2), 241-245.
- Reyes, I., Villarreal, M., Diez, M. C., & Navia, R. (2009). Using lignin (a recovered organic material from Kraft cellulose mill wastewater) as sorbent for Cu and Zn retention from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 100(20), 4676-4682.
- Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A., & Weber, J. V. (2000). Chemisorption of phenols and acids on TiO<sub>2</sub> surface. *Applied Surface Science*, 167(1-2), 51-58.
- Saad, E. M., Mansour, R. A., El-Asmy, A., & El-Shahawi, M. S. (2008). Sorption profile and chromatographic separation of uranium (VI) ions from aqueous solutions onto date pits solid sorbent. *Talanta*, 76(5), 1041-1046.
- Scott, K., & Paton, E. M. (1993). An analysis of metal recovery by electrodeposition from mixed metal ion solutions—Part I. Theoretical behaviour of batch recycle operation. *Electrochimica acta*, 38(15), 2181-2189.
- Sengupta, A.K. "Ion-exchange technology, advances in pollution control". Technomic Publishing, 1995, p 384.
- Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 27-40.
- Smith, C. *Prog. Water Technol.* (1972), 1, 1325–334.
- Streat, M., Patrick, J. W., & Perez, M. C. (1995). Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research*, 29(2), 467-472.
- Shukla, S. R., Pai, R. S., & Shendarkar, A. D. (2006). Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. *Separation and purification technology*, 47(3), 141-147.
- Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıođlu, M. G., Artok, L., & Sarıcı, Ç. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and mesoporous Materials*, 88(1-3), 126-134.

- « Silver, elemental » dans la base de données Hazardous Substances Data Bank, consulté le 10 août 2010.
- Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović, S., & Plećaš, I. (2009). Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, 43(1), 33-40.
- Sobha Jayakrishnan, D. (2012) in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials* (Eds: V. S. Saji, R. Cook), Woodhead Publishing, Ch. 5, 86–125.
- Sun A.L.M., Meunier F. (2002) Adsorption. *Technique de l'ingénieur*, J2730, 3-6.
- Sun, X., Guan, Y. C., & Han, K. N. (1996). Electrochemical behavior of the dissolution of gold-silver alloys in cyanide solutions. *Metallurgical and materials transactions B*, 27(3), 355-361.
- Trgo, M., & Perić, J. (2003). Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. *Journal of colloid and interface science*, 260(1), 166-175.
- Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., & Ruangviriyachai, C. (2011). Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical engineering research and design*, 89(3), 335-340.
- Tobin, J. M., Cooper, D. G., & Neufeld, R. J. (1984). Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Appl. Environ. Microbiol.*, 47(4), 821-824.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*, 26(3), 266-291.
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology advances*, 24(5), 427-451.
- Weber, W. J. (1972). *Physiochemical processes for water quality control*.
- Welham, A. (2000). *The theory of dyeing (and the secret of life)*, Vol 116, 140-143.
- Wong, N. C., Wong, M. H., Shiu, K. K., & Qiu, J. W. (2006). Dependency of copper toxicity to polychaete larvae on algal concentration. *Aquatic toxicology*, 77(2), 117-125.
- Wu, D., Sui, Y., He, S., Wang, X., Li, C., & Kong, H. (2008). Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 415-423.
- Yakup Arica, M., Tuzun, I., Yalçın, E., Ince, O., Bayamoglu, G. (2005). Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Proces. Biochem.* 40. 2351-2358.

- Zabaniotou, A., Madau, P., Oudenne, P. D., Jung, C. G., Delplancke, M. P., & Fontana, A. (2004). Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> mixture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 289-297.
- Zeledón-Toruño, Z., Lao-Luque, C., & Solé-Sardans, M. (2005). Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(6), 649-656.
- Zodi, S., Potier, O., Lopicque, F., & Leclerc, J. P. (2009). Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. *Separation and purification Technology*, 69(1), 29-36.

# *Annexe*

## VI Annexe :

Tableau III- 7: Résultats d'analyse par Infra rouge des différentes variétés de noyaux de dattes utilisées.

Variété	Bande de vibration (Cm <sup>-1</sup> ) Avant adsorption	Bande de vibration (Cm <sup>-1</sup> ) NaOH	Bande de vibration (Cm <sup>-1</sup> ) Après adsorption	interprétation
<b>DB</b>	3741.3			
	3418.5	3389.0	3362.2	O-H lié /N-H
	2924.8	2924.5	2923.5	C-H / OH
	2854.9	2855.0	2854.0	C-H de CHO
	2361.4			
	1745.1	1745.2	1744.4	C=O
	1649.0	1649.2	1649.5	C=O
	1515.6	1514.3	1517.1	C=C (de la lignine) / C=O / N-H
	1459.0	1458.1	1455.9	C-H alcane / C-N
	1377.0	1379.0	1377.8	O-H / NO <sub>2</sub>
		1320.4		C-H
	1246.1	1248.0	1245.4	O-H / C-OH / C-O / C=O (la lignine)
	1158.0	1155.2	1152.2	C-OH / C-O / C=O
	1088.1	1083.4	1065.4	C-OH alcool primaire/ C-O / C-N
			937.6	C-O
	870.5	871.0	C-H alcène / N-H / C-H aromatique	
	806.5	806.5	(cellulose)	
	606.4	606.0	≡C-H / N-H	
	479.4		=C-H	
<b>DN</b>	3742.0			
	3388.5	3421.3	3365.7	O-H lié /N-H
	2924.8	2924.8	2924.5	C-H / OH
	2854.3	2855.1	2854.5	C-H de CHO
		2362.6		
	1745.2	1745.0	1744.9	C=O
	1652.1	1648.6	1648.9	C=O
	1515.2	1513.0	1514.5	C=C (de la lignine) / C=O / N-H
	1459.1	1458.8	1459.1	C-H alcane / C-N
	1378.5	1362.0	1376.7	O-H / NO <sub>2</sub>
1246.0	1248.7	1244.5	O-H / C-OH / C-O / C=O (la lignine)	

	1156.8 1062.5 870.2 807.5  606.9	1156.1 1032.0 871.0 806.7  605.9	1157.4 1087.0 808.2   3366.9	C-OH / C-O / C=O C-OH alcool primaire/ C-O / C-N C-H alcène / N-H / C-H aromatique (cellulose) ≡C-H / N-H =C-H
<b>MD</b>	3368.1  2923.9 2853.9  1744.7 1648.5 1516.0 1457.7 1375.1 1243.8 1154.5 1082.8 870.9 807.0 608.2	  2924.7 2854.9  1745.3 1648.2  1458.9 1376.1 1247.8 1157.3 1006.3 871.8 807.3 607.8	  2924.0 2854.2  1744.9 1650.0 1517.6 1456.9 1378.8 1245.5 1153.6 1081.9 871.1 806.7 606.8	O-H lié /N-H  C-H / OH C-H de CHO  C=O C=O C=C (de la lignine) / C=O / N-H C-H alcane / C-N O-H / NO <sub>2</sub> C-H O-H / C-OH / C-O / C=O (la lignine) C-OH alcool primaire/ C-O / C-N C-H alcène / N-H / C-H aromatique (cellulose) =C-H
<b>GH</b>	3369.7 2923.9 2854.0 1743.7 1711.1 1629.2 1522.3 1440.3 1376.9  1245.5 1154.2 1033.3  606.8	3375.4 2922.3    1648.6  1423.6 1380.8- 1322.4 1249.4  1031.7 938.1 871.1 807.9 607.3	3364.7 2924.3 2854.6 1743.8 1711.1 1649.9 1517.1 1456.9 1380.5  1246.5 1152.6 1067.2  871.1- 806.9  606	O-H lié /N-H C-H / OH C-H de CHO C=O C=O C=O C=C (de la lignine) / C=O / N-H C-H alcane / C-N O-H / NO <sub>2</sub> C-H C-H O-H / C-OH / C-O / C=O (la lignine) C-OH alcool primaire/ C-O / C-N C-O C-H alcène / N-H / C-H aromatique (cellulose) =C-H