

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master



**Spécialité : Chimie physique**

*Présentés par :*

*Aggoune Chayma*

*Bouaicha Hana*

---

---

**VALORISATION DES FEUILLES D'OLIVES POUR  
L'ELIMINATION DU Zn**

---

---

**Sous la Direction de : Dr SELAIMIA Radia**

**Juin 2022**

# Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions, **ALLAH** le tout puissant qui nous a données la force, la volonté, et la capacité pour continuer, ainsi que le courage pour dépasser toutes les difficultés.

On tient à saisir cette occasion pour exprimer nos sincères remerciements et notre profonde reconnaissance à tous ceux et celles qui nous ont accompagnés et qui nous ont tant appris au cours de ce mémoire avec gentillesse et amour.

On tient d'abord à remercier notre encadreur « **Dr Selaimia Radia** », s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, son assistance, son orientation ; son encourageant ; ses précieux conseils, sa gentillesse, sa modestie sa riche expérience aussi l'accueil cordial, qu'elle nous a toujours réservé, On la remercie très Chaleureusement.

Nous tenons aussi à présenter nos humbles remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce modeste travail.

On désire remercier notre chef de département « **HAMEL Abdelouahab** » et l'ensemble des groupes des Laboratoires, de nous avoir accueillie chaleureusement durant tout notre travail.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Monsieur «Pr. **BENHAMZA M<sup>ed</sup> Hocine** » le Directeur du Laboratoire LAIGM pour la caractérisation Infrarouge.

Nos remerciements vont également à :

- ✚ Monsieur **Dr.Drabla Tahar**, et M<sup>elle</sup> **Chiheb Nadia** pour leurs aides
- ✚ Nos derniers remerciements, et ce, vont à tous ceux qui ont contribué de près et de loin pour l'aboutissement de ce travail.



### **Dédicace**

*A ma très chère mère « Djennate »*

*Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. Vous avez guetté mes pas, et m'avez couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*A mon très cher père « Ahmed »*

*Toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers un être très cher. Vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour.*

*A Mon Fils « Chahine »*

*Aucune dédicace, ne peut valoir pour exprimer toute ma tendresse et mon affection vis-à-vis de LUI, mon fils car le fait de savoir qu'il est là me donner davantage le courage et la volonté de mener à bien mes travaux.*

*Puisse le bon DIEU daigne le faire grandir dans la sagesse, la bonne santé et l'intelligence nécessaire.*

*A mon mari « Aymen »*

*Pour l'amour et l'affection qui nous unissent. Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu. Je te dédie ce travail avec mes vœux de réussite, de prospérité et de bonheur.*

*A mes très chères soeurs « Amira , Solef »*

*Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection en souvenirs de notre indéfectible union qui s'est tissée au fil des jours.*

*Puisse dieu vous protéger, garder et renforcer notre fraternité.*

*et leurs enfants « Lina, Ala, Aya, Maria, Nedjmou »*

*A mes très chères frères « Fouad , Mohammed , khayro »*

*Et leurs enfants*

*A ma chère binôme « Chayma »*

*Ma douce sœur qui a eu la patience de me supporter durant ce mémoire, et qui m'a soutenu et encouragé pendant tous les moments difficiles vécus, je t'aime beaucoup ma chère.*

**HANA**



## DédicacE

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

A ma très chère mère « **Meriem** »

Qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi ; je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu m'as porté depuis toujours, merci maman je t'aime beaucoup

A mon très chère père « **Boudjamaa** »

Mon exemple éternel, ma source de joie et de bonheur. Je tiens à honorer l'homme que tu es, grâce à toi papa j'ai appris le sens de la responsabilité, et tu resteras mon héros à travers les choses les plus simples que tu fasses, j'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.

A ma très chère sœur « **Mayssa** »

Qui m'aide et m'encourage beaucoup malgré la difficile période qu'elle a vécue, et je souhaite à Dieu te protéger et donner que le bonheur et le satisfait dans ta vie et dans ton avenir.

A ma très chère amie « **Rahma** »

La lumière de ma vie qu'est toujours une oreille attentive pour moi, et toujours cru en moi et qui m'a soutenu jusqu'au bout, Merci d'être dans ma vie.

A mon chère frère **Mehdi**, merci pour tout ce que tu fais pour moi,  
Sans oublier mon frère **Saber** et ses enfants **Djoude, Rassim**.

A mes précieuses amies **Bouchra, Zahra, Karima** je vous remercie pour votre soutien, vos conseils et vos encouragements, ma vie ne serait aussi magique sans votre présence.

A ma très chère binôme « **Hana** »

Ensemble nous avons pu surmonter pleins d'obstacles, je tiens à te remercier pour toutes ces belles années d'amitié en or qui ont enrichi ma vie.

Et enfin à tous mes amis, enseignants et aux personnes qui m'ont aidé et encouragé tout au long de mon parcours.

*Chayma*



## Table des matières

### Remerciments

### Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste des abréviations et symbole.....	iv
Résumé .....	v
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques .....	3

### Partie Bibliographique

#### Chapitre I : Généralité Sur Les Feuilles D'olivier

I.1. L'olivier.....	4
I.1.1. Généralités.....	4
I.1.2. Description botanique .....	4
I.1.3. Classe botanique.....	5
I.1.4. Répartition géographique des oliviers.....	5
I.1.4.1. Répartition dans le monde.....	5
I.1.4.2. l'olivier en Algérie.....	6
I.1.4.3 Variétés de l'olivier cultivé en Algérie.....	7
I.1.4. 4. L'olivier à Guelma .....	8
I.2. La feuille d'olivier.....	9
I.2.1. Généralité .....	9
I.2.2. Description des feuilles d'olivier.....	9
I.2.3. Composition chimique des feuilles d'oliviers et propriétés .....	10
I.2.4.les technologies appliquées sur les feuilles d'olivier.....	12
Références bibliographiques .....	13-14

#### Chapitre II : les métaux lourds

II.1. Introduction.....	15
II.2. Définition.....	16
II.3.Source d'émission.....	17
II.3.1.Sources d'origine naturelle.....	17
II.3.2. Sources d'origine humaine.....	17
II.4.Effet des Métaux lourds sur la santé et l'environnement.....	17
II.4.1.Effet sur la santé.....	17

## Table des matières

II.4.2. Effet sur l'environnement.....	19
II.5. Transfert des métaux lourds vers les plantes.....	19
a) Transfert par les parties aériennes.....	19
b) Transfert par les racines.....	20
II.6. Toxicité des métaux lourds.....	20
II.6.1. Effets toxiques sur l'homme.....	20
.....	21
II.6.2. Impact des métaux lourds sur la faune et la flore du sol.....	21
II.7. Généralité sur le zinc.....	21
II.7.1. Définition .....	21
.....	22
II.7.2. Carte d'identité du zinc .....	22
.....	22
II.7.3. Principales utilisation.....	23
II.7.4. Effet sur la santé.....	23
II.7.5. Effet sur l'environnement.....	23
II.8. Méthode d'élimination des métaux lourds.....	24
II.8.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	24
II.8.1.1. Electrolyse.....	24
II.8.1.2. Précipitation chimique.....	24
.....	25
II.8.1.3. L'échange d'ions .....	25
.....	25
II.8.1.4. Adsorption.....	26
.....	26
II.8.2 Séparation par membrane.....	26
II.8.3 Procédés biologiques.....	26
II.9 Conclusion.....	26
Références Bibliographique	27-29
<b>Chapitre III : phénomène d'adsorption</b>	
III.1. Introduction.....	30
III.2. Définition de l'adsorption.....	30
III.3. Le principe .....	30
III.4. Type de l'adsorption .....	31
III.4.1. Adsorption physique.....	31

## Table des matières

III.4.2. Adsorption chimique.....	31
III.5. Description du mécanisme d'adsorption .....	32
III.6. Cinétique d'adsorption.....	33
III.7. Isothermes d'adsorption .....	33
III.7.1. Modèle de Langmuir.....	33
III.7.2. Isotherme de Freundlich .....	34
III.7.3 Isotherme de Temkin.....	35
III.7.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich.....	35
III.7.5 Isotherme BET ( Brunauer, Emmett, et Teller).....	35
III.8. Paramètres liés à l'adsorption .....	36
III.8.1. Facteur liés à l'adsorbant .....	36
a-Origin de l'adsorbant .....	36
b-Surface spécifique .....	36
c- Distribution de la taille des pores et des grains.....	36
III.8.2. Facteurs liés à la nature de l'adsorbat .....	36
a- La polarité .....	36
b-La solubilité .....	36
c-Dimension moléculaire .....	36
III.8.3. Facteurs liés aux conditions opératoires.....	36
a-Influence du paramètre pH .....	36
b-Influence de la température .....	37
c-Influence du mélange des métaux lourds dans les solutions .....	37
III.9. Type d'adsorbants .....	37
III.9.1. Adsorbants industriels.....	37
III.9.2. Bioadsorbants à base de feuilles d'arbres.....	37
III.9.2.1. Feuilles brutes (non traitées).....	38
III.9.2.2. Feuilles carbonées (charbon actif).....	38
III.9.2.3 Feuilles traitées.....	38
III.10. Conclusion.....	38
Références Bibliographique .....	39-41
<b>Partie expérimentale</b>	
<b>Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentale</b>	
IV.1.Introduction.....	42

---

**Table des matières**

<b>IV. 2. Réactifs et Matériels utilisés .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.2.1. Réactifs .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.2.2. Matériels de Laboratoire.....</b>	<b>42</b>
<b>IV.3. Matériel Végétale.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.3.1. Préparation de la poudre des feuilles d'olivier.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.3.1.1. Lavage .....</b>	<b>43</b>
<b>IV.3.1.2. Séchage.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.3.1.3. Broyage et Tamisage.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.3.2. Caractérisation du biosorbant par spectroscopie infrarouge (FTIR).....</b>	<b>44</b>
❖ <b>Prétraitements des données spectrales.....</b>	<b>45</b>
❖ <b>Amélioration du signal.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.4. Principe du Dosage par la méthode complexométrique.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.4.1. Préparation des solutions .....</b>	<b>46</b>
❖ <b>Préparation d'EDTA .....</b>	<b>46</b>
❖ <b>Préparation de la solution noir d'ériochrome T (2%) .....</b>	<b>47</b>
❖ <b>Préparation d'une solution tampon PH=10 .....</b>	<b>48</b>
❖ <b>Préparation de la solution mère du zinc .....</b>	<b>48</b>
<b>IV.4.2. Préparation des solutions diluées et la courbe d'étalonnage .....</b>	<b>49</b>
<b>IV.5. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des ions du zinc sur les feuilles d'olivier</b>	<b>50</b>
<b>IV.5.1. Rendement d'extraction .....</b>	<b>51</b>
<b>IV.5.2. Effet du Temps de contact.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.5.3. Effet de la masse des feuilles d'olivier.....</b>	<b>51</b>
<b>IV. 5.4. Effet de la Vitesse d'agitation.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.5.5. Effet de la Température.....</b>	<b>51</b>

## Table des matières

<b>IV.5.6. Effet du volume de la solution du chlorure de zinc.....</b>	51
<b>IV.5.7. Effet du pH.....</b>	52
<b>IV.5.8.Effet de la concentration initiale.....</b>	52
<b>Chapitre V : résultats et discussion</b>	
<b>V.1. Introduction.....</b>	53
<b>V.2. Séchage dans l'étuve .....</b>	53
<b>V.3. Caractérisation du biosorbant par spectroscopie infrarouge (FTIR).....</b>	53
<b>V. 4 .La courbe d'étalonnage.....</b>	54
<b>V.5. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des ions du zinc sur la poudre des feuilles d'olivier</b>	55
<b>V.5.1.Détermination du temps de contact .....</b>	55
<b>V.5.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....</b>	55
<b>V.5.3. Effet de la vitesse d'agitation.....</b>	56
<b>V.5.4.Effet de la température .....</b>	57
<b>v.5.5.Effet du volume.....</b>	58
<b>V.5.6.Effet du pH.....</b>	58
<b>V.5 .7. Effet de la force ionique .....</b>	59
<b>V .6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....</b>	59
<b>V.6.1. Les modèles d'adsorption utilisés.....</b>	60
<b>V.6.1.1. Modèle de Langmuir.....</b>	60
<b>V.6.1.2. Modèle de Freundlich .....</b>	61
<b>V.6.1.3. Isotherme de Temkin.....</b>	61
<b>V.6.1.4. Isotherme De Dubinin- Radushkevich.....</b>	62
<b>V.7. Etude thermodynamique de l'adsorption.....</b>	63
<b>Conclusion Générale .....</b>	65
<b>Annexe</b>	

## Liste des figures

**Chapitre I : Généralités sur les feuilles d'olivier**

<b>Figure I.1</b>	L'olivier cultivé .....	4
<b>Figure I.2</b>	Zones de répartition des oliviers dans la région.....	6
<b>Figure I.3</b>	Répartition de l'oléiculture en Algérie par région.....	6
<b>Figure I.4</b>	Photo des feuilles d'olivier.....	10

**Chapitre II : Les métaux lourds**

<b>Figure II.1</b>	Photo représentatif la forme du zinc.....	23
--------------------	---	----

**Chapitre III : Phénomène d'adsorption**

<b>Figure III.1</b>	Phénomène d'adsorption.....	30
<b>Figure III.2</b>	Schéma de mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....	32

**Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentale**

<b>Figure IV.1</b>	Feuilles d'olivier .....	43
<b>Figure IV.2</b>	Séchage des feuilles d'olivier.....	44
<b>Figure IV.3</b>	Poudre des feuilles d'olivier.....	44
<b>Figure IV.4</b>	Spectromètre FTIR « spectrum one ».....	45
<b>Figure IV.5</b>	Solution mère de $ZnCl_2$ .....	49
<b>Figure IV.6</b>	Solution diluée de $ZnCl_2$ .....	50
<b>Figure IV.7</b>	L'Agitation.....	52
<b>Figure IV.8</b>	Filtration.....	52
<b>Figure IV.9</b>	Le dosage.....	52

**Chapitre V : Résultats et discussion**

<b>Figure V.1</b>	Résultat du séchage de l'adsorbant dans l'étuve .....	53
<b>Figure V.2</b>	Spectre FTIR de la poudre des feuilles d'olivier .....	54
<b>Figure V.3</b>	La courbe d'étalonnage de $Zn^{+2}$ .....	54
<b>Figure V.4</b>	Effet du temps sur le rendement d'adsorption.....	55
<b>Figure V.5</b>	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption.....	56
<b>Figure V.6</b>	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption.....	56
<b>Figure V.7</b>	Effet de la température sur le rendement d'adsorption.....	57
<b>Figure V.8</b>	Effet du volume sur l'adsorption des ions de zinc.....	58
<b>Figure V.9</b>	Effet du pH d'adsorbant sur l'adsorption.....	58
<b>Figure V.10</b>	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions de zinc.....	59
<b>Figure V.11</b>	Linéarisation du modèle de Langmuir appliqué à l'isotherme d'adsorption.....	60

<b>Figure V.12</b>	Linéarisation du modèle de Freundlich appliqué à l'isotherme d'adsorption.....	61
<b>Figure V.13</b>	Linéarisation du modèle de Temkin appliqué à l'isotherme d'adsorption.....	61
<b>Figure V.14</b>	Linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevich appliqué à l'isotherme d'adsorption.	62
<b>Figure V.15</b>	Détermination des grandeurs thermodynamiques pour $Zn^{+2}$ .....	63

Liste des Tableaux

**Chapitre I : Généralités sur les feuilles d'olivier**

<b>Tableau I.1</b>	La classification de l'olivier.....	5
<b>Tableau I.2</b>	les principales variétés de l'olivier cultivé en Algérie.....	7
<b>Tableau I.2</b>	les principales variétés de l'olivier cultivé en Algérie (suite).....	8
<b>Tableau I.3</b>	Composition chimique global des feuilles d'olivier selon plusieurs auteurs.....	11
<b>Tableau I.4</b>	Composition en minéraux des feuilles d'olivier.....	11

**Chapitre II: Les métaux lourds**

<b>Tableau II.1</b>	Classification périodique des éléments.....	16
<b>Tableau II.2</b>	Effets de certains métaux lourds sur la santé.....	18
<b>Tableau II.2</b>	Effets de certains métaux lourds sur la santé (suite).....	19
<b>Tableau II.3</b>	Carte d'identité du zinc.....	22
<b>Tableau II.4</b>	Elimination des métaux lourds par précipitation chimique.....	25
<b>Tableau II.5</b>	Elimination du Zinc par un échangeur d'ion.....	25

**Chapitre III : Phénomène d'adsorption**

<b>Tableau III.1</b>	Comparaison entre des adsorptions physiques et chimiques.....	31
<b>Tableau III.2</b>	Les différentes étapes de l'adsorption.....	32

**Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentales**

<b>Tableau IV.1</b>	Equipements et verrerie utilisés lors de l'expérimentation.....	43
<b>Tableau IV.2</b>	Caractéristique d'EDTA.....	47
<b>Tableau IV.3</b>	Caractéristique de noir d'ériochrome T.....	47
<b>Tableau IV.4</b>	Propriétés physico-chimiques du zinc.....	48

**Chapitre V : Résultats et discussion**

<b>Tableau V .1</b>	Facteurs de corrélations et constantes des isothermes d'adsorption.....	60
<b>Tableau V.2</b>	Paramètres des modèles d'adsorption des ions de zinc sur feuille d'olivier.....	62
<b>Tableau V.3</b>	les paramètres thermodynamique.....	64

## Liste des Abréviations et Symboles

<b>C° :</b>	Degré Celsius
<b>% :</b>	Pour cent
<b>EDTA :</b>	l'éthylène diamine tétra acétique
<b>FTIR :</b>	Infra rouge à Transformée de Fourier
<b>g :</b>	Gramme
<b>g/cm<sup>3</sup> :</b>	gramme/centimètre au cube
<b>HCl :</b>	Acide chlorhydrique
<b>Kcal/mol :</b>	Kilocalorie /mole
<b>K :</b>	Kelvin
<b>MAT :</b>	Matière azotée total
<b>MG :</b>	Matière grasse
<b>ML :</b>	Millilitre
<b>MS :</b>	Matière Sèche
<b>N :</b>	Normalité
<b>NaOH :</b>	Hydroxide sodium
<b>NET :</b>	Noir d'éroichrome T
<b>NH<sub>4</sub>Cl :</b>	Ammonium chloride
<b>OMS :</b>	Organisation mondiale de la santé
<b>pH :</b>	Potentiel d'Hydrogène
<b>ppm :</b>	partie par million
<b>R :</b>	constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)
<b>R<sup>2</sup> :</b>	coefficient corrélation
<b>Tr/min :</b>	Tour /minute.
<b>Zncl<sub>2</sub> :</b>	chlorure du zinc
<b>ΔG° :</b>	L'enthalpie libre standard (kjoule/mole)
<b>ΔH° :</b>	enthalpie standard (Kjoule/mole)
<b>ΔS° :</b>	L'entropie standard (Kjoule/mole.K)

### Résumé

L'objectif de cette étude est d'étudier la possibilité d'appliquer les feuilles d'olivier comme biosorbant dans le domaine d'élimination des métaux lourds.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, la température du milieu, le pH de la solution et la force ionique ont été examinés.

L'étude préliminaire donne des résultats satisfaisants avec un temps de contact 75 minutes et à pH=7 un rendement égale à 87.5% et à température 13°C.

L'équilibre est parfaitement décrit par le modèle de Temkin. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et l'entropie ( $\Delta S^0$ ) ont été également évalués et ils ont montré que le processus d'adsorption était spontanément faisable et La variation de l'enthalpie est négative, ce qui indique l'exothermicité du processus de sorption. La valeur de la variation de l'entropie est négative démontrant une légère augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption du zinc.

Les résultats de la présente étude montrent que les feuilles d'olivier peuvent être avantageusement utilisées comme un biosorbant à faible coût pour l'élimination du zinc à partir des eaux et des effluents industriels.

**Mots clés :** Adsorption, feuilles d'olivier, biosorbant, métaux lourds, zinc.

### Abstract

The objective of this study is to investigate the possibility of applying olive leaves as a adsorbant for the removal of heavy metal.

The effects of operating parameters such as initial solute concentration, sorbent mass, medium temperature, solution pH and ionic strength were examined.

The preliminary study gives satisfactory results with a contact time of 75 minutes and at pH=7 a yield equal to 87.5% and at temperature 13°C.

The equilibrium is perfectly described by the Temkin model. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ), enthalpy ( $\Delta H^0$ ) and entropy ( $\Delta S^0$ ) were also evaluated and they showed that the adsorption process was spontaneously feasible and the enthalpy variation is negative, which indicates the exothermicity of the sorption process. The value of entropy variation is negative demonstrating a slight increase in disorder at the solid-solution interface during zinc sorption.

The results of the present study show that olive leaves can be advantageously used as a low cost adsorbant for the removal of zinc from water and industrial effluents.

**Key words:** Adsorption, olive leaves, adsorbant, heavy metals, zinc.

## المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو التحقيق في إمكانية تطبيق أوراق الزيتون كـمتمز حيوي في مجال إزالة المعادن الثقيلة. تم فحص آثار معلمات التشغيل مثل تركيز المذاب الأولي ، وكتلة المواد الماصة ، ودرجة الحرارة المتوسطة ، ودرجة الحموضة في المحلول ، والقوة الأيونية. تعطي الدراسة الأولية نتائج مرضية مع وقت اتصال يبلغ 75 دقيقة وعند درجة الحموضة = 7 والكفاءة تساوي 87.5%. وعند درجة حرارة 13 درجة مئوية. يتم وصف التوازن بشكل مثالي من خلال نموذج تيمكين. كما تم تقييم المعلمات الديناميكية الحرارية مثل طاقة جيبس الحرة وأظهرت أن عملية الامتزاز كانت ممكنة تلقائياً ، وأن التباين في  $(\Delta S^0)$  والإنتروبيا  $(\Delta H^0)$  والمحتوى الحراري  $(\Delta G^0)$  المحتوى الحراري سلبى ، مما يشير إلى طارد الحرارة لعملية الامتزاز . قيمة التباين في الإنتروبيا ولسلبية مما يدل على زيادة طفيفة في الاضطراب في واجهة المحلول الصلب أثناء امتزاز الزنك. وتبين نتائج هذه الدراسة أن أوراق الزيتون يمكن استخدامها بشكل مفيد كـمتمز حيوي منخفض التكلفة لإزالة الزنك من المياه والنفايات السائلة الصناعية.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، أوراق الزيتون، المعادن الثقيلة الماصة بيولوجيا، الزنك.

## *Introduction Générale*

### *Introduction générale*

Pour satisfaire aux normes de potabilité des eaux, il va falloir éliminer les polluants toxiques, azotés et phosphorés, organiques.... Parmi ces polluants on trouve les métaux lourds qui sont des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Le zinc est présent de façon naturelle dans l'air, l'eau et le sol sous forme de minerais de sulfures, de carbonates ou de silicate. Son origine anthropique est due à des effluents industriels, agricoles ou domestiques. Il est un élément essentiel pour tous les organismes vivants. Des protéines et enzymes renfermant du zinc participent à tous les aspects du métabolisme [1] mais quand la dose du zinc dans le corps humain dépasse la norme, il cause des effets indésirables sur la santé comme le vertige, une difficulté à marcher et à écrire, une fièvre et à long terme causera des maladies chroniques [2,3].

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer la floculation, les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétale avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. Parmi ces matériaux, les feuilles d'olivier qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

Les feuilles d'olivier sont engendrées en grande quantité par l'industrie oléicole. Durant la récolte, des feuilles pourront être cueillies avec les olives. Ces sous produits sont écartés des olives dans les oliveraies mais aussi dans les huileries. Ils sont estimés à 10% de la masse globale des olives récoltées [4].

L'objectif de notre travail est d'éliminer le zinc par adsorption sur un support obtenu à partir des sous produits naturels à savoir les feuilles d'olivier. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant. A partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier l'élimination du zinc par adsorption en solution synthétique  $ZnCl_2$ .

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui aborde des généralités sur les feuilles d'olivier dans leur contexte historique, aspect botanique, Variétés de l'olivier cultivé en Algérie et une description des feuilles d'olivier.

Le deuxième chapitre donne des généralités sur les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement et leurs méthodes d'élimination et en particulier le zinc.

Le troisième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique.

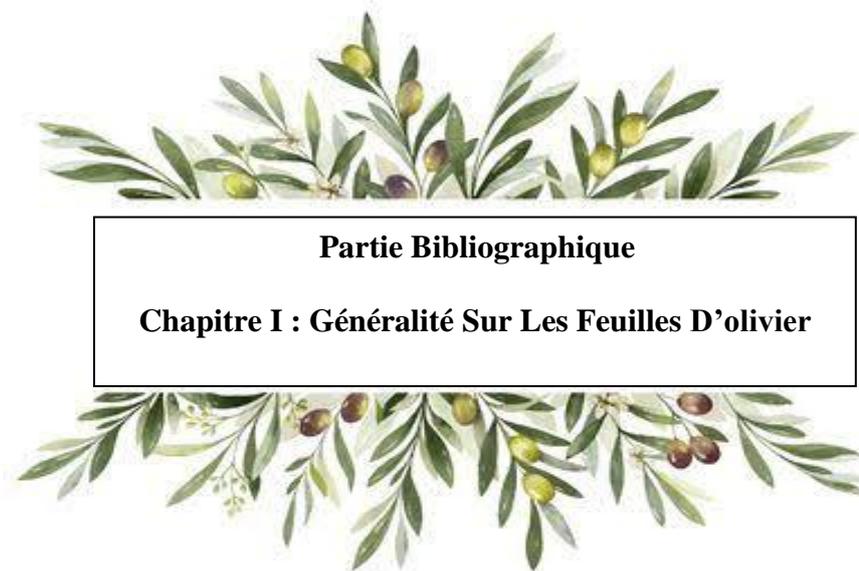
Le quatrième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude et les différents paramètres influant sur l'adsorption et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène ainsi une l'étude thermodynamique de l'adsorption.

Le cinquième chapitre est consacré à la discussion des résultats de l'étude des paramètres opératoires de l'adsorption du zinc sur le biosorbant, la modélisation des isothermes d'adsorption et l'étude thermodynamique.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

## Références bibliographiques

- [1] IZA. (1997). Le zinc dans l'environnement 2ème édition. Document publié par l'Association Internationale du Zinc, p1-18.
- [2] Murphy J.V. (1970). Intoxication following ingestion of elemental zinc. J Am Med Assoc, 212, 12, 2119-2120
- [3] Barceloux D.G. (1999). Zinc clinical toxicology. Review. PMID: 10382562 [PubMed-indexed for MEDLINE], N° 37, p 92-279.
- [4] Fathia AOUIDI (2012). Etude de valorisation de feuilles d'olivier oleaEuropaea dans l'industrie Agro-Alimentaire.



**Partie Bibliographique**

**Chapitre I : Généralité Sur Les Feuilles D'olivier**

## I.1. L'olivier

### I.1.1. Généralités

L'olivier, est un Arbre noble et millénaire, dont les fruits possèdent des vertus diététiques et thérapeutiques indéniables.

Elle est parmi les plus vieux arbres cultivés dans le monde a une origine très ancienne, sa culture remonte a la plus haute antiquité ; est l'un des arbres les plus caractéristiques de la région méditerranéenne; il a une grande importance nutritionnelle, sociale, culturelle et économique sur les populations de cette région où il est largement distribué [1].

Sa durée de vie est très longue, Il peut vivre jusqu'à 1000 ans. Il est parfaitement adapté au climat méditerranéen, En effet, la plupart de la superficie mondiale dédiée à cette culture se trouve, justement, dans le Bassin méditerranéen que se concentrent 95 % de la production et 85 % de la consommation mondiale [2].

### I.1.2. Description botanique

L'olivier est un arbre typiquement méditerranéen, originaire d'un climat subtropical sec, il s'adapte dans des conditions d'environnements extrêmes comme la chaleur et la sécheresse.

C'est un arbre qui pousse bien dans un sol aéré, néanmoins, il est capable de s'adapter à plusieurs types de sols (figure I.1). La distribution du système racinaire est en fonction du type de sol. Dans les sols aérés, les racines peuvent atteindre 6 à 7 mètres ou plus. Pour des sols moins aérés, l'olivier adapte le système racinaire latéral est plus développé. Dans un sol lourd et non aéré, en développant un réseau de racines superficielles [3].



**Figure I.1.** L'olivier cultivé

### I.1.3. Classe botanique

L'olivier est un arbre de la famille des oléacées et typiquement méditerranéen, se cultive pour son fruit, l'olive, qui donne une huile recherchée « l'huile d'olive », c'est un composant essentiel du régime méditerranéen et aussi les olives de table, sont des éléments importants de la diète méditerranéenne et sont consommées en grande quantité dans le monde entier.

En botanique, il existe plusieurs classifications. la plus utilisée est la classification des Angiospemes de Cronquist (1981), basée sur des critères anatomiques, morphologiques et chimique. La classification botanique de l'arbre de l'olivier selon la région (Tableau I. 1) est représentée comme suit [4].

**Tableau I. 1.** La classification de l'olivier

Région	Plante
Sous-règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous –classe	Astérides
Ordre	Scrophulariales
Famille	Oleacées
Genre	<i>Olea</i>
Espèce	<i>Olea europea</i>

Cette espèce comprend deux sous-espèces :

-l'olivier cultivé ou *Olea sativa* : arbre à rameaux cylindriques, avec de grandes variations dans le feuillage et la taille des fruits suivant les variétés.

-l'olivier sauvage ou *Olea silvestris* (ou *Olea Oleaster* appelé Oléastre), arbrisseau à rameaux quadrangulaires et épineux, à petites feuilles courtes et petits fruits [5].

### I.1.4. Répartition géographique des oliviers

#### I.1.4.1. Répartition dans le monde

D'après Mahbouli (1974), la répartition mondiale de l'Olivier est en (figure I. 2):

- Europe Méditerranéenne: 71 % des arbres sur 60 % des surfaces;
- Proche Orient: 13 % des arbres sur 11 % des surfaces;
- Afrique du nord: 13 % des arbres sur 23 % des surfaces;

- Amérique latine et les U.S.A : 3 % des arbres sur 2 % des surfaces.

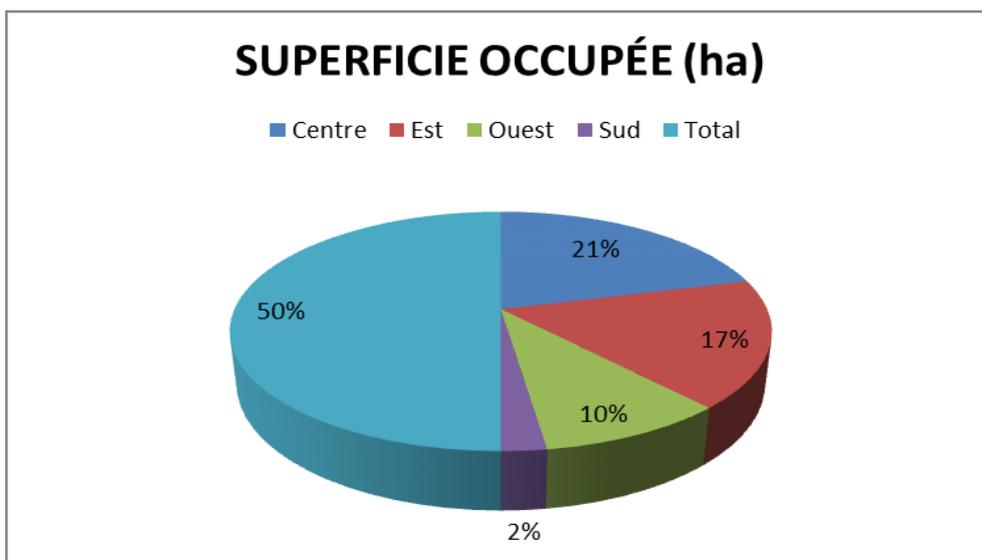
Des 800 millions d'arbres d'Olivier, 26,6 % sont cultivés en Espagne, 24,2 % en Italie, 12,3% en Grèce, 9,3 % en Turquie, 6,8 % en Tunisie et seulement 2 % en Algérie [6].



**Figure I.2.** Zones de répartition des oliviers dans la région méditerranéenne [7].

#### I.1.4.2. L'olivier en Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est plus propice à la culture de l'olivier. Le patrimoine oléicole Algérien est estimé à 32 millions d'oliviers, ce qui représente 4,26% du patrimoine mondial. Cette filière se concentre dans certaines wilayas comme Bejaia, Tizi-Ouzou et Bouira qui a produit à elle seules en 2008 ,179180 hectolitres d'huile sur une superficie de 108893 ha, soit 51% de la production nationale et environ 44% du verger national oléicole (figure I .3). Ces trois wilayas sont spécialisées beaucoup plus sur la production d'huile [8]. .



**Figure I.3.** Répartition de l'oléiculture en Algérie par régions (MADR – DSASI, 2014)

### I.1.4.3 Variétés de l'olivier cultivé en Algérie

Les variétés de l'olive à huile sont Chemlal, Limli et Bouchouk et l'olive de table est Sigoise, Adjerazou Azeradj. D'autres variétés sont introduites comme la variété Espagnoles Corncabra et la variété Française Verbal [9], [10].

La description des principales variétés d'olives cultivées en Algérie sont cités dans le tableau I.2

**Tableau I.2:** les principales variétés de l'olivier cultivé en Algérie [11].

Variétés	Variétés de Kabylie	Variétés du l'Est	Variétés du l'Ouest
<b>Description</b>	<b>Chemlel</b> : origine de Centre Algérien Kabylie, elle constitué 35% de l'olivier Algérienne et c'est l'une des plus estimé pour la fabrication de l'huile, nous pensons qu'elles se rapprochent plutôt d'olivier de l'Hérault. Les fruits est faible, le pourcentage d'huile 18 à22%. Les feuilles sont légèrement allongé-droite.	<b>Rougette</b> : origine de Est du pays (Guelma, Mitidja). Variété connu pour son huile douce avec des olives de table rouge. Cette variété est caractérisée par fruit de bonne fermeté de couleur rouge-violet et de bonne adaptation aux sols pauvre vigoureux. Les feuilles très allongé- droite	<b>Sigoise:</b> origine d'Afrique du Nord : Ouest du pays (Oran, Tlemcen) c'est une variété auto fertile. Cette variété représente 20 % des oliviers algériens. Très riche en huile, Les fruits sont moyens (3 à 3,5 g), ovoïdes. Rendement en huile 18 à 20 %, mais sert aussi d'olives de table. Ces feuilles sont allongées modérément – droite.

**Tableau I.2** : principales variétés de l'olivier cultivé en Algérie [11]. (Suite)

<b>Description</b>	<p><b>Limli</b> : donne un fruit, de 2 grammes, pour la fabrication de l'huile.</p>	<p><b>Blanquette</b> : Tardive, tenant bien sur l'arbre, moins attaquée que les autres par les oiseaux, elle est le complément de la précédente pour l'huilerie.</p>	
	<p><b>Azeradj ou Adjeraz</b> : Cette olive pèse environ 5 grammes. Elle est très estimée pour la conserve en vert, mais moins recommandable pour l'huilerie .<b>Aberkane</b> : est une autre olive de conserve qui s'emploie à pleine maturité dans la région de Seddouk</p>		

#### I.1.4. 4. L'olivier à Guelma

La wilaya de Guelma possède un potentiel oléicole de 9 000 hectares sur les 10 000 ha projetés par le programme quinquennal 2010-2014, car les pouvoirs publics accordent un intérêt particulier à la promotion de cette filière qui enregistre une notable augmentation de la production grâce à l'extension des surfaces de plantations et à la modernisation des moyens d'exploitation.

Elle est réputée pour la qualité de son huile d'olive et elle recèle des variétés locales d'olives : blanquette, chemlel et rougettes. Selon les services de la DSA, en 2013, la

production avait atteint 144 200 quintaux d'olives et 21 095 hectolitres d'huile d'olive. La cueillette des olives bat son plein au niveau des communes de Bouati-Mahmoud, Roknia, Boumahra-Ahmed, Hammam N'Baïls, Bouchegouf, Khézaras, Aïn-Hassaïnia [12].

## **I.2. La feuille d'olivier**

### **I.2.1. Généralité**

Les feuilles d'olivier sont l'un des sous-produits de l'industrie oléicole qui peut atteindre 10% du poids total d'olives transformées. Elles ont toujours été utilisées pour l'alimentation animale mais elles peuvent être utilisées pour d'autres applications telles que cosmétiques, industries thérapeutiques et alimentaires. Dans l'Antiquité, les feuilles ont été utilisées pour combattre toutes sortes d'infections et désinfecter les blessures cutanées. En effet, des études récentes montrent que des feuilles d'olivier pourraient être utilisées en tant que source naturelle de composés bioactifs, en particulier, des composés phénoliques qui présentent plusieurs d'activités biologiques (antibactérienne, antioxydant, antivirale) et thérapeutique.

Cependant, depuis quelques années, des extraits de feuille d'olivier sont apparus sur le marché. Certains fabricants en vantent les vertus pour le système immunitaire et contre les infections virales, bactériennes et fongiques [13].

Sont opposées, simples et de 3 à 8 cm de longueur. Elles ont une forme oblongue à ovale lancéolée et une extrémité pointue. Leur limbe est entier, légèrement enroulé, raide, coriace et vert cendré à la face supérieure. La face inférieure a un aspect argenté et soyeux par l'abondance de poils tecteurs et présente d'une nervure médiane saillante [14].

### **I.2.2. Description des feuilles d'olivier**

Les feuilles d'olives sont de forme ovale allongée, persistantes. Elles sont portées par un court pétiole rétréci à la base et mucorinées à l'apex. Ses bords sont réfléchis de longueur. De 4-10 cm et de 1-3cm de largeur. La face inférieure est pubescente de long des nervures de couleur argentée et la face supérieure vert foncé luisant et lisse [15]. Inodore, amère et acerbe, elles vivent en moyenne trois ans puis jaunissent et tombent. Principalement en été. Le produit des feuilles d'olivier est estimé de 25 kilogrammes par olivier [16].



**Figure I.4.** Photo des feuilles d'olivier.

### **I.2.3. Composition chimique des feuilles d'oliviers et propriétés**

La composition chimique des feuilles et brindilles varie en fonction de nombreux facteurs (variété, conditions climatiques, époque de prélèvement, proportion de bois, âge des plantations, etc..). Généralement, la matière sèche (MS) des feuilles vertes se situe autour de 50 à 58%, celle des feuilles sèches autour de 90%. La teneur en matières azotées totales (MAT) des feuilles varie de 9 à 13%, alors que les rameaux ne dépassent guère 5 à 6%. La solubilité de l'azote est faible, elle se situe entre 8 et 14%, selon la proportion de bois. La teneur en matières grasses (MG) est supérieure à celle des fourrages et oscille autour de 5 à 7%, mais celle des constituants pariétaux et en particulier de la lignine est constamment élevée (18 à 20%) [17].

La feuille d'olivier est riche en triterpènes, flavonoïdes, sécoiridoïdes dont l'oleuropéside et en phénols (Tableau I.3). Elle exerce des activités antioxydantes, hypotensives, spasmolytiques, hypoglycémiantes, hypocholestérolémiantes et antiseptiques, outre les propriétés diurétiques pour lesquelles elle est utilisée sous forme de spécialité phytothérapeutique [12].

**Tableau I.3.** Composition chimique global des feuilles d'olivier (exprimé en g par 100 g) selon plusieurs auteurs.

Composi tion	Boudhri oua et al., 2009	Erbay et Icier, 2009	Martin- Garcia et al., 2006	Garcia- Gomez et al., 2003	Fegeros et al., 1995
Eau	46,2- 49,7 a	49,8 a	41,4 a	Nd	44,0 a
Protéines	5,0-7,6 a	5,4 a	7,0 b	Nd	Nd
Lipides	1,0-1,3 a	6,5 a	3,2 b	6,2 b	Nd
Minéraux	2,8-4,4 a	3,6 a	16,2 b	26,6 b	9,2 b
Carbohy drates	37,1- 42,5 a	27,5 a	Nd	Nd	Nd
Fibres brutes	Nd	7,0 a	Nd	Nd	18,0 b
Cellulose	Nd	Nd	Nd	19,3 b	11,4 b
Hémicell ulose	Nd	Nd	Nd	25,4 b	13,3 b
Lignin	Nd	Nd	Nd	30,4 b	14,2 b
Polyphén ols totaux	1,3-2,3 b	Nd	2,5 b	Nd	Nd
Tannins solubles	Nd	Nd	Nd	Nd	0,3 b
Tannins condensés	Nd	Nd	0,8 b	Nd	1,0 b

**A** : correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse fraîche des feuilles d'olivier.

**b** : correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse sèche des feuilles d'olivier.

**Nd** : valeur non déterminée

Le tableau I.4 présente la Composition en minéraux des feuilles d'olivier.

**Tableau I.4.** Composition en minéraux des feuilles d'olivier (exprimé en g par Kg de matière sèche) [18]

Minéraux	Concentration
Calcium (Ca)	12 ,7
Phosphore (P)	2,1
Magnésium (Mg)	1 ,9
Potassium (K)	6,3
Fer (F)	273,0
Cuiver (Cu)	10 ,7
Zinc (Zn)	21,3
Manganèse (Mn)	50 ,0

### I.2.4 Les technologies appliquées sur les feuilles d'olivier

Dans la littérature, on rencontre de multiples voies de valorisation des feuilles d'olivier pour un développement durable du secteur oléicole. Dans ces voies de valorisation, différentes technologies peuvent être appliquées sur les feuilles d'olivier. Les procédés de traitement appliqués sur les feuilles d'olivier peuvent être classés selon trois catégories, et peuvent être utilisés seuls ou combinés. Il s'agit :

- des procédés physiques,
- des procédés chimiques,
- des procédés biologiques.

Les procédés physiques appliqués sur les feuilles d'olivier sont représentés principalement par le séchage, dont l'objectif est la déshydratation pour la conservation. Le blanchiment et la pulvérisation ont été aussi appliqués sur les feuilles d'olivier. Dans la littérature, on rencontre un procédé d'adsorption qui vise la purification des composés d'intérêt à partir d'extrait des feuilles d'olivier.

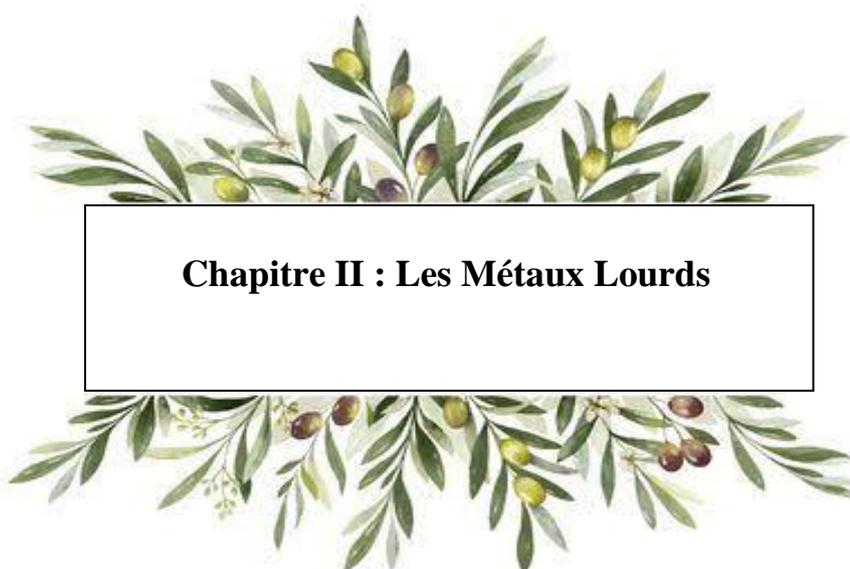
Les procédés chimiques renferment essentiellement les procédés d'extraction des composés d'intérêt, tel que : l'oleuropéine, le tocophérol, le mannitol, les flavonoïdes, les composés phénoliques, à partir des feuilles d'olivier. Outre, des traitements acide ou alcaline des feuilles ou de leurs extraits ont été trouvés dans la littérature. Le procédé d'encapsulation a été aussi appliqué sur l'extrait des feuilles d'olivier.

Les procédés biologiques concernent les traitements des feuilles d'olivier par des enzymes et /ou microorganismes endogènes et/ou exogènes. La  $\beta$ -glucosidase, d'origine microbienne, a été utilisé pour hydrolyse enzymatique d'extrait des feuilles d'olivier, dans un objectif de production d'hydroxytyrosol par bioconversion de l'oleuropéine. L'oxydation des polyphénols par polyphénol oxidase endogène des feuilles d'olivier s'est observée lors de séchage à la lumière de soleil. Les traitements microbiens appliqués sur les feuilles d'olivier font intervenir la flore endogène (cas de l'ensilage, compostage) ou une flore exogène inoculée (levures, champignons et bactéries lactiques) [19].

## Références bibliographique

- [1] Liphshitz N., Gophna R., Hartman M., Biger G. (1991). The beginning of olive (*Olea europaea*) cultivation in the old world: a reassessment. *J. Arch. Sci.* 18, 441-453.
- [2] Claridge M.F., Walton M., (1992). The European olive and its pests management strategies BCPC., 52, 3-12.
- [3] Boulkroune, (2017). L'oléiculture en petite Kabylie: améliorer la qualité du produit participe au développement durable de la filière. Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat Université Ferhat Abbas Sétif 1, p 186.
- [4] Cronquist, A., (1981). An integrated system of classification of flowering plants. Columbia University Press.
- [5] Georges J. Aillaud., (1985) L'olivier et l'huile d'olive, le point de vue des botanistes Institut de recherches et d'études sur le monde arabe et musulman.
- [6] Maillard P., (1975): L'olivier. Comité technique de l'olivier section spécialisée de l'INVFLEC. Paris, p 137.
- [7] H. Rebour, Chef du Service de l'Arboriculture. Situation actuelle de l'oléiculture en Algérie (1948).
- [8] Lazzeri Y. (2009) .Les défis de la mondialisation pour l'oléiculture méditerranéenne, L'olivier en Méditerranée. In Conférence Centre Culturel Français de Tlemcen-Algérie.124.
- [9] Iguergaziz N.,( 2012) -Essai d'élaboration d'un alimente sous forme de comprimés d'olivier.
- [10] Loussert R. Et Brousse C., (1978)–L'olivier, Techniques culturales et productions méditerranéennes, Edit, C.P, Maisonneuve et Larousse, Paris, p 437
- [11] H. Rebour, Chef du Service de l'Arboriculture. Situation actuelle de l'oléiculture en Algérie 1948.
- [12] Boureghda W., (2017). Identification des prédateurs généralistes (carabidés et araignées) dans un verger d'olivier situé dans la région de Guelma. Mémoire de Master. Guelma.P 86
- [13] Bouaziz, M., Sayadi, S (2003). High yield extraction of oleuropein from chemlali olives and leaves.

- [14] Eberhard T., Robert A., Annelise L. (2005). Plantes aromatiques (épices, aromates, condiments et huiles essentielles). Edition Tec et Toc. PP : 355- 356
- [15] Bruneton J 2009 pharmacognosie phytochimie .plantes médicinales. 4 eme édition.  
PP 717-719
- [16] Boudhrioua ,N Bhloul ,N ,ben slimen ,I kechaou ,N ,2009,comparaiton on the total phenol content and the color of fresh and infrared dried olive leaves industrial corps bioproducts processing vol .86 PP .176-184.
- [17] Civantos L, Valorisation des sous-produits de l'olivier, Réunion du comité technique (FAO) 1983, 143-145.
- [18] Fegeros, K., Zervas, G., Apsokardos, F., Vastardis, J., Apostolaki, E. (1995). Nutritive evaluation of ammonia treated olive tree leaves for lactating sheep. Small Ruminant Research, 17, 9-15.
- [19] Fathia Aouidi (2012), Etude de valorisation de feuilles d'olivier olea Europaea dans l'industrie Agro-Alimentaire.



## **Chapitre II : Les Métaux Lourds**

## II.1. Introduction

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, L'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles.

Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc.

Les métaux lourds ont un fort caractère bio accumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme [1].

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité). En effet, à coté des formes minérales les plus simples (exemple :  $Pb^{2+}$ ), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes : (le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélate (exemple zinc -EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soit la transformation qu'elles subissent lors de leur cheminement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [2].

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant [3] :



Dans ce chapitre nous exposerons successivement, la signification du terme «métaux lourds», les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur l'homme. Ensuite nous donnerons quelques généralités sur les métaux lourds; notamment le métal cible de notre étude i.e. le zinc. Ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.

## II.2. Définition

On appelle « métal lourd » tout métal de densité supérieure à  $5000 \text{ kg/m}^3$ , de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et /ou pour l'homme [4].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- ✓ Tout métal ayant une densité supérieure à 5 [5],
- ✓ Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z = 11$ ),
- ✓ Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau II.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

**Tableau II.1:** Classification périodique des éléments [6].

Bloc s		Bloc d										Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

### II.3. Source d'émission

Chaque année, une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination à plusieurs origines:

#### II.3. 1. Sources d'origine naturelle

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches, aux infiltrations, ainsi qu'à la biolixiviation [7].

#### II.3. 2. Sources d'origine humaine

Les principales origines des métaux lourds sont les secteurs industriels. Ils sont nombreux et variés. Celles-ci rejettent en effet des eaux usées inévitablement chargées en métaux tels que: Le cadmium, le chrome, le cuivre, le zinc, le plomb, etc. Elles sont ce pendant loin d'être les seules concernées et d'ailleurs différents secteurs de l'industrie chimique occupent une place de choix dans cette problématique des rejets métallifères avec par exemple, l'utilisation de catalyseurs métalliques est des procédés d'électrolyse pour la préparation du chlore et de la soude [8].

### II.4. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

#### II.4.1. Effet sur la santé [9 ,10]

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres.

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- ✓ irritabilité
- ✓ peur
- ✓ nervosité
- ✓ inquiétude
- ✓ instabilité émotionnelle
- ✓ perte de confiance
- ✓ timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- ✓ indécision
- ✓ perte de la mémoire immédiate

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction

fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement. Le tableau II.2 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé [10]

**Tableau II.2 :** Effets de certains métaux lourds sur la santé [10].

Métaux	Effet sur la santé
Cadmium	-Potentiel toxique élevé ; -Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes
Chrome	-Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ; -Trouble dermatologiques, anémie ; -Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr VI cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme)
Cuivre	-Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; -Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	-Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; Cerveau et rein touchés ; -Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; -Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus

**Tableau II.2** : Effets de certains métaux lourds sur la santé [10] (suite).

Nickel	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ;</li> <li>– Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon</li> </ul>
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Entraîne l'anémie forte dose ;</li> <li>– Perturbe le système nerveux et les reins ;</li> <li>– Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)</li> </ul>
Vanadium	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches</li> </ul>
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; Mais, le chromate de zinc est cancérigène</li> </ul>

#### II.4.2. Effet sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [11].

#### II.5. Transfert des métaux lourds vers les plantes

Les plantes sont exposées de deux façons aux éléments-traces : par les parties aériennes et par les racines.

##### a) Transfert par les parties aériennes

Les éléments-traces sous forme de poussière ou de gaz peuvent entrer directement par les stomates des feuilles. Une partie des retombées atmosphériques, solubilisée par l'eau de pluie ou d'irrigation, peut traverser la cuticule des feuilles et des fruits. Constituée d'un réseau imprégné de cires, la cuticule recouvre les organes aériens des plantes et n'existe pas sur les racines [12].

Elle fonctionne comme un faible échangeur de cations. Un gradient de la plus basse à la plus forte densité de charge se met en place à partir de la surface externe vers les parois des cellules, la pénétration des ions à travers la cuticule s'en trouvant favorisée le long de ce gradient [13]

### **b) Transfert par les racines**

Le transfert se fait :

- Par cheminement direct : de la phase solide vers la plante. Ce chemin serait négligeable (moins de 5% des transferts).
- Par cheminement indirect, les métaux transitant par la phase liquide. Dans ce dernier cas, le flux de masse et la diffusion constitueraient les deux mécanismes explicatifs de leur déplacement vers la plante.

Le flux de masse est un mouvement engendré par le courant hydrique passant de l'extérieur à l'intérieur du végétal entraînant avec lui des ions qu'il contient. La diffusion est un déplacement d'ions des sites à forte concentration vers les sites à concentration plus faible [14].

On note que l'absorption des métaux lourds par les plantes dépend du type de sol, du PH, de l'humidité, de la température, du type de plantes et de la concentration d'un élément dans la solution du sol.

## **II.6. Toxicité des métaux lourds**

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux. Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre ; il est alors bio disponible.

Par "spéciation" d'un métal, on entend sa répartition parmi différentes formes physiques ou chimiques. La "spéciation physique" d'un métal fait appel à sa distribution entre des formes particulières (>200 nm), colloïdales (10-200 nm) ou dissoutes (<10 nm), alors que la "spéciation chimique" d'un élément métallique se réfère surtout à son implication dans la formation de divers complexes de coordination [15].

### **II.6.1. Effets toxiques sur l'homme**

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) par la contamination des chaînes alimentaires, bioaccumulation (accumulation de métaux lourds dans les plantes et les animaux ces derniers étant incapable de les éliminer) et contamination de l'eau, ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires).

### **II.6.2. Impact des métaux lourds sur la faune et la flore du sol**

Une concentration excessive de métaux lourds dans le sol peut se traduire par des modifications quantitatives et qualitatives de la flore (bactéries, champignons et algues...etc.) et la faune du sol (vers de terre, fourmis, coléoptères, termites, araignées, nématodes, mollusques, protozoaires....etc.). Dans les cas extrêmes, des fonctions biologiques du sol peuvent être altérées et des effets phytotoxiques peuvent être observés, avec des conséquences sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques.

Au plan quantitatif, les effets toxiques d'une concentration excessive d'éléments traces se manifestent par une chute plus au moins importante de l'abondance des microorganismes ou du niveau de la biomasse microbienne, et une altération de la structure de cette communauté.

A l'origine de ces manifestations toxiques, se trouve principalement l'inactivation d'enzymes par fixation irréversible d'éléments traces sur des protéines à activité enzymatique. Au plan qualitatif, les modifications de la faune et la flore du sol sous l'influence des éléments traces résultent principalement de la sensibilité différentielle des différents genres et espèces. Au de là d'un certain seuil, seuls les microorganismes les plus résistants peuvent survivre, d'où une diminution de la diversité [16].

## **II.7. Généralité sur le zinc**

### **II.7.1. Définition**

Le mot zinc vient de l'allemand "zinke" qui signifie pointe en français. Même s'il ne représente que 0,012% de la croûte terrestre, il est présent dans l'eau, le sol et l'air ; de plus il est une composante essentielle et indispensable du corps humain.

Le zinc est une métalloprotéine, cofacteur pour les protéines à l'ADN « protéines en zinc » et pour les plus de métallo enzymes dans la synthèse de l'ADN. Ces caractères anti apostoliques sont indiscutables [17].

Les oligo-éléments, dont fait partie le zinc, sont une classe d'éléments nécessaires à la vie d'un organisme, mais en quantités très faibles. Ils présentent également un caractère toxique pour l'organisme lorsqu'ils sont présents à des taux trop élevés. Un oligo-élément est dit essentiel lorsque son absence, tout comme son apport excessif, provoquent des anomalies structurelles et physiologiques pouvant mener à la mort [18].

### II.7.2. Carte d'identité du zinc

Le tableau II.3 présente la fiche d'identité du zinc.

**Tableau II.3:** Carte d'identité du zinc

Symbole	Zn
Couleur	Blanc et légèrement bleuâtre et brillant
Date de la découverte	18ème siècle, plus précisément en 1746 par le chimiste allemand Andreas Marggraf
Propriétés	Comme tous les métaux, il est conducteur de la chaleur et de l'électricité.
Comportement à l'air	Il est peu altérable de façon générale mais exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable, parfois appelée rouille blanche.
Densité	7,14 c'est-à-dire que sa masse volumique est égale à 7,14 g/cm <sup>3</sup> .
Température de fusion	419°C
Prix au kilogramme (septembre 2008)	Environ 1,40 € le kilogramme
Nom du minerai	On le trouve dans la nature sous deux formes : -A l'état de sulfure dans la blende (sulfure de zinc) -A l'état de carbonate dans la calamine (carbonate de zinc).
Régions du monde où on le trouve principalement	Chine, Australie, Pérou, Canada et Etats-Unis.
Production mondiale annuelle en tonne	10 millions de tonnes

### II.7.3. Principales utilisation

4ème métal le plus utilisé au monde (figure II.1). Il est utilisé principalement pour :

- La galvanisation (c'est le fait de tremper un objet généralement en fer dans un bain de zinc pour empêcher l'objet de rouiller).
- Il entre dans la composition de nombreux alliages, utilisés dans les équipements automobiles (pneumatiques), dans les bâtiments (sous forme de larges plaques pour recouvrir les toitures ou pour les gouttières).



**Figure II.1** : photo représentatif la forme du zinc (Sources Wikipédia)

#### **II.7.4. Effet sur la santé**

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances [19].

#### **II.7.5. Effet sur l'environnement**

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basique ment signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines [20].

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

## II.8. Méthode d'élimination des métaux lourds

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques.

### II.8.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [21].

#### II.8.1.1. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre).

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [21].

#### II.8.1.2. Précipitation chimique

La Précipitation chimique est le procédé le plus utilisé dans l'industrie [22], car il est efficace, relativement simple et peu couteux à exploiter. Dans la précipitation chimique, les produits chimique régissent avec des ions de métaux lourds pour former des précipités insolubles. La formation d'un précipité peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration, l'eau traitée est décantée et déchargée ou réutilisés (tableau II.4).La précipitation chimique classique comprenne la précipitation d'hydroxyde et la précipitation dz sulfure [23].

**Tableau II.4** : Elimination des métaux lourds par précipitation chimique [23].

Espèces	Concentration initial du métal	Précipitation	pH optimal	Taux d'élimination (%)	Référence
$Zn^{+2}$	32 mg /l	CaO	9-10	99-99,3	[24]
$Zn^{+2}, Cr^{+3}, Cu^{+2}, Pb^{+2}$	100 mg/l	CaO	7-11	99,37-99,3	[25]
$Zn^{+2}, Cr^{+3}, Pb^{+2}$	0,0018, 1,34 2,3 mg/l	H <sub>2</sub> S	3	100-94-92	[26]

### II.8.1.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions a été largement utilisé pour éliminer les métaux lourds en raison de ses nombreux avantages, tels que la haute capacité de la cinétique de traitement, la rapidité et l'augmentation de l'efficacité de rétention des métaux. La résine [27] échangeuse d'ions, soit naturelle ou résine synthétique solide, possède la capacité spécifique d'échanger ses cations avec les métaux dans les eaux usées (tableau II.5). Parmi les matériaux les plus utilisés dans le procédé d'échange d'ions, les résines synthétiques ; sont couramment préférées car elles sont efficaces pour éliminer pratiquement les métaux lourds de la solution [28].

**Tableau II.5**: Elimination du Zinc par un échangeur d'ion [28].

Métal	Echangeur d'ion	Dose (g /)	Concentration initiale du métal (g/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Nature	Taux d'élimination (%)
$Zn^{+2}$	Clinoptilolite	10	100	3,47	Acidité faible	90

### II.8.1.4. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [29].

### II.8.2 Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours des ces dernières années, on peut citer les procédés à membranes. Ces derniers ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel.

Ainsi l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration ont été appliqués

à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux. En plus le procédé

de complexation des cations par un polymère hydrosoluble a fait l'objet de nombreuses recherches sur des effluents contenant  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  [30]. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ce procédé en dépollution des eaux industrielles, mais l'utilisation de ce procédé en dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les cations présents [31].

### II.8.3 Procédés biologiques

L'épuration biologique des eaux consiste à la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. L'efficacité de la décomposition de ces polluants est influencée par le rapport de la charge organique, de la charge des microorganismes, sa température et la concentration d'oxygène dans le système. Sur la base des besoins en oxygène, les méthodes biologiques peuvent être classées en méthodes : aérobie (en présence d'oxygène), anaérobie (sans oxygène) ou combiné aérobie-anaérobie [32].

## II.9 Conclusion

Les métaux lourds sont présents dans la nature sous forme de traces, leur présence ne constituent pas en elle même un danger pour l'humanité et l'environnement, c'est plutôt les phénomènes naturels (érosion, éruption volcanique, pluie...) et les activités humaines, qui provoquent leurs diffusions dans l'environnement en quantités importantes.

En fonction de plusieurs paramètres et facteurs, les métaux lourds subissent un grand nombre de transformations qui sont à l'origine de leur mobilité dans le sol, l'eau et l'air.

En raison de la toxicité, la persistance et la bioaccumulation des métaux lourds même à faibles concentrations, ces derniers présentent un danger pour l'homme, les végétaux et les animaux d'où l'importance de traiter efficacement les eaux avant de les rejetés ou les réutilisés. Pour cela, il existe divers procédés physico-chimiques et biologiques. [33]

### Références bibliographique

- [1] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du (20 novembre 2001), établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JO CEL.331 DU 15.12.2001).
- [2] M. Dibenedetto et al(1997), Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. 5.
- [3] G. Sposito (1981), Trace métal in contaminated water, Environmental Science and Technology. 15 (4) 396-403.
- [4] M. Popescu, J.M. Blanchard, J. Carré, (1998), " Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industrielles, émissions, fumées, odeurs et poussières ". New York
- [5] M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).
- [6] E. Fourest (1993), Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France.
- [7] N. Bodries(2000), " Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique.
- [8] M. Crine(2003), " Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement ". Laboratoire de Génie chimique, Institut de Chimie. Belgique,.
- [9] M. Dietrich Klinghardt le 14 mai (1998) , Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich.
- [10] P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot(1997), Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris.
- [11] [http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french\\_toxtalk\\_w99.shtml](http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml).
- [12] M. Ferrandon (1989); A. Chanel : Absorption foliaire des aligo- éléments perspectives agricoles.P : 134.
- [13] M. Prasad; J. Hagemeyers (1999): heavy metal stress in plant from molecules to ecosystem spongers,.,P: 401.27

- [14] G. Miquel (Avril 2001): Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport du sénat français, France, P: 100-261.
- [15] H. Babich; G. Stotzky(1977): Sensitivity of various bacteria including actinomycetes and fungi to cadmium and influence of their sensitivity, *environ, microbial.*, P: 681-685.
- [16] M.C.Girard(2005), sols et environnement, cours, exercices et étude des cas, édition DUNOD, Paris. P: 804.
- [17] Chimienti, F., Aouffen, M., Favier, A. (2003). Zinc homeostasis regulating proteins: new drug targets for triggering cell fate. *Curr Drug Targets*.4: 323-38.
- [18] Tapiero, H., Tew, K.D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins. *Biomed. Pharmacother.* 57: 399
- [19] P. Harry, A. Caubet, G. Durand, C. Mathieu, J. Marionneau, Y. Mauras, P. Allain(1989), Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). *J.Toxicol. Clin. Exper.* 9, 359.
- [20] S. Prasada, Essentiality and toxicity of Zinc(1993), *Scand. J. Work. Env. Health.* 19, Suppl .1, 134.
- [21] S. Z. Mohammadi, M. Ali. Karimi, Daryoush Afzali, Fatemeh Mansouri, Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation, *Desalination.* 262 (2010) 86-93.
- [22] Ku Y., Jung I.L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* P42-135.
- [23] Fu F ,Wang Q . (2011). Removal of heavy metal ions from wastewater: a review. *Journal of Environmental Management*, 92,407-418
- [24] Ghosh P., Samanta A.N., Ray S. (2010).Reduction of COD and removal of  $Zn^{+2}$  from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, in press, doi: 10.1016/j.desal.
- [25] Chen Q.Y., Luo Z., Hills C., Xue G., Tyrer M. (2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Res.* 43, p 2605-2614.
- [26] Alvarez M.T., Crespo C., Mattiasson B. (2007). Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere* 66, p 1677-1683.
- [27] Kang S.Y., Lee J.U., Moon S.H., Kim K.W. (2004). Competitive adsorption characteristics of  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cr^{3+}$  by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, p141-147.

- [28] Alyüz, B., Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 167, p 482-488.
- [29] Technique de L'ingénieur. Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique J2730-4.
- [30] D. Claisse(1995).Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine». Travaux du RNO ; p 25,
- [31] F. Ahmed Chekkat(2002). Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surfaces usées. Thèse de magister, Université d'Annaba.
- [32] Berkane Nabila (2019). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en Chimie. Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou.
- [33] Harcheb Lylia (2014).Elimination des métaux lourds par les procédés biotechnologique .mémoire de master.



**Chapitre III : Phénomène D'adsorption**

### III.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [1].

### III.2. Définition de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption (Figure III.1) est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant) [2]. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [3]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [4].

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique [5].

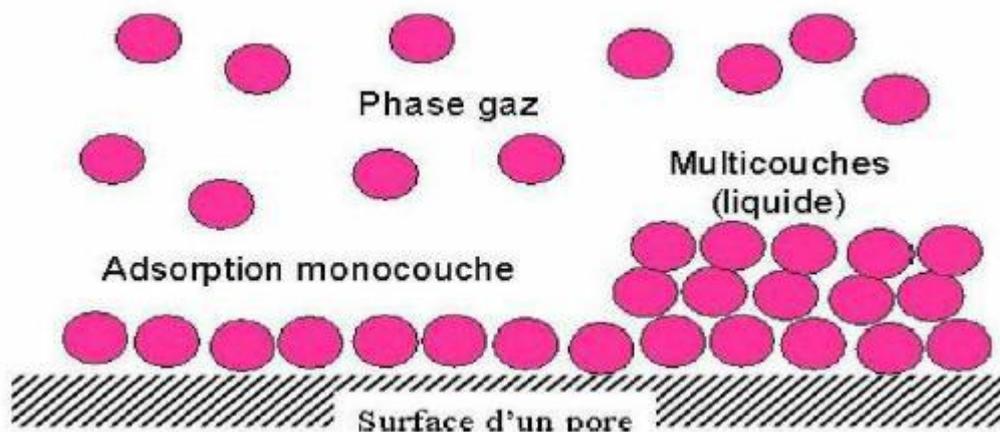


Figure III.1: Phénomène d'adsorption [6].

### III.3. Le principe

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [7].

L'adsorption étant un phénomène de surface, il est nécessaire de disposer de grande surface spécifique (surface d'adsorption par unité de masse ou de volume), ce qui conduit à mettre en œuvre des adsorbants microporeux. Bien entendu, les propriétés physico-chimiques de ces matériaux (polarité, fonctions chimiques de surface) jouent un rôle déterminant dans les énergies de liaison avec les adsorbats [8].

### III.4. Type de l'adsorption

#### III.4.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Elle est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 kcal /mole [9].

#### III.4.2. Adsorption chimique

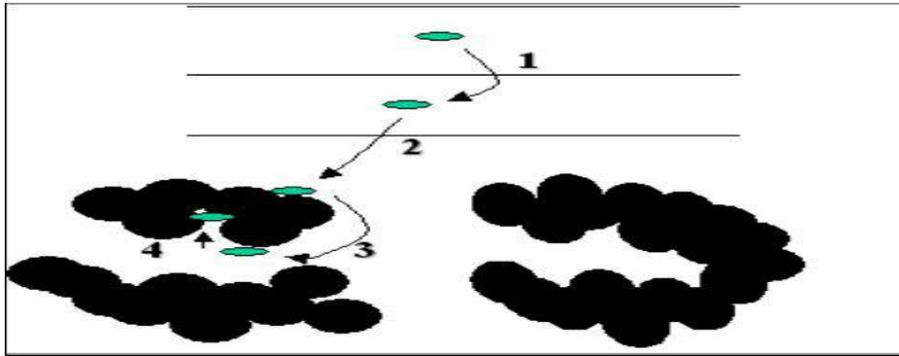
C'est une adsorption qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [10]. Le tableau III.1 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau III.1** Comparaison entre des adsorptions physiques et chimiques [11].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

### III.5. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure III.2).



**Figure III.2 :** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.

Le tableau III.2 présente les différentes étapes de l'adsorption.

**Tableau III.2:** Les différentes étapes de l'adsorption [12].

Etapes	Description	Nature
Etape 1	diffusion externe : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).	Très rapide
Etape 2	diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert $K_f$ ).	Rapide
Etape 3	La diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.	Lente
Etape 4	Adsorption dans une micropore	Très rapide

### III.6. Cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide [6].

### III.7. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$ .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [13].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

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

Où :

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L).

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

$X = (C_0 - C_e) \cdot V$

$m$  : masse d'adsorbant (g).

$V$  : volume de la solution (L).

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [13].

#### III.7.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [14] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bc_e}{1+bc_e} \quad (\text{III.2})$$

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

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

$b$  : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ( $b \propto e^{-\Delta G/RT}$ ) (L/mg) [15].

$R$  : représente la constante des gaz parfaits et  $T$  la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [16] (forme I) :

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

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $1/q_e = f(1/C_e)$  (forme I) ou  $C_e/q_e = f(C_e)$  (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption.
- Une et une seule entité adsorbée par site.
- Une énergie d'adsorption constante.
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

### III.7.2. Isotherme de Freundlich

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [17].

Elle se présente sous la forme :

$$X/m = KC_e^{1/n} \quad (\text{III.4})$$

$X/m$  : quantité adsorbée /masse de l'adsorbant (mg /g).

$K$  et  $n$  : constante qui prend en compte l'énergie de Liaison.

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

Une forte adsorption est due à des valeurs élevées de  $K$  et  $n$ , la valeur de  $n$  est toujours supérieur à 1 et est souvent voisine de 2. La linéarisation du modèle de Freundlich nous donne l'équation suivante :

$$\text{Log } X/m = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C \quad (\text{III.5})$$

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

### III.7.3 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'équation de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [18] :

$$q_e = \frac{R.T}{b_T} \ln (A_T . C_e) \quad (\text{III.6})$$

avec,  $q_e$  : la quantité adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $b_T$  : la variation de l'énergie d'adsorption de Temkin ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{g.mg}^{-1}$ ) ;  $A_T$  : la constante d'équilibre de Temkin ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) ;  $R$  : la constante de gaz ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;  $C_e$  : la concentration résiduelle ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  $T$  : la température absolue (K).

### III.7.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 [19]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [20]. L'équation est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \exp (-\beta . \varepsilon^2) \quad (\text{III.7})$$

Cette Équation peut être linéarisée sous la forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta . \varepsilon^2 \quad (\text{III.8})$$

Avec  $q_m$ , la capacité maximum théorique d'adsorbé adsorbé à la surface du solide et  $\varepsilon$ , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = R . T . \ln (1 + (1 / C_e)) \quad (\text{III.9})$$

La constante  $\beta$  représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution.  $\beta$  et  $E$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) sont liés par la relation :  $E = 1 / (2\beta)^{1/2}$ , énergie d'adsorption.

### III.7.5 Isotherme BET ( Brunauer, Emmett, et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [21].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante

$$q_e = a C_e X_0 / (C_s - C_e) [1 + (a - 1) C_e / C_s] \quad (\text{III.10})$$

Avec

$X_0$ : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

$C_s$  : concentration de saturation

$a$  : constante déterminé empiriquement.

### III.8. Paramètres liés à l'adsorption

Pour optimiser le procédé d'adsorption, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation, comme les facteurs liés à l'adsorbant, à la nature de l'adsorbat, ainsi aux conditions opératoires.

#### III.8.1. Facteur liés à l'adsorbant

##### a-Origin de l'adsorbant

La capacité de chaque adsorbant dépend essentiellement de la nature de la matière première qui entre dans sa fabrication [22].

##### b-Surface spécifique

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, elle est exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  [23].

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique : surface / poids de corps adsorbant. Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  [24].

##### c- Distribution de la taille des pores et des grains

Est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites [22].

#### III.8.2. Facteurs liés à la nature de l'adsorbat

##### a- La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [23].

##### b-La solubilité

Moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée [22].

##### c-Dimension moléculaire

L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [25].

#### III.8.3. Facteurs liés aux conditions opératoires

##### a-Influence du paramètre pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces de métaux augmente avec le pH, lorsque le pH augmente la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu [26].

Les résultats des expériences de Serpaud, et al (1994) sur l'adsorption du zinc sur les sédiments effectuées à différentes valeurs de pH (pH = 5, 6 et 7), montrent qu'il y a une augmentation systématique du taux d'adsorption du zinc quand le pH augmente dont les rendements d'élimination du zinc s'améliorent de 75 à 95 %.

### **b-Influence de la température**

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant de la température [27].

Serpaud et al (1994) ont étudié l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, Ils ont trouvé que l'effet de la température entre 10 °C et 30 °C sur la capacité d'adsorption du zinc sur les sédiments n'est pas très significatif, mais entre 30 °C et 40 °C la diminution de l'adsorption est plus importante. Compte tenu du caractère exothermique du phénomène d'adsorption; une augmentation de la température entraînera une diminution de l'adsorption.

### **c-Influence du mélange des métaux lourds dans les solutions**

Les cas des mélanges peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [28].

## **III.9. Type d'adsorbants**

### **III.9.1. Adsorbants industriels**

On distingue cinq grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

### **III.9.2. Bioadsorbants à base de feuilles d'arbres**

A ce titre, on peut citer : déchets agricoles, les sous-produits industriels, les coquilles, les bactéries, les algues, les champignons, etc. Ces bioadsorbants ont été proposés dans la littérature pour l'élimination des métaux lourds. Parmi les bioadsorbants testés, les matériaux à base de feuilles (formes brutes ou activées) d'arbres ont fait l'objet d'une attention plus importante, principalement parce qu'ils sont bon marché et disponibles en grande quantité dans presque toutes les régions du monde. Ces bioadsorbants contiennent différents types de groupements fonctionnels tels que : carboxyle, hydroxyle, carbonyle, amino, nitro qui

représentent les sites de liaison du processus d'adsorption. La présence de tels groupes fonctionnels rend ces bioadsorbants efficaces pour l'élimination de divers métaux lourds. Les adsorbants dérivés des feuilles d'arbres sont classés en trois groupes: feuilles brutes (non traitées), feuilles carbonées (charbon actif) et les feuilles traitées [29].

#### **III.9.2.1. Feuilles brutes (non traitées)**

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les métaux lourds. Ces matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif et aux bioadsorbants traités en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques. La capacité d'adsorption élevée de certains bioadsorbants a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives [29].

#### **III.9.2.2. Feuilles carbonées (charbon actif)**

Le charbon actif peut être obtenu à partir de différentes parties de matières végétales telles que les racines, tiges, feuilles, fruits, etc. C'est une substance très polyvalente qui a plusieurs utilisations et applications. Les propriétés du charbon actif peuvent être physiques ou chimiques en fonction des précurseurs et méthode d'activation utilisées. Ils sont préparés soit directement à partir du produit de départ uniquement (par exemple, charbon actif de feuilles) ou par combinaison du produit de départ avec des agents d'activation tels que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , etc. [29].

#### **III.9.2.3 Feuilles traitées**

Le traitement simple des adsorbants à base de feuilles brutes avec divers réactifs chimiques, tels que les acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), les bases ( $\text{NaOH}$  et  $\text{NaHCO}_3$ ), oxydants ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sels inorganiques ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ ) et les réactifs organiques (formaldéhyde, glutamate monosodique et surfactant anionique) peut améliorer considérablement leur capacité d'adsorption [29].

### **III.10. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons traité les différents mécanismes qui régissent l'adsorption ainsi que les paramètres qui influencent ce processus comme le temps de contact, le pH ou la température.

La capacité d'adsorption augmente lorsque : la surface spécifique augmente, la concentration du soluté adsorbable diminue, le poids moléculaire du soluté diminue et la solubilité du soluté diminue.

### Références bibliographique

- [1] Shahid Ayoub (2010). «Simulation et optimisation de procédés d'adsorption modulée en pression - Formulation et résolution à l'aide de l'optimisation dynamique hybride » Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [2] D. leinekugel-le-cocq (2004). « contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (p.s.a.) ». Thèse de doctorat, université clude bernard – lyon 1.
- [3] L.naidja (2010). Élimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de mentouri constantine.
- [4] I. bounour (2002). Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de phenol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique.
- [5] [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=charbon actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=charbon+actif&oldid=75679853).
- [6] Boulkrah hafida (2008). mémoire magister. L'étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants.
- [7] Djidel, T. (2011). Etude de la préparation d'un charbon actif a partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels .diplôme de magister.
- [8] Bounif , R. (2017). diplôme de master .Thème Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène
- [9] Benbelkacem O. (1999). Valorisation de Maroc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile. Mémoire d'Ingénieur. Boumerdes.
- [10] Barka N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporte. Agadir.
- [11] Hamouche A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.
- [12] Oubagha. N. (2011). « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.
- [13] Technique de l'ingénieur. J1092. [www.technique-ingeieur.fr](http://www.technique-ingeieur.fr)
- [14] F. Edeline (1998). L'épuration physico-chimique de l'eau. 4ème Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris.
- [15] I. Langmuir (1915). Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 78-80.

- [16] D. Mohan, K.P. Singh (2002). Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research*. 36 2304-2318.
- [17] C.Abdelouahab, H. ait Amar (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int, Sci de l'Eau*, vol 3, p 33-40.
- [18] A. DKAIVITH, M. C. NAMASIVAYA, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, Vol. 98, 1 (2007) 14 - 21.
- [19] A. ÖZCAN, E. MINE ÖNCÜ, A. SAFA ÖZCAN (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 277, 1 90 - 97.
- [20] JNR. M. HORSFALL, I. SPIFF AYEBAMI (2005). Equilibrium Sorption Study of  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ag^{+}$  in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta Chim. Slov*, Vol. 52, 2 174 - 181.
- [21] Brunauer (1944). « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press.
- [22] BABAKHOUYA N. (2010). Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magistère en génie de l'environnement, option : traitement des effluents industriels, université de Boumerdés , Algérie, p 1-130.
- [23] EDELINE F.(1998). L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ,4 eme éditions ,CEBEDOC. spril, Liège, p280-287
- [24] SAGEP. (2006). Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif, (EAU DE PARIE) : Document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Parie(SAGEP),conf2006/62, p 8- 56.
- [25] DAIFULLAH A.A.M.,GIRGIS B.S.,(1998).Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste ,*Wat ,Res*,Vol 32, N°4, p 1169-1177.
- [26] JAZJA N. (2003). Etude des matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, p 1-120.
- [27] AUBOIROUX M. (1998). Affinité de différents cations métalliques ( $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  ,  $Cd^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ) pour une montmorillonite calcique, expérimentation et application, thèse université d'Orléans, France, p 1-178.
- [28] EDELINE F.(1992). L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie .Cebedoc Editeur , p183-250.

[29] BERKANE NABILA (2019). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en Chimie. Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou.



**Chapitre IV : Matériels Et Méthodes  
Expérimentale**

## IV.1.Introduction

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude, et une description au matériau utilisé et les conditions nécessaires.

Dans cette partie expérimentale, trois parties ont été envisagés :

La première partie est consacrée au traitement physique de la biomasse utilisée « les feuilles d'olivier ». La deuxième partie, nous avons préparé les solutions suivants : solution d'EDTA, l'indicateur coloré le NET, solution tampon et solution de chlorure de zinc. Dans la troisième partie, nous avons étudié le pouvoir d'élimination du zinc (II) par les feuilles d'olivier en déterminant: rendement d'extraction, le temps de contact, la masse de feuilles d'olivier, volume, la vitesse d'agitation, l'effet de la température, l'effet du pH et la concentration initiale du métal et enfin une modélisation de l'adsorption par les différents modèles.

La détermination des concentrations des ions  $Zn^{+2}$  est réalisé par dosage volumétrique à l'aide d'une micro-burette.

Cette étude a été effectuée au niveau du laboratoire de méthodes d'analyses physico-chimiques L6-10 de l'Université 8 mai 1945 Guelma

## IV. 2.Réactifs et Matériels utilisés

### IV.2.1.Réactifs

- Feuilles d'olivier
- Chlorure du zinc  $ZnCl_2$
- Le sel disodium de l'éthylène diamine tétra acétique  $C_{10}H_{14}Na_2O_8 \cdot 2H_2O$  symbolisé par EDTA
- Noir d'eriochrome T, symbolisé par NET
- Solution tampon pH=10
- $NH_4Cl$
- $NH_4OH$  (Honeywell)
- HCl
- NaOH (BIOCHEM)

### IV.1.2. Matériels de Laboratoire

**Équipements :** Les équipements et verrerie utilisés sont regroupés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Equipements et verrerie utilisés lors de l'expérimentation

Etuve memmert	Micro-burette
Balance	Erlenmayer
Agitateur magnétique	Baro magnétique
PH mètre type HANNA HI 2210	Propipette
Tamis mécanique modal RETSCH	Pipette pasteur
Fiole jaugée	Entonnoir
Bécher	Verre de montre
Broyeur modal SEKNEX	Spatule

### IV.3. Matériel Végétale

#### IV.3.1. Préparation de la poudre des feuilles d'olivier

Les feuilles d'olivier de la variété SIGOISE ont été collectées au mois de février 2022, dans une ferme, région HAOUARA NECHEMAYA située à la wilaya de Guelma.

##### IV.3.1.1. Lavage

Afin de nettoyer la surface du matériau, les feuilles d'olivier ont été lavées avec l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore ensuite lavées avec l'eau distillé jusqu'à on s'assure l'élimination de la poussière, les impuretés des pesticides et les insectes (figure IV.1).

**Figure IV.1**: Feuilles d'oliviers

### IV.3.1.2. Séchage

Les feuilles d'olivier ont été égouttées dans un endroit sec et ventilé (au niveau du laboratoire), puis séchées à 100 °C à l'étuve pendant 24 heures (figure IV.2).



**Figure IV.2 :** Séchage des feuilles d'olivier

### IV.3.1.3. Broyage et Tamisage

Les feuilles ont été broyées avec un mixeur électrique au marque : SKENEX, et en fin le traitement finit par le tamisage de diamètres 0,200 mm, la quantité obtenue est d'une masse de 102,4 g qui est conditionnée dans une boîte bien fermée (figure IV.3).



**Figure IV.3:** Poudre des feuilles d'olivier

### IV.2.2. Caractérisation du biosorbant par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'étude par infrarouge (FTIR) est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), université de Guelma.

Le spectromètre IR à Transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le Spectrum one de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectre dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

Le spectromètre Spectrum One (FTIR) de Perkin Elmer (figure IV.4) est un instrument autonome à poser sur la surface de travail et qui offre les caractéristiques suivantes :

- ✓ Un large compartiment à échantillons que l'on peut purger. Le spectrum One peut fonctionner en mode rapport, faisceau simple ou interférogramme.
- ✓ Un système optique qui permet de recueillir les données sur un éventail total de 4500 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (220  $\text{cm}^{-1}$  avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .
- ✓ Un détecteur à infrarouge central.
- ✓ Un système électronique basé sur le processeur à signaux numériques.



**Figure IV.4:** Spectromètre FTIR « Spectrum One »

On a effectué l'analyse pour notre échantillon de feuilles d'olivier par préparation de la pastille de KBr mélangé avec l'échantillon.

#### ❖ Prétraitements des données spectrales

Les prétraitements ont deux objectifs principaux : l'amélioration du signal et la condensation des données. Les prétraitements visant à améliorer le signal sont évidemment en relation avec le mode ultérieur d'exploitation des données spectrales et incluent :

- ✓ La réduction du bruit dans les spectres.
- ✓ L'élimination de l'effet des déformations de la ligne de base.
- ✓ L'affinage de la position des bandes d'absorption.
- ✓ L'élimination des variations d'intensité globale sans intérêt.

**❖ Amélioration du signal**

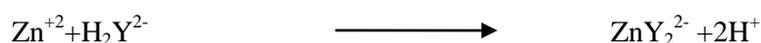
Les spectres sont affectés par les propriétés physiques de l'échantillon (tailles et distribution des particules) et par des variations du chemin optique. Les prétraitements permettant d'améliorer le signal sont ainsi indispensables pour une meilleure analyse des données, en éliminant l'effet du bruit ou d'une déformation dans le spectre. Ces traitements comprennent [7]:

- ✓ Correction linéaire de la ligne de base : Transforme une ligne de base pentue en une ligne de base horizontale.
- ✓ Normalisation : réduit très fortement les variations d'intensité générales des spectres. Il consiste à diviser la valeur de chaque variable d'un spectre par un nombre représentatif de l'intensité générale de ce spectre.

**IV.4. Principe du Dosage par la méthode complexométrique**

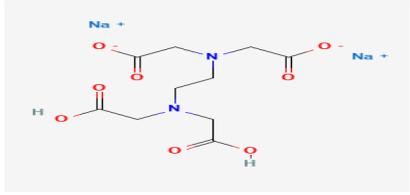
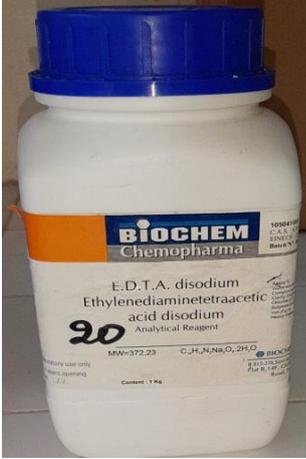
La complexométrie a pris ces dernières années une importance très grande en chimie et principalement dans le domaine de l'analyse. Elle offre en effet la possibilité de dosages volumétriques simples et rapides d'un très grand nombre d'ions métalliques. Le dosage du Zinc s'effectue par titrage. Il utilise la réaction de complexation entre les ions  $Zn^{+2}$  et l'ion éthylène diamine tétraacétate (EDTA).

L'équation de titrage :

**IV.4.1. Préparation des solutions****❖ Préparation d'EDTA**

Le tableau IV.2 présente les différentes caractéristiques d'EDTA.

Tableau IV.2 : Caractéristique d'EDTA

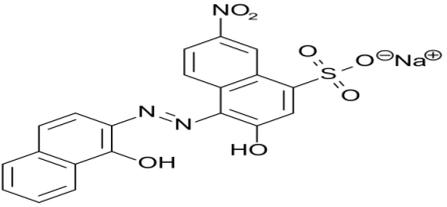
Structure		
Formule brute	$C_{10}H_{14}Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	
Masse molaire	372.23 g/Mol	
Forme	Solide	
Concentration	0.01M	
Solubilité	Soluble dans l'eau	

On prépare une solution EDTA concentration 0.01M, par dissolution de 3,72g d'EDTA dans 1000ml d'eau distillée.

### ❖ Préparation de la solution noir d'ériochrome T (2%)

Le noir d'ériochrome T (en abrégé NET) est un indicateur coloré quasiment utilisé lors des dosages d'ions métalliques en solution par complexation (tableau IV.2).

Tableau IV.3 : Caractéristique de noir d'ériochrome T

Structure		
Formule brute	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	
Masse molaire	461.381 g/mol	
Forme	Solide poudre noire	
Solubilité	50 g.L <sup>-1</sup> (dans l'eau, à 20°C) 2 g.L <sup>-1</sup> (dans l'éthanol, à 20°C)	

On dissout une masse de 0,2 g de Noir Eriochrome T (NET) dans 10 mL d'Ethanol pour avoir une solution à 2% de concentration.

### ❖ Préparation d'une solution tampon PH=10

La solution tampon a été préparée à partir d'une solution d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 0,1 N et de son sel: chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 0,1 N.

Dans une fiole de 100 mL on mélange 6.4 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentré avec 1.07g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

On laisse dissoudre et on complète avec l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

### ❖ Préparation de la solution mère du zinc

**Tableau IV.4:** Propriétés physico-chimiques du zinc (IZA ,1997)

Masse volumique	$7.11 \text{ g cm}^{-3}$ à $20^\circ\text{C}$	
Masse atomique	$65.37 \text{ g .mol}^{-1}$	
Numéro atomique	30	
Température de fusion	$420^\circ\text{C}$	
Rayon atomique (Van der Waals)	0.138 nm	
Potentiel standard	-0.763V	
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$	
Masse molaire de $\text{ZnCl}_2$	136.30 g/mol	

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé une solution mère de  $\text{ZnCl}_2$  d'un volume de 1000 mL à une concentration  $C_0=10^{-2}$  mol/L. Pour cela, on a fait dissoudre 1.36g de  $\text{ZnCl}_2$  dans 1000 mL d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure IV.4 : Solution mère de  $ZnCl_2$

#### IV.4.2. Préparation des solutions diluées et la courbe d'étalonnage

Pour déduire les concentrations des  $Zn^{+2}$  inconnus dans les solutions après adsorption, on a réalisé une courbe d'étalonnage par dosage volumétrique des concentrations bien déterminées des solutions de  $ZnCl_2$ , utilisant l'EDTA de concentration 0.01M comme agent complexons, le NET indicateur coloré en milieu tampon de pH=10.

- ❖ Pour obtenir les concentrations des solutions diluées (figure IV.5), nous avons utilisé l'équation de la dilution suivante :

$$C_1V_1=C_2V_2$$

$C_1$  : concentration de la solution mère (mol/L) ;

$V_1$  : volume de la solution mère à prélever(L) ;

$C_2$  : concentration de la solution fille (mol/L) ;

$V_2$  : volume de la solution mère fille (L).

- ❖ Le dosage des ions  $Zn^{+2}$  consiste à prélever 5ml de la solution à doser, on ajoute 5ml de la solution tampon pH=10 et 5 gouttes de NET ensuite on titre par l'EDTA. On arrête le dosage au changement de couleur, on note le volume équivalent (figure IV.6, IV.7 et IV.8). A partir de ces valeurs on a tracé la courbe d'étalonnage  $[Zn^{+2}]=f(V_{EDTA})$

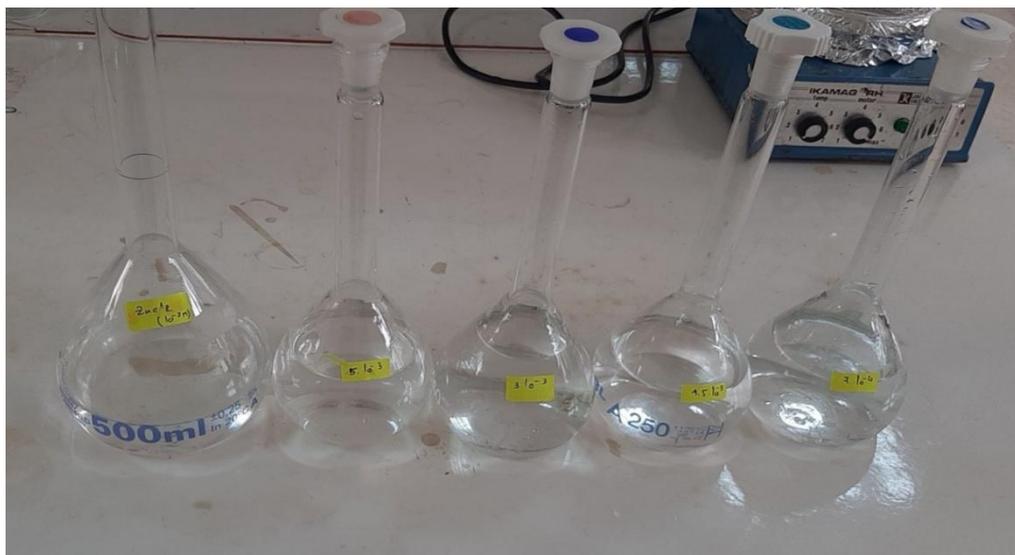


Figure IV.5: Solutions diluées de  $ZnCl_2$

### IV.5. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des ions du zinc sur les feuilles d'olivier

Pour améliorer le pouvoir adsorbant de la poudre des feuilles d'olivier vis-à-vis les ions métalliques du zinc, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : rendement d'extraction, temps de contact, la masse de feuilles d'olivier, effet du volume de la solution du chlorure du zinc, la vitesse d'agitation, l'effet de la température, l'effet du pH et la concentration initiale du métal.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée par papier filtre après complexation par l'EDTA en milieu basique (tampon 10) dans le but de déterminer la concentration résiduelle des ions du zinc. Tous les essais d'adsorption et le dosage des échantillons ont été refaits au minimum trois fois.

#### IV.5.1. Rendement d'extraction

Le rendement de l'extraction est calculé via la formule suivante :

$$T (\%) = (C_i - C_e / C_i) \times 100$$

Où

T (%) : rendement en %

$C_i$  : est la concentration initial de ions du zinc  $[Zn^{+2}]_i$

$C_e$  : la concentration à l'équivalent

### IV.5.2. Effet du Temps de contact

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur la poudre des feuilles d'olivier, un volume de (25 ml) d'une solution du chlorure du zinc à concentration initiale du  $Zn^{+2} = 400$  ppm et mélangé avec une masse de (0,5 g) de poudre. L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant différents temps de contact variant de 5 min jusqu'à 150 min.

Il est à noter que l'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante ( $13 \pm 2$  °C).

### IV.5.3. Effet de la masse des feuilles d'olivier

Pour l'optimisation de la masse de la poudre utilisée, on a introduit différentes masses (0,2g-0,4g- 0,5g - 0,6g - 0,8g) de cette poudre dans (25 ml d'une solution de chlorure du zinc contenant les ions  $Zn^{+2}$  à concentration égale à 400 ppm. L'agitation est assurée durant 75 minutes (Temps d'équilibre) à une vitesse de 500 tr/min et à une température de ( $13 \pm 2$ °C).

### IV. 5.4. Effet de la Vitesse d'agitation

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses de la poudre (0,5 g) dans des volumes (25mL) de solution de chlorure de zinc dont la concentration initiale est égale à 400ppm et en agitant à différentes vitesses (100, 300, 500, 700 et 1000 tr/min) pendant 75 minutes à la température à  $13 \pm 2$  °C.

### IV.5.5. Effet de la Température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions du zinc, nous avons mélangé une masse de (0,5 g) de la poudre avec un volume de (25 mL) du chlorure du zinc dont la concentration initiale de  $Zn^{+2} = 400$  ppm. L'adsorption a déroulé à des températures variées; 13°C, 25°C, 30°C, 35°C et 40°C; sous une vitesse d'agitation de l'ordre de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre qui vaut 75minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution.

### IV.5.6. Effet du volume de la solution du chlorure de zinc

Pour étudier l'effet de volume; on a mélangé une masse de (0,5 g) de poudre des feuilles d'olivier avec différents volumes (25 ml, 50 ml, 75 ml et 100 ml) de la solution de chlorure du zinc à concentration initiale ( $Zn^{+2} = 400$  ppm). L'ensemble est agité à une

vitesse de 500 tr/min pendant 75 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante ( $13 \pm 2$  °C).

#### IV.5.7. Effet du pH

Pour l'optimisation du pH, une masse de la poudre (0,5g) a été introduite dans un volume (75mL) de solution de chlorure du zinc dont la concentration initiale des ions de  $Zn^{+2} = 400$  ppm. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH; (2, 3, 4, 5, 6 et 7); à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1%) selon le pH voulu. et sous une agitation de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre équivalant à 75 minutes. L'adsorption a été effectuée températures  $13 \pm 2$  °C.

#### IV.5.8. Effet de la concentration initiale

Dans cette expérience, on varie la concentration initiale du zinc dans la solution, Pour ce faire nous avons réalisé les cinq manipulations précédente, une masse de la poudre (0,5g) a été introduite dans un volume (75 mL) de la solution métallique a différentes concentrations (270 ppm, 340 ppm, 380 ppm, 400 ppm, 430 ppm) de  $Zn^{+2}$  la vitesse d'agitation lors de l'adsorption a été fixée à 500 tr/min pendant 75 minutes.

Toutes ces manipulations ont été effectuées à températures  $13 \pm 2$  °C et à pH 7.

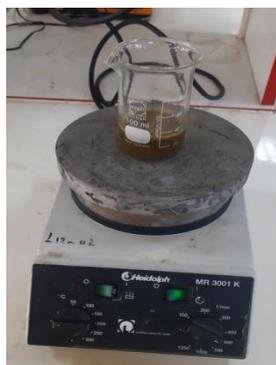


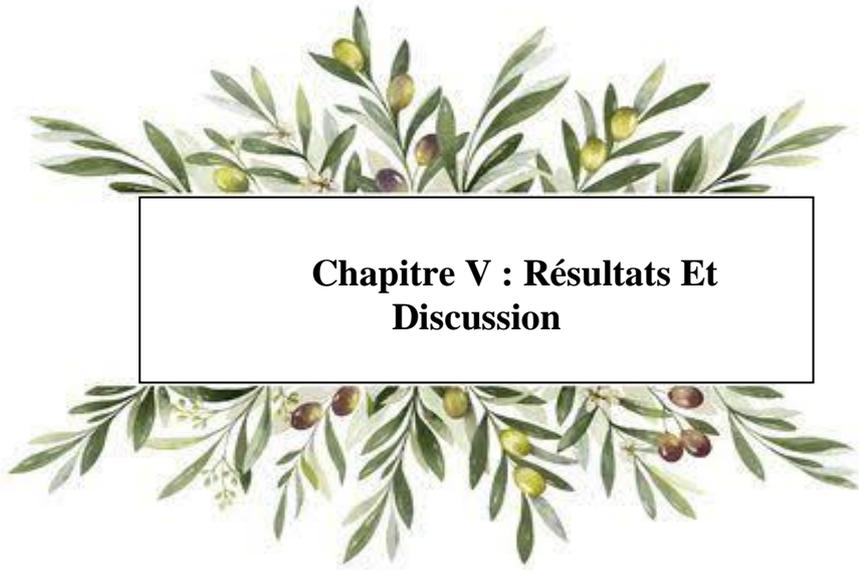
Figure IV.6: L'agitation



Figure IV.7 : La filtration



Figure IV.8 : Le dosage



**Chapitre V : Résultats Et  
Discussion**

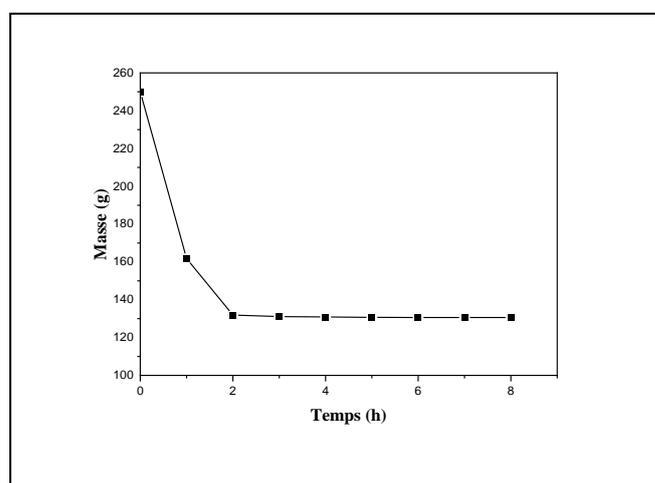
## V.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats qu'on a obtenus suite aux différentes expériences effectuées au laboratoire ainsi que notre interprétation de ces résultats, en se basant sur nos connaissances théoriques.

Nous avons étudié l'effet d'une multitude de paramètres sur les quantités adsorbées tels que l'effet du pH, du temps de contact, ... etc., Ainsi que les paramètres thermodynamiques.

## V.2. Séchage dans l'étuve

La figure V.1 présente la variation de la masse de l'adsorbant en fonction du temps dans l'étuve à 100 °C, L'étude de l'humidité des feuilles d'olivier nous a montré que la masse s'est stabilisée au bout de 6 heures avec un taux d'humidité égale à 47,8%.



**Figure V.1:** Résultat du séchage de l'adsorbant dans l'étuve à T=100 °C

## V.3. Caractérisation du biosorbant par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre FTIR obtenu (figure V.2) présente une large bande ( $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ ) est due aux vibrations d'étirement OH (oleuropéine, acides organiques, etc.) et aux deux bandes ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ) des vibrations d'étirement CH symétriques et asymétriques ( $\nu\text{CH}$ , alkyle).

La région de  $1800-1500\text{ cm}^{-1}$  correspond à C= O et C= C étirement des vibrations (esters, acide, carboxylate, anneau aromatique). La gamme de  $1500-1200\text{ cm}^{-1}$  est très complexe avec en particulier des vibrations de déformation CH ( $\delta\text{CH}$ , alkyl) et OH des vibrations de déformation sous forme de vibrations d'étirement du CO (phénols). Les bandes intenses entre  $1150$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  correspondent principalement aux vibrations d'étirement C-O des carbohydrates.

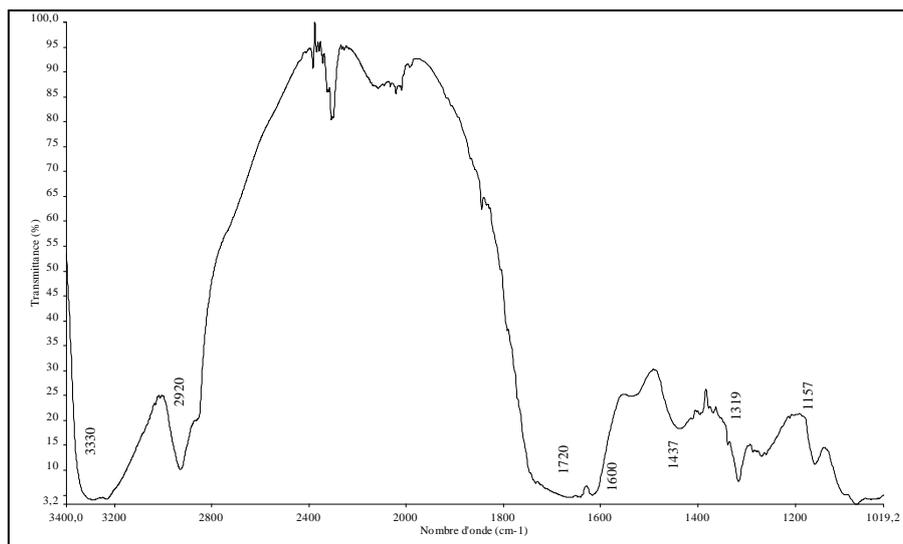


Figure V .2: Spectre FTIR de la poudre des feuilles d'olivier

#### V. 4 .La courbe d'étalonnage

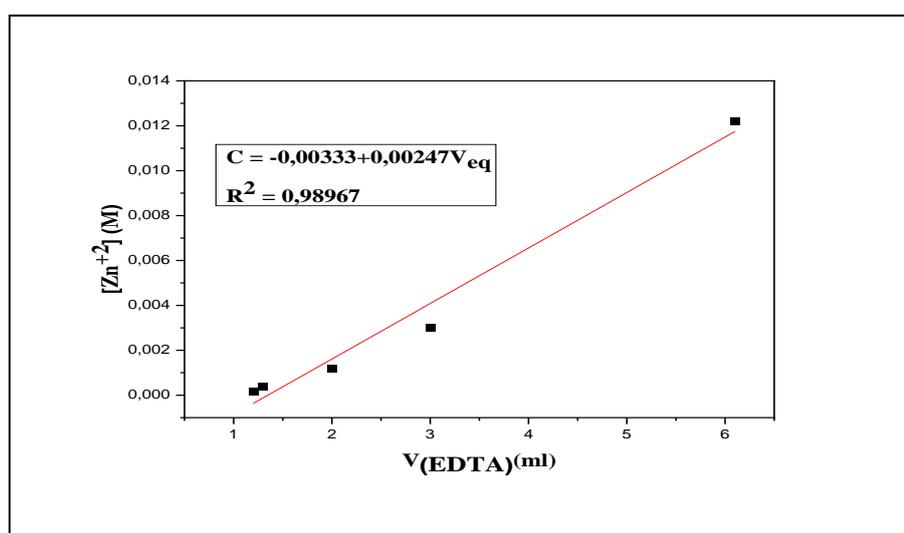


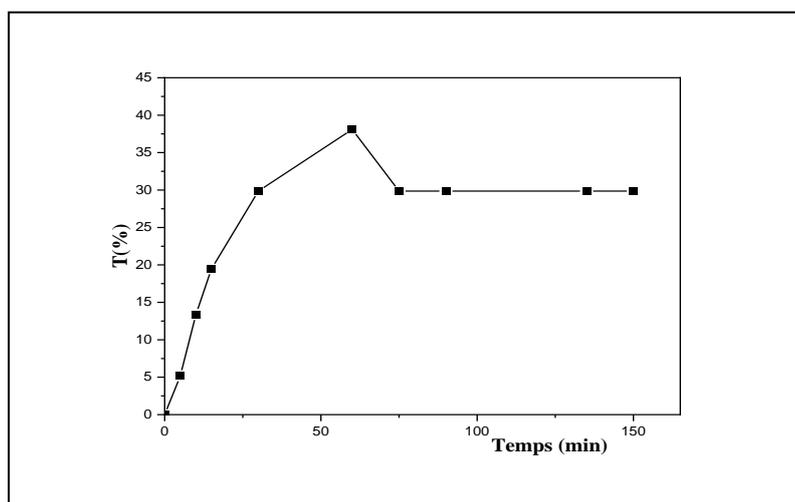
Figure V.3 : la courbe d'étalonnage de  $Zn^{+2}$

L'équation de la droite (figure V.3) donnant la concentration de zinc en fonction de volume ( $V_{EDTA}$ ) est :  $C = 0,00333 - 0,00247 V_{eq}$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9896$ , ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'équilibre

### V.5. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption des ions du zinc sur la poudre des feuilles d'olivier

L'étude effectuée pour l'évaluation de la capacité d'adsorption du matériau choisi à savoir la poudre préparée à partir des feuilles d'olivier nous a permis d'aboutir à des valeurs optimales dans telles conditions de travail.

#### V.5.1. Détermination du temps de contact



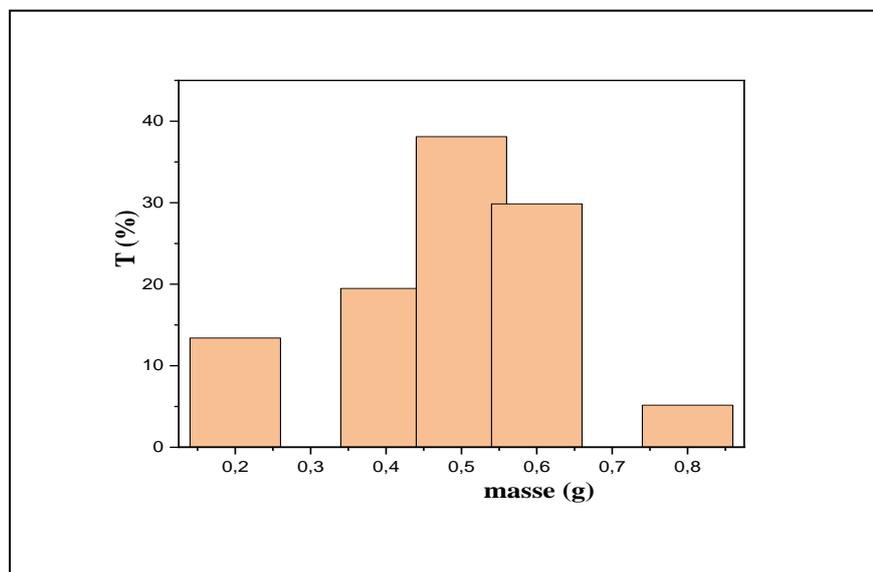
**Figure V.4:** Effet du temps sur le rendement d'adsorption,  $[Zn^{+2}]_0=400$  ppm, masse d'adsorbant =0,5g,  $V_{Zn(Cl)_2}=25$  ml, vitesse d'agitation=500 tr/min, pH = $5,64 \pm 0,2$  et  $T=13 \pm 2$  °C

Les expériences d'adsorption sont réalisées avec le temps de contact variant de 0 à 150 min (figure V.4), Dans la première étape, nous pouvons constater une augmentation rapide la cinétique d'adsorption, ceci s'explique par une fixation rapide des ions  $Zn^{+2}$  sur l'adsorbant. Dans la deuxième étape de la cinétique qui se manifeste par une petite diminution et qui se stabilise après, qui peu être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et révèlent un comportement semblable vis-à-vis des ions  $Zn^{+2}$ , l'équilibre d'adsorption est atteint après environ 75 min.

#### V.5.2. Effet de la masse de l'adsorbant

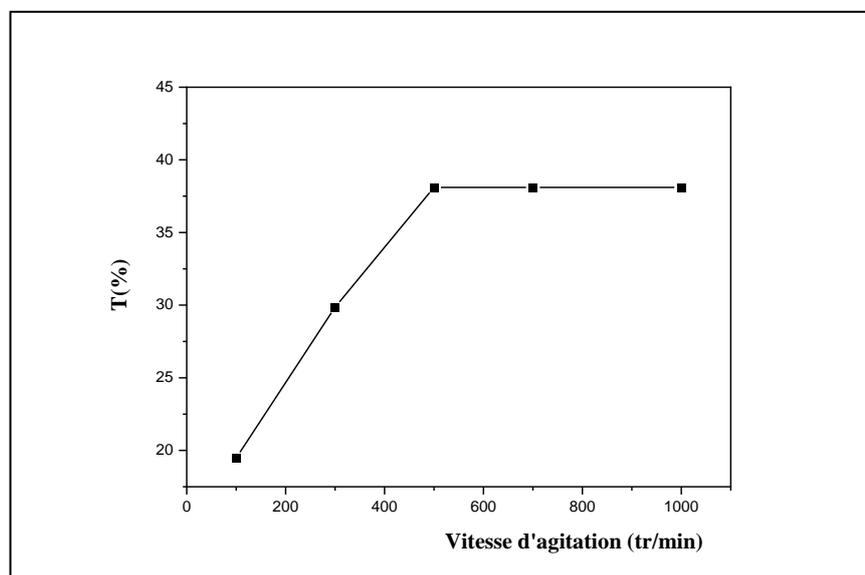
L'analyse de ces résultats montre que le rendement d'adsorption du  $Zn^{+2}$  augmente avec la masse d'adsorbant (figure V.5), atteint la saturation à une masse optimale de 0,5g. Le taux de fixation du Zinc passe d'environ 13% pour une masse de 0,2g à un taux d'environ 38% pour une masse de 0,5g. Cela est du principalement à une augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de la poudre des feuilles d'olivier. En revanche une

augmentation de la masse au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, s'appelle la désorption.



**Figure V.5** : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption (temps de contact = 75 min),  $[Zn^{+2}]_0 = 400$  ppm,  $V_{zn(Cl)_2} = 25$  ml ;  $T = 13 \pm 2$  °C ;  $pH = 5 \pm 0,2$

### V.5.3. Effet de la vitesse d'agitation

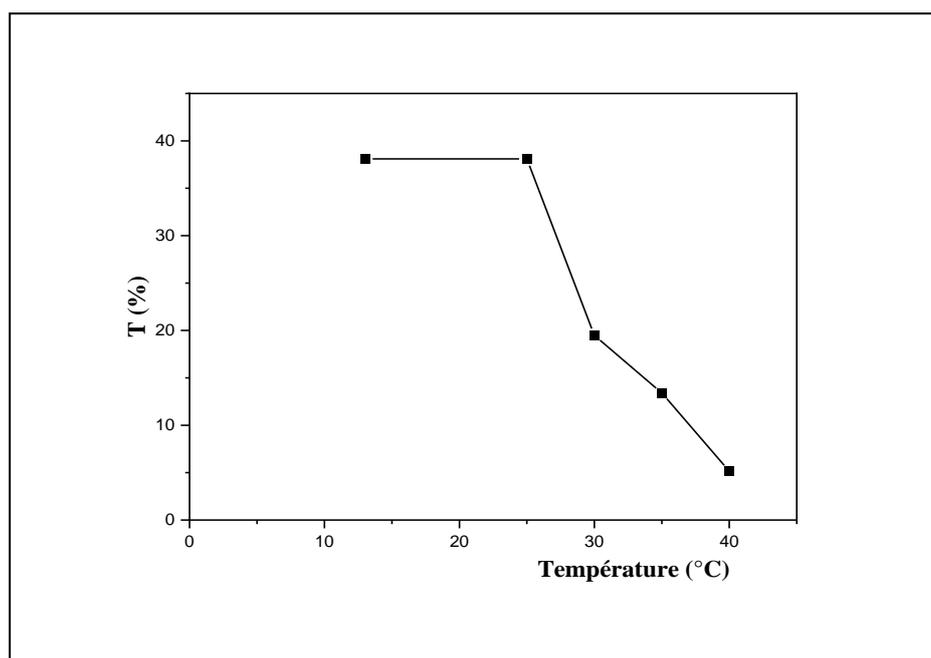


**Figure V.6** : Effet de la vitesse d'agitations sur le rendement d'adsorption,  $[Zn^{+2}]_0 = 400$  ppm, masse d'adsorbant = 0,5g,  $V_{zn(Cl)_2} = 25$  ml, temps de contact = 75min,  $pH = 5,64 \pm 0,2$  et  $T = 13 \pm 2$  °C

Nous remarquons d'après la figure V.6, où il a été constaté que la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse optimale égale à 500 tr/min, L'agitation

généralement diminue l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré de mélange. Puisque la diffusion de métaux lourds vers la couche limite entre les particules d'adsorbant et la solution environnante augmente avec l'augmentation de la vitesse, le taux de transfert de masse externe des métaux augmenterait et l'équilibre serait atteint plus rapidement. Cependant, une vitesse d'agitation élevée fournit une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les ions métalliques et la surface adsorbant.

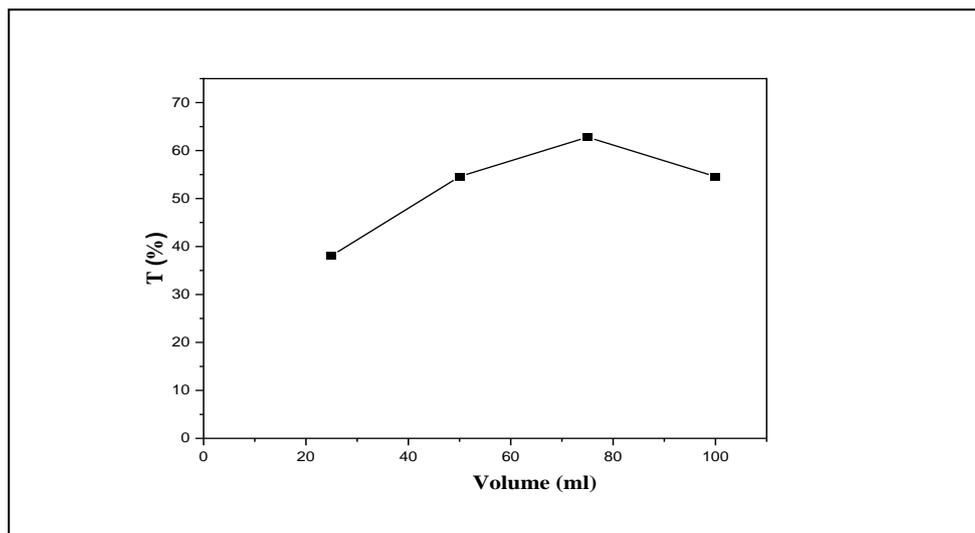
#### V.5.4. Effet de la température



**Figure V.7** : Effet de la température d'adsorbant sur l'adsorption (temps de contact = 75 min, vitesse d'agitation = 500 tr/min,  $[Zn^{+2}]_0 = 400$  ppm,  $V_{ZnCl_2} = 25$  mL,  $pH = 5 \pm 0,2$ )

Les résultats (figure V.7) indiquent que l'adsorption reste constante entre la température ambiante jusqu'à 25°C. En revanche une augmentation de la température au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température.

## V.5.5. Effet du volume

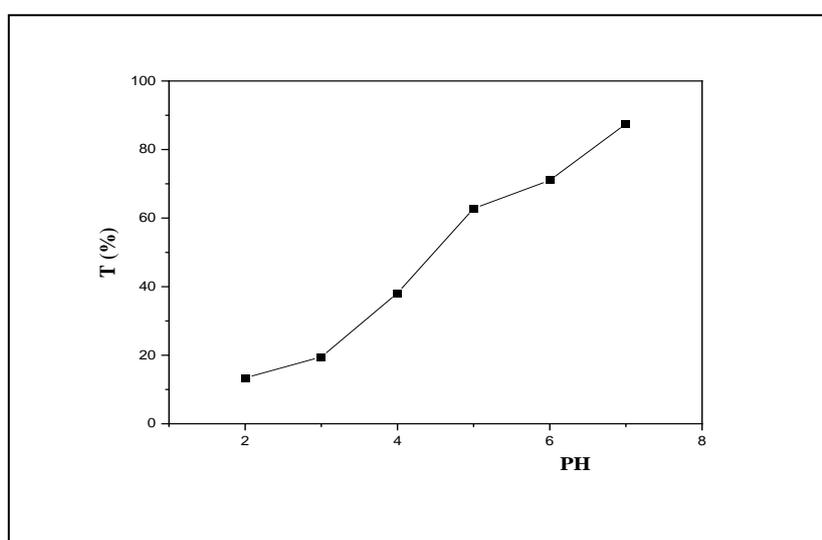


**Figure V.8:** Effet du volume sur l'adsorption des ions de Zinc,  $[Zn^{+2}]_0=400$  ppm, masse d'adsorbant =0,5g, vitesse d'agitation=500 tr/min, temps de contact =75min, pH =5,64 ± 0,2 et  $T =13 \pm 2$  °C

Selon les résultats présentés sur la figure V.8, nous pouvons constater que le taux d'adsorption optimal (62,8%) est obtenu pour un rapport à volume de solution de l'ordre de 75 mL.

Dans ces essais la masse d'adsorbant utilisée étant constante (0,5g) par contre la quantité les ions de Zinc augmente en terme de masse par augmentation du volume de la solution de chlorure de zinc de 25 mL à 100 mL pour la même concentration du métal (400ppm). En effet l'optimum obtenu traduit une saturation complète.

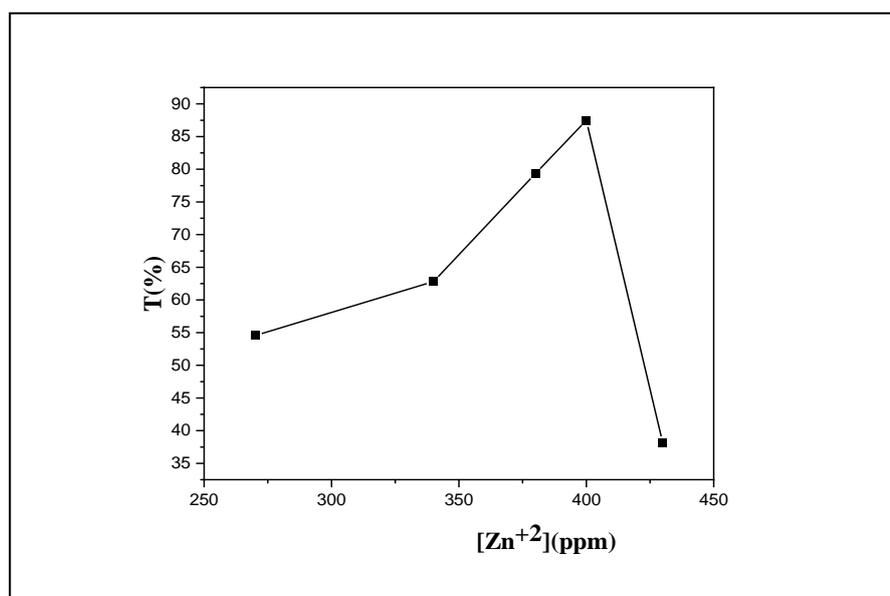
## V.5 .6. Effet du pH



**Figure V.9 :** Effet du pH d'adsorbant sur l'adsorption  $[Zn^{+2}]_0=400$  ppm, masse d'adsorbant =0,5g,  $V_{zn(Cl)_2}=75$  mL, vitesse d'agitation=500 tr/min, temps de contact= 75min ,  $T =13 \pm 2$  °C

La figure VI.9 donne l'évolution du rendement d'élimination du Zinc par la poudre des feuilles d'olivier en fonction du pH initial de la solution. Les résultats obtenus ont été étudiés dans l'intervalle allant du pH 2 à 7, on remarque une augmentation systématique du taux d'adsorption avec l'augmentation du pH alors que la valeur maximale est observée pour pH = 7. A pH 3, la sorption est faible du fait de la compétition des ions  $H^+$  avec les molécules de  $Zn^{+2}$  pour occuper les sites de sorption. A ce pH, la surface des feuilles d'olivier est chargée positivement avec les molécules de  $Zn^{+2}$  pour occuper les sites de sorption. Ceci engendre des répulsions électrostatiques entre la surface du biosorbant et les cations du  $Zn^{+2}$ . La quantité sorbée augmente avec la hausse du pH de la solution. Le pourcentage d'élimination augmente de 19,48 à 87,5% lorsque le pH passe de 3 à 7. En effet le milieu neutre est plutôt favorable à l'adsorption de  $Zn^{+2}$  sur le matériau étudié que le milieu acide, cela peut-être dû au fait que l'ajoute des protons  $H^+$  entraîne la neutralisation de la charge négative du matériau.

#### V.5 .7. Effet de la force ionique



**Figure V.10:** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions du zinc, Masse d'adsorbant =0,7g, V  $zn(cl)_2$  =75 ml, vitesse d'agitation=500 tr/min, PH= 7 , et temps de contact=75min , T =13 ± 2 °C

D'après la figure V.10, les données montrent que les capacités d'adsorption du Zn augmentent avec l'augmentation de la concentration, un taux d'adsorption maximal est atteint à 400 ppm de l'ordre de 87,5%, ce qui implique l'élévation de la quantité adsorbée sur les sites actifs libres, Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la concentration de la solution engendre l'accroissement de la force motrice de la diffusion moléculaire.

#### V .6. Modélisation des isothermes d'adsorption

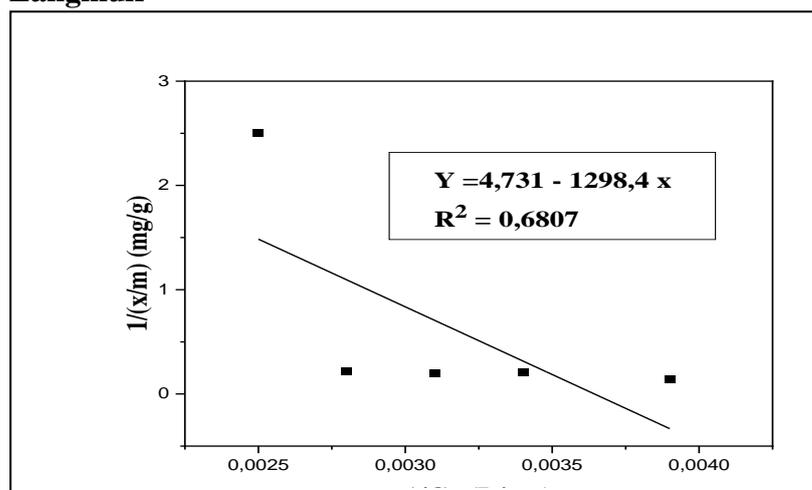
La connaissance de la nature des isothermes du phénomène d'adsorption est d'une utilité très importante, elle donne une idée globale sur l'aspect de l'adsorption et le mode de contact adsorbant-adsorbé, par exemple s'il s'agit d'une simple monocouche ou de plusieurs couches... Dans cette étude, nous avons essayé de linéariser les modèles des isothermes les plus utilisés en pratique telle que celui de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich en appliquant leurs modèles à l'adsorption du zinc sur les feuilles d'olivier.

**Tableau V.1:** Facteurs de corrélations et constantes des isothermes d'adsorption.

<b>Masse(g)</b>	0,25	0,4	0,5	0,6	0,8
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>	400	400	400	400	400
<b>C<sub>e</sub> (ppm)</b>	354	320	253	286	387
<b>T(%)</b>	11,5	20	36,75	28,5	3,25
<b>X (mg)</b>	1,15	2	3,67	2,85	0,32
<b>x/m (mg/g)</b>	4,6	5	7,34	4,75	0,4
<b>1/x/m (g/mg)</b>	0,22	0,2	0,14	0,21	2,5
<b>1/C<sub>e</sub> (L/mg)</b>	0,0028	0,0031	0,0039	0,0034	0,0025
<b>Log (x/m)</b>	0,662	0,698	0,865	0,676	-0,39
<b>Log C<sub>e</sub></b>	2,549	2,505	2,403	2,456	2,587
<b>Ln C<sub>e</sub></b>	5,87	5,77	5,53	5,65	5,96
<b>Ln (x/m)</b>	1,53	1,60	1,99	1,55	-0,91
<b>C<sub>e</sub>/x/m</b>	76,95	64	34,46	60,21	12,91
<b>ε<sup>2</sup></b>	44,89	50,83	81,56	61,51	35,53

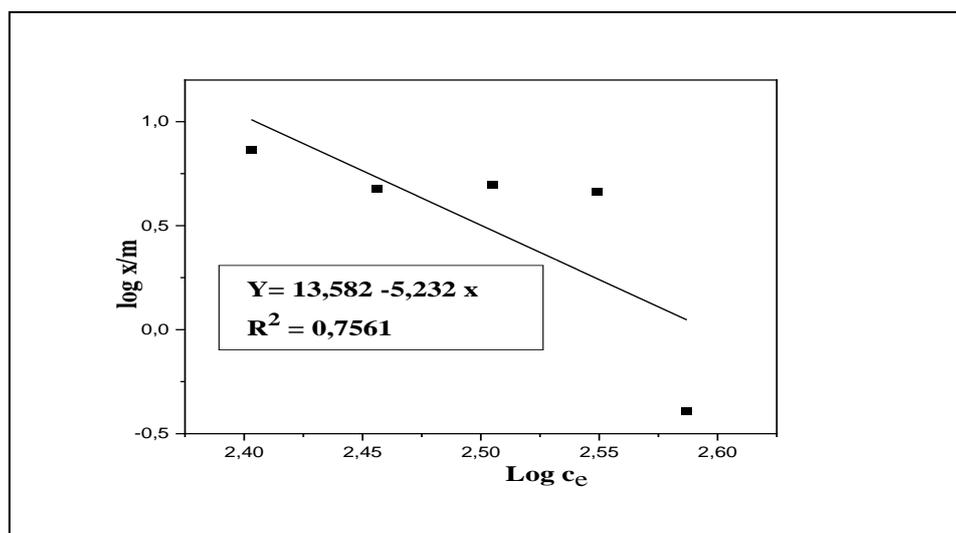
## V.6.1. Les modèles d'adsorption utilisés

### V.6.1.1. Modèle de Langmuir



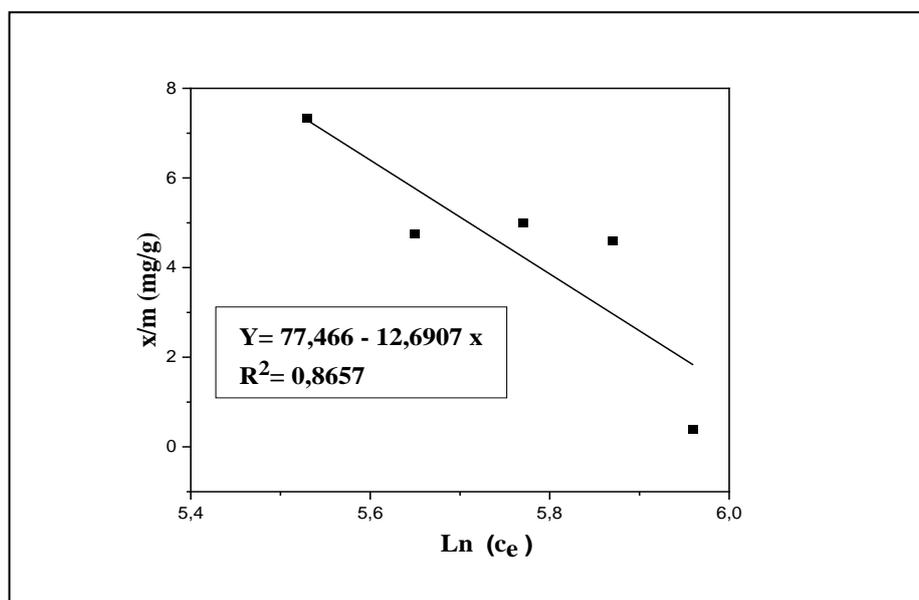
**Figure V.11 :** Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions zinc sur feuille d'olive  $[Zn^{+2}]_0=400$  ppm,  $V_{zn(Cl)_2}=25$  mL, vitesse d'agitation=500 tr/min, temps de contact=75 min, pH =  $5,64 \pm 0,2$  et température =  $13 \pm 2$  °C

## V.6.1.2. Modèle de Freundlich



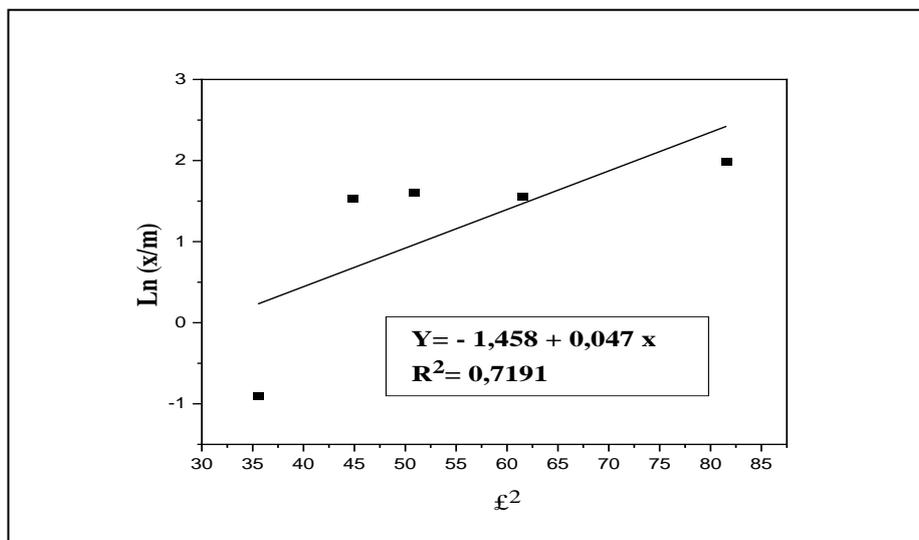
**Figure V.12:** Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions de zinc sur feuille d'olive,  $[\text{Zn}^{+2}]_0 = 400$  ppm,  $V_{\text{zn}(\text{cl})_2} = 25$  mL, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 75 min,  $\text{pH} = 5,64 \pm 0,2$  et température =  $13 \pm 2$  °C

## V.6.1.3. Isotherme de Temkin



**Figure V.13:** Linéarisation du modèle de Temkin appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions du zinc sur la poudre des feuilles d'olivier,  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 400$  ppm,  $V_{\text{zn}(\text{cl})_2} = 25$  ml, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 75 min,  $\text{pH} = 5,64 \pm 0,2$  et température =  $13 \pm 2$  °C

## V.6.1.4. Isotherme De Dubinin- Radushkevich



**Figure V .14** : Linéarisation du modèle de Dubinin- Radushkevich appliquée à l'isotherme d'adsorption des ions du zinc sur la poudre des feuilles d'olivier,  $[Zn^{+2}]_0 = 400$  ppm,  $V_{zn(Cl)_2} = 25$  ml, vitesse d'agitation = 500 tr/min, temps de contact = 75 min,  $pH = 5,64 \pm 0,2$  et température =  $13 \pm 2$  °C

Les résultats montrent que d'après les valeurs de  $R^2$  calculés après linéarisation des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Dubinin-Radushkevich, le modèle de Temkin est plus représentatif de l'adsorption du zinc ( $R^2 = 0,86\%$ ) qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport aux autres modèles. Alors c'est une adsorption chimique où la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé.

Les modèles linéaires sont représentés dans les figures V.11, 12, 13 et 14 et les modèles d'équation linéaires et les paramètres de chaque modèle sont récapitulés dans le tableau V.2 ci-dessous.

**Tableau V.2** : Paramètres des modèles d'adsorption des ions de zinc sur feuille d'olivier

Métal ions	Langmuir			Freundlich		
	b (1/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Zn^{+2}$	-0,0036	0,2113	0,6807	$3,819 \cdot 10^{13}$	-0,041	0,7561
	Temkin			Dubinin-radushkevich		
	$K_T$ (L/mg)	$B_T$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	E(Kj/mol)	$R^2$
	0,9346	-5,232	0,8657	0,2327	3,261	0,7191

### V.7. Etude thermodynamique de l'adsorption

En vue d'évaluer la faisabilité, la spontanéité et la nature du processus d'adsorption du  $Zn^{+2}$  sur notre biosorbant, les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) ont été évalués.

Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption à l'équilibre : enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et entropie standard  $\Delta S^\circ$  sont exprimés par les équations (V.1), (V.2) et (V.3). Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le tableau V.3

$$\text{Ln } k_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{V.1})$$

$$K_d = \frac{qe}{ce} \quad (\text{V.2})$$

$$\Delta G^\circ = -R T \text{Ln}K_d \quad (\text{V.3})$$

$K_d$  : constante de distribution

R : constante des gaz parfaits [ $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]

T : température absolue [K]

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de  $\text{Ln}(K_d)$  en fonction de  $1/T$  (figure V.15);  $\Delta H^\circ/R$  et  $\Delta S^\circ/R$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine. Le résultat du modèle linéaire est représenté dans la Figure V.15.

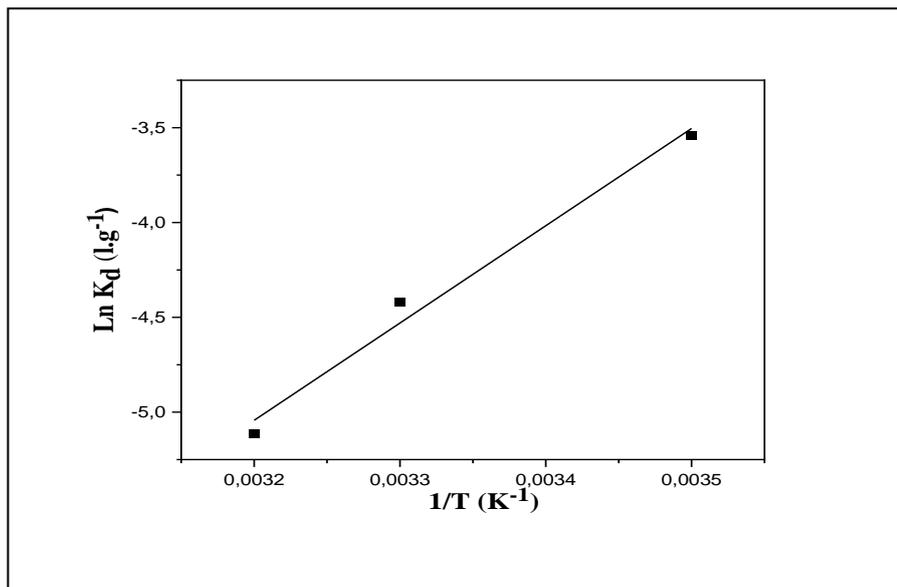


Figure V.15 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour  $Zn^{+2}$

D'après la figure V.15 en remarque que le modèle thermodynamique a de bons coefficients de corrélation  $R^2$ , qui permettent de prédire avec un succès les grandeurs thermodynamiques. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau V.3 suivant.

**Tableau V. 3** : Les paramètres thermodynamique

Température	$\Delta H^\circ$ (KJ/mole)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mole.K)
13°C	-42,65	-11,762	-0,108
30 °C		-9 ,926	
35 °C		-9,386	

Le processus global de sorption est exothermique du fait de la valeur négative de la variation de l'enthalpie standard, La valeur de la variation de l'entropie est petite et négative, ce qui indique qu'il y a une augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption du  $Zn^{+2}$ , Le processus est spontané car les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard sont positives.

## *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

Dans cette étude, les feuilles d'olivier ont été utilisées comme biosorbants pour l'élimination des ions  $Zn^{+2}$  d'une solution synthétique ( $ZnCl_2$ ) par adsorption. Ces biosorbants préparés en poudre ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Deux parties ont été nécessaires pour présenter notre travail, une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La première partie comporte trois chapitres. Le premier chapitre a été consacré à des généralités sur les feuilles d'olivier. Le deuxième chapitre présente une synthèse bibliographique sur les métaux lourds et le zinc et le troisième chapitre nous a permis de passer en revue les techniques existantes pour l'élimination du zinc.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à la présentation la méthodologie suivie et l'exploitation des résultats.

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du biosorbant, la température du milieu, le pH de la solution et la force ionique ont été examinés.

A la lumière de notre travail, on peut tirer les informations suivantes :

- Les paramètres expérimentaux optimaux pour l'adsorption de zinc sont : à température ambiante (13 °C), la masse d'adsorbant (0,5 g), le temps de contact (75 min), la concentration initiale (400 mg/L), la vitesse d'agitation (500 tr/min), et le volume de chlorure de zinc (75ml) avec un pourcentage d'élimination de 87,5 % et PH=7.
- Le tracé des différentes isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption des inhibiteurs testés obéit à l'isotherme de Temkin. Ce model suppose que l'adsorption est chimisorption La chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface.
- Les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont montré que le processus d'adsorption est spontanément faisable et exothermique.

Basant sur les résultats obtenus dans la présente étude, nous pouvons conclure que la poudre des feuilles d'oliviers est un biosorbant facilement disponible et à faible coût; ils peuvent être considérés comme un moyen rentable et un biosorbant potentiel.

### Perspectives

Il reste cependant de nombreuses voies de recherche dans ce domaine, elles peuvent s'orienter à approfondir l'étude d'adsorption par les feuilles d'olives dans de meilleures conditions avec des techniques d'analyses plus sophistiquées avec :

- ✓ Dosage des métaux lourds par spectrophotométrie UV-Visible ;
- ✓ D'autres métaux lourds (Cr, Cd, Pb...);
- ✓ Des mélanges de métaux lourds ;
- ✓ D'autres polluants que ces métaux lourds par exemple les polluants organiques d'autres adsorbants (argiles, charbon actif, ...);
- ✓ L'étude d'adsorption par les feuilles d'olives dans le domaine de purification de effluents gazeux et la dépollution des sols.

## *Annexe*

## Annexe

Tableau 1 : Résultats du séchage des feuilles d'oliviers dans l'étuve

Temps(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Masse(g)	250	161,8	131,9	131,1	130,9	130,7	130,6	130,6	13,6

Tableau 2 : Résultat de tamisage

La taille de tamis	0,500	0,355	0,200
Masse (g)	179,5	155,7	102,4

Tableau 3 : La courbe d'étalonnage de  $Zn^{2+}$ 

$[Zn^{2+}]$	0,0122	0,003	0,0012	0,00039	0,00016
V(mL)	6,1	3	2	1,2	1,3

Tableau 4: Effet du temps sur le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{+2}$ 

t(min)	0	5	10	15	30	60	75	90	135	150
T(%)	0	5,166	13,4	19,48	29,86	38,1	29,86	29,86	29,86	29,86

Tableau 5: Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{+2}$ 

Masse(g)	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
T(%)	13,4	19,48	38,1	29,86	5,166

Tableau 6 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{+2}$  de la

V (tr/min)	100	300	500	700	1000
T (%)	19,48	29,86	38,1	38,1	38,1

Tableau 7: Effet de la température sur le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{+2}$  de la

t (°C)	13	25	30	35	40
T (%)	38,1	38,1	19,48	13,4	5,166

Tableau 8 : Effet du volume sur le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{+2}$  du

Volume (ml)	25	50	75	100
T (%)	38,1	54,46	62,8	54,56

Tableau 8 : Effet du PH sur le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{+2}$ 

T(%)	13,4	19,48	38,1	62,8	71,01	87,5
PH	2	3	4	5	6	7

Tableau 9: Effet de la force ionique sur le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{+2}$ 

C(ppm)	270	340	380	400	430
T (%)	62,8	54,56	79,33	87,5	38,1

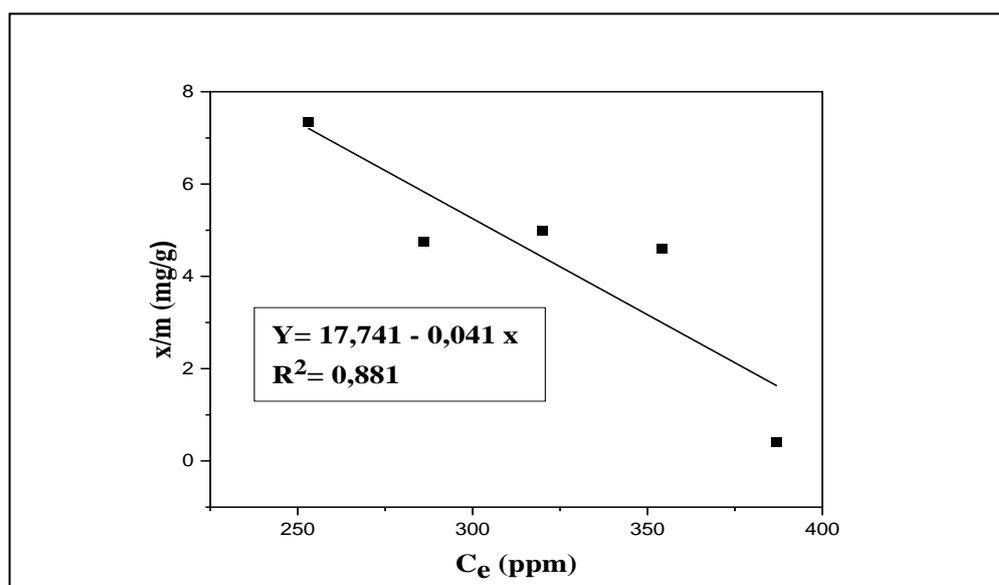


Figure 1: Isotherme d'adsorption du Zn sur la poudre des feuilles d'olivier