

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

Présenté par :

Boulaha Bochra

Fernane Lynda

**ETUDE DE L'ELIMINATION DES POLLUANTS
METALLIQUES PAR ADSORPTION**

Sous la Direction de : Dr SELAIMIA Radia

Juin 2023

REMERCIEMENT

Nous tenons tout d'abord à remercier DIEU, qui nous a donné la santé, la volonté, et la patience pour mener à terme nos études et pouvoir réaliser ce travail de recherche.

*On aimerai, tous d'abord, exprimer à Madame « **Dr SELAIMIA Radia** » notre profonde gratitude de nous avoir dirigé dans nos travaux de recherches, pour tout son apport et ses orientations durant toute la réalisation de ce mémoire par ses conseils qui nous ont appris la patience.*

Nous tenons aussi à remercier les membres de jury pour leur attention et intérêts portés envers notre travail. Merci de nous avoir honorés de votre présence.

*nos remerciements sont aussi adressés au chef du département « **Pr. HAMEL Abdelouahab** » et tous les enseignants de chimie de la faculté des sciences de la matière.*

*Nous adressons également nos sincères remerciements au « **Dr NACEF. M** » du laboratoire L.A.I.G.M et « **Dr CHELAGHMIA M.L** » pour leurs aides et leurs conseils précieux concernant l'absorption atomique,*

*Nous remercions tous les ingénieurs du laboratoire de pédagogie du département de chimie physique « **Dr. Drabla Tahar** » et « **M^{elle} Chiheb Nadia** » pour leurs aide.*

Enfin, nous adressons nos sincères sentiments de gratitude et de reconnaissance à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Je tiens d'abord à dédier ce travail à ma mère et mon père
qui m'ont poussé vers la réussite
qui m'ont soutenu et encouragé, ainsi leur compréhension et leurs
conseils*

À mes chères sœurs : FAIZA, ET DOAA

À Mon frères : Ammar

A toute ma famille et mes amis

A mon binôme : Bochra.

Linda

Dédicace

Je dédie ce travail à :

*Ma très chère mère et Mon très cher père qui m'ont toujours soutenu
et encouragé dans les moments difficiles je leurs témoigne ici
l'affection et gratitude.*

*A mon époux qui tient une place dans mon cœur, avec lui je partage
les mots la tendresse, l'amour et l'amitié...*

*A Ma petite sœur : Amina ; ma belle Famille ; Ma grande mère
Aicha ; A mon binôme : Linda.*

Bohra

Table des matières

CHAPITRE I: LES METAUX LOURDS.....	4
I.1 INTRODUCTION GENERAL :	4
I.2 LES METAUX LOURDS :	4
I.2.1 Définition :	4
I.3 LA POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT AVEC LES METAUX LOURD :	5
I.3.1 Les sources :	5
I.3.1.1 Les sources naturelles :	5
I.3.1.2 Les sources anthropiques :	6
I.4 EFFETS DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT :	6
I.5 EFFET SUR LA SANTE : [11 ;12]	7
I.5.1 Symptômes neurologiques :	8
I.5.2 Symptômes de la tête :	8
I.5.3 Symptômes digestifs :	8
I.5.4 Symptômes cardiaques :	8
I.6 ASPECT THEORIQUE SUR LE NICKEL (Ni) ET LE CADMIUM (Cd) :	9
I.6.1 Le cadmium(Cd) :	9
I.6.1.1 Définition :	9
I.6.1.2 Utilisations du cadmium :	10
I.6.2 Le nickel (Ni) :	10
I.6.2.1 Pollution par le nickel :	10
I.7 DOMAINES D'APPLICATION DES METAUX LOURDS :	11
I.8 TECHNIQUES DE DEPOLLUTION DES METAUX LOURDS :	12
I.8.1 Procédés chimiques :	12
I.8.2 Les procédés physico-chimiques :	12
I.8.2.1 Le procédé de coagulation-floculation :	13
I.8.2.2 Le procédé d'échange d'ions :	13
I.8.2.3 Le procédé d'adsorption :	14
I.9 CONCLUSION :	14
CHAPITRE II GENERALITES SUR PHENOMENE D'ADSORPTION	18
II.1 INTRODUCTION :	18
II.2 DEFINITION DE L'ADSORPTION :	18
II.3 LES ETAPES DE L'ADSORPTION :	19
II.4 LES TYPES D'ADSORPTION :	19
II.4.1 Adsorption physique :	19
II.4.2 Adsorption chimique :	20
II.5 FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION :	21
II.5.1 Propriétés de l'adsorbant :	22
II.5.2 Surface spécifique :	22
II.5.3 Porosité :	22
II.5.4 Polarité :	22
II.5.5 Qualité de l'adsorbant :	22
II.5.6 Propriétés de l'adsorbat :	22
II.5.7 Température :	22
II.5.8 Le pH de la solution :	23
II.5.9 La concentration initiale :	23
II.5.10 La force ionique :	23

II.5.11	Le temps de contact adsorbat –adsorbant :	23
II.6	APPLICATIONS DE L'ADSORPTION :	24
II.7	TYPES D'ADSORBANTS :	24
II.7.1	Adsorbants industriels :	24
II.7.1.1	Charbons actifs :	25
II.7.1.2	Les zéolites :	25
II.7.1.3	Oxydes d'aluminium ($Al_2O_3 \cdot n H_2O$) :	25
II.7.1.4	Silices (silice gel : $SiO_2, n H_2O$) :	25
II.7.1.5	Tamis moléculaires :	25
II.7.2	Adsorbants naturels :	26
II.7.3	L'olivier :	26
II.7.3.1	Sous- produits de l'olivier :	26
II.7.4	La feuille d'olivier :	26
II.7.5	Composition des feuilles d'olivier :	27
Les domaines d'utilisation des feuilles d'olivier :	29	
II.7.6	:	29
II.7.6.1	Industrie cosmétique :	29
II.7.6.2	Industrie alimentaire :	29
II.7.6.3	Dépollution des eaux :	29
II.7.6.4	Sidérurgie :	29
II.7.6.5	Biochimie :	29
II.8	MODELISATION MATHÉMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :	30
II.8.1	Isotherme de Langmuir :	30
II.8.2	Isotherme de Freundlich :	31
II.8.3	Isotherme de Dubinin–Radshkevich :	32
II.8.4	Isothermes de tamkin :	32
II.8.5	Isotherme de BET. (Brunaue, Emmett, Teller) :	33
II.9	CINETIQUE D'ADSORPTION :	34
II.9.1	Modélisation de cinétique d'adsorption :	34
II.9.1.1	Modèle pseudo ordre1 :	34
II.9.1.2	Modèle pseudo-ordre 2 :	35
II.10	CONCLUSION :	35
CHAPITRE III MATÉRIELS ET MÉTHODES		42
III.1	INTRODUCTION :	42
III.2	REACTIFS ET MATÉRIELS UTILISÉS :	42
III.2.1	Réactifs	42
III.2.2	Matériels de laboratoire :	43
III.3	MATÉRIAUX UTILISÉS COMME ADSORBANTS :	43
III.3.1	Préparation de la poudre des feuilles d'olivier :	43
III.3.1.1	Lavage :	44
III.3.1.2	Séchage :	44
III.3.1.3	Broyage et tamisage :	44
III.4	PRÉPARATION DES SOLUTIONS MÉTALLIQUES :	45
III.4.1	Préparation de la solution mère du cadmium :	45
III.4.2	Préparation de la solution mère du nickel chlorure hexa-hydrate $NiCl_2(H_2O)_6$:	45
III.5	OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ADSORPTION DES IONS DE CADMIUM SUR LES FEUILLES D'OLIVIER :	45
III.5.1	Rendement d'adsorption :	46
III.5.2	Effet du temps de contact :	46
III.5.3	Effet de la masse des feuilles d'olivier :	46
III.5.4	Effet de La concentration :	46

III.5.5	<i>Effet de La température</i> :.....	47
III.5.6	<i>Effet de la vitesse d'agitation</i> :.....	47
III.6	METHODES D'ANALYSE :	48
III.6.1	<i>Spectrométrie d'absorption atomique (Analyse du filtrat)</i> :	48
III.6.2	<i>Principe de fonctionnement</i> :	48
III.6.3	<i>Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)</i> :	50
III.6.3.1	Prétraitements des données spectrales :	51
III.6.3.2	Amélioration du signal :	51
III.7	CONCLUSION :	52
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		54
IV.1	INTRODUCTION :	54
IV.2	EFFET DE QUELQUES PARAMETRES SUR LE RENDEMENT D'ADSORPTION DE NI ET CD :.....	54
IV.2.1	<i>Effet de la concentration</i>	54
IV.2.2	<i>Effet du temps de contact</i> :	55
IV.2.3	<i>Effet de vitesse d'agitation</i>	56
IV.2.4	<i>Effet de la masse de l'adsorbant</i>	57
IV.2.5	<i>Effet de la température</i>	58
IV.3	ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION :.....	59
IV.3.1	<i>Modélisation des isothermes d'adsorption</i> :	59
IV.3.1.1	Le Cadmium :	59
IV.3.1.2	Le Nickel :	61
IV.3.2	<i>Grandeurs thermodynamique de l'adsorption</i> :.....	63
IV.4	ANALYSE DU SUPPORT PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :	65
CONCLUSION GENERALE.....		67
ANNEXES.....		69
RESUMES.....		72

Liste des figures

Figure I-1 : Le cadmium.....	9
Figure I-2 : La répartition des utilisations du nickel.....	11
Figure II-1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption.....	19
Figure II-2 : Schéma de l'adsorption physique.....	20
Figure II-3 : Adsorption chimique.....	20
Figure II-4 : Feuilles d'olivier cultivées.....	27
Figure III-1 : Feuilles d'olivier.....	43
Figure III-2 : Séchage des feuilles d'olivier.....	44
Figure III-3 : Tamassage des feuilles d'olivier.....	44
Figure III-4 : Etude de l'effet de la température.....	47
Figure III-5 : Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme.	49
Figure III-6 : Spectrophotomètre d'absorption atomique A Analyste 400 Perkin Elmer.....	50
Figure IV-1 : Effet de la concentration sur le rendement d'absorption du Ni et Cd par la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, m = 0.5 g, v= 25 ml et T= 11±2°C).....	54
Figure IV-2 : Effet du temps de contact sur le rendement d'absorption du Ni et Cd la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, m = 0.5 g, v= 25 ml et T= 11±2°C).....	55
Figure IV-3 : Effet du temps de contact sur le rendement d'absorption du Ni et Cd la poudre des feuilles d'olivier (m = 0.5 g, temps de contact = 2 heures, v= 25 ml et T= 11±2 ° c)......	56
Figure IV-4 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'absorption de Ni et Cd par la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, v= 25 ml et T= 11±2°C).....	57
Figure IV-5 : Effet de la température sur le rendement d'absorption du Ni et Cd par la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, v= 25 ml et m=0,5 g.....	58
Figure IV-6 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Cd par les feuilles d'Olivier.	60
Figure IV-7 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Cd par les feuilles d'olivier.	60
Figure IV-8 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Ni (II) par les feuilles d'olivier.....	61
Figure IV-9 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Ni (II) par les feuilles d'olivier.....	62
Figure IV-10 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Ni.....	64
Figure IV-11 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Cd.....	64
Figure IV-12 : Le spectre d'analyse par spectroscopie d'infrarouge de la poudre des feuilles d'olivier.	66

Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification périodique des éléments	5
Tableau I.2 : Quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.....	6
Tableau I.3 : Principales propriétés physico-chimiques du cadmium	10
Tableau I.4: Teneurs limites en éléments métalliques des rejets de l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie	11
Tableau II.1: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....	21
Tableau II.2: Composition chimique globale des feuilles d'olivier.	28
Tableau III.1: Equipements et verrerie utilisés lors de l'expérimentation.....	43
Tableau IV.1 : Facteurs de corrélations et constantes des isothermes d'adsorption du Cd (II) par les feuilles d'olivier.	59
Tableau IV.2 : Facteurs de corrélations et constantes des isothermes d'adsorption du Ni (II) par les feuilles d'olivier	61
Tableau IV.3 : Paramètres des modèles d'adsorption des ions Cd(II) et Ni(II) sur les feuilles d'olivier	62
Tableau IV.4 : Grandeurs thermodynamique.....	65

Liste des abréviations et symboles

C° : Degré Celsius

C_0 : La concentration initiale

C_e : Concentration de l'adsorbat a l'équilibre (mg /l)

Cd : Cadmium

g : Gramme

k : kelvin

K_L : Constante de Langmuir (L/mg)

K_F : Constante de Freundlich

Ni : Nickel

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unités de masse de l'adsorbant a l'équilibre (mg /l)

R : Constante des gaz parfaits (8.314 Joule /mole k)

R^2 : Coefficient de corrélation

Tr/ min : Tour /min

T% : Taux d'élimination

V : Volume de la solution

% : Pour cent

ΔG : Enthalpie libre standard (kJoule/mole)

ΔH : Enthalpie Standard (kJoule/Mole)

ΔS : Entropie standard (Joule/mole)

Introduction générale

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer divers polluants, notamment les effluents industriels et agricoles résultants de l'utilisation intensive des fertilisants et des pesticides. Les produits sanitaires et pharmaceutiques constituent aussi l'une des causes majeures de la pollution de l'environnement [1].

Parmi ces conséquences, la présence des métaux lourds, qui sont rejetés en quantités très faibles mais leur toxicité se développe par bioaccumulation [2]. Les métaux lourds présents dans l'environnement aquatique proviennent des sources naturelles (l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts) et des sources anthropogènes (les effluents d'extraction minières, industriels et domestiques). Cependant, l'industrie reste le premier responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds comme le Cuivre(Cu), l'Arsenic, le Zinc(Zn), le Plomb(Pb), le Cadmium(Cd) et le Chrome(Cr) [2].

Des nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on cite les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Diverses recherches ont 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 telle que l'adsorption.

L'est à ce titre que nous nous sommes intéressés à l'adsorption du cadmium et du nickel par un sous-produit de l'olivier : les feuilles d'olivier.

Le présent travail comporte deux parties l'une pratique et l'autre théorique, réparties sur quatre chapitres :

- La première partie regroupe deux chapitres dédiés aux données bibliographiques de base portant sur les métaux lourds et des généralités sur l'adsorption et les produits de l'olivier.
- La deuxième partie est consacrée dans l'étude expérimentale à savoir le protocole d'obtention de l'adsorbant et les différentes techniques de caractérisation (la spectroscopie infrarouge et l'absorption atomique).

L'étude détaillée sur les différents paramètres influençant la réaction d'adsorption, l'étude des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique de l'adsorption est également présentée dans ce chapitre.

Une conclusion générale illustre les résultats de travail.

Références bibliographiques

[1] F,Zahaf. (2017). Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat. Université de mascara.

[2] C,Boukerche. (2018). Adsorption des métaux lourds (chrome et cadmium) par l'utilisation des adsorbants naturels : l'argile (bentonite). Mémoire de fin d'étude. Université M'hamed bougerra boumerdes.

Chapitre I : Les métaux lourds

CHAPITRE I : Les métaux lourds

I.1 Introduction

La pollution peut être définie comme toute forme de contamination ayant un impact nocif sur les organismes de l'écosystème, en modifiant le taux de croissance et la reproduction d'espèces végétales ou animales, ou en interférant avec les commodités humaines, le confort, la santé ou les valeurs de la propriété [1].

La pollution des eaux est aujourd'hui un problème sérieux en termes d'environnement. La volonté de résoudre ce problème général est marquée à la fois par une notion de temps et de type de polluants rejetés (métaux lourds, hydrocarbure, colorant ...) [2]. L'activité humaine est responsable de l'introduction de divers polluants dans l'environnement et plus particulièrement dans le milieu aquatique. Certains polluants peuvent être biodégradables et disparaissent avec le temps alors que d'autres ne le sont pas et peuvent persister, s'accumuler et devenir toxiques.

La présence de métaux lourds dans les eaux usées est intéressante en raison des effets toxiques connus sur le milieu récepteur et également sur la performance des procédés de traitement biologique des déchets. Les métaux lourds dans les habitats contaminés peuvent s'accumuler dans les micro-organismes, telles que la faune et la flore aquatique, par conséquent peuvent entrer dans la chaîne alimentaire humaine et entraîner des problèmes de santé [3].

I.2 Les métaux lourds

I.2.1 Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc. [4].

D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

Les métaux lourds montrés dans le tableau I.1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d insaturée, y compris les lanthanides et

les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe aussi parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [5].

Tableau I.1: Classification périodique des éléments

Bloc S												Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										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		

I.3 La pollution d'environnement avec les métaux lourds

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, elles forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (gégène). [6]

I.3.1 Les sources

I.3.1.1 Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, on cite : l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. [7].

I.3.1.2 Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [8].

Les sources anthropogènes sont les suivantes.

- Activités pétrochimiques.
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment).
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations).
- Incinération de déchets.
- Produits (électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents).
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Tableau I.2 : Quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement

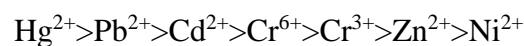
Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu,
Alliages et soudures	Fe
Biocides (pesticides, herbicides)	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Verre	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Engrais	As, Sn, Mn
Matières plastiques	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Produits dentaires et cosmétiques	Cd, Sn, Pb
Textiles	Sn, Hg
Raffineries	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.4 Effets des métaux lourds sur l'environnement

La connaissance actuelle de la contamination des écosystèmes aquatiques par les métaux lourds révèle une complexité éco-toxicologique extrême, due aux multitudes interrelations existantes entre les facteurs abiotiques du milieu, les facteurs biotiques et les nombreuses formes de dérivés des métaux présents dans les différents compartiments des écosystèmes [10].

La présence des contaminants chimiques toxiques peuvent être à l'origine de la disparition de certaines espèces animales et/ou végétales et par conséquent, entrainer le dysfonctionnement de la chaîne trophique (faible biodiversité), induisant des effets dévastateurs sur la balance écologique de l'environnement aquatique.

La présence des éléments traces métalliques (métaux lourds) dans les milieux aquatiques est une des conséquences de leur mise en solution dans l'eau, c'est la biodisponibilité, dont les principales cibles sont les poissons qui les accumulent au niveau de leurs tissus et organes faute de leur dégradation, l'une des causes sérieuses de leur persistance est leur bioamplification dans la chaîne alimentaire. Les sédiments contaminés peuvent constituer une réserve dans les fonds aquatiques et servir ainsi de source secondaire de micropolluants à l'interface sédiment- eau suite à leur relargage dans l'eau toutefois que les conditions physicochimiques le permettent et peut constituer une menace pour le milieu Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :



I.5 Effet sur la santé [11 ;12]

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, et 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
- toutes sortes d'insomnies
- dépression

I.5.1 Symptômes neurologiques

- fourmillement des mains
- sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs
- (symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure)
- léger tremblement des mains.

I.5.2 Symptômes de la tête

- saignement des gencives
- gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu
- dents qui bougent
- mauvaise haleine
- sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- abcès buccaux
- vertiges
- sifflement dans les oreilles
- troubles de l'audition
- difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet)

I.5.3 Symptômes digestifs

- allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- coliques

I.5.4 Symptômes cardiaques

- arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité Cardiaque problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé).

I.6 Aspect théorique sur le nickel (Ni) et le cadmium (Cd)

I.6.1 Le cadmium(Cd)

I.6.1.1 Définition

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Cet élément, qui appartient à la famille des métaux de transition, a été découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer [13].

Ce métal mou, blanc bleuté, est chimiquement similaire aux deux autres métaux stables du groupe IIB, le zinc et le mercure [14]. Il est présent naturellement dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il n'est habituellement pas présent comme métal pur dans l'environnement, mais dans son état d'oxydation unique c'est à dire +2 ; et est combiné à d'autres éléments comme l'oxygène (CdO ; oxyde de cadmium), le chlore (CdCl₂ ; chlorure de cadmium) ou le soufre (CdS ; sulfure de cadmium). Par ailleurs, Il se combine aussi très facilement avec le soufre minéral et organique. En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydrates ou de complexes organiques ou inorganiques [15,16].



Figure I-1 : Le cadmium

Tableau I.3 :Principales propriétés physico-chimiques du cadmium [17].

Numéro atomique	48
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Masse atomique	112,4 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,7
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Conductivité électrique	13,8×10 ⁶ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	96,8 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ , 5s ² , 4d ¹⁰
Rayon atomique	1,71 Å

I.6.1.2 Utilisations du cadmium

Le cadmium est principalement utilisé dans les revêtements électrolytiques des métaux (placage au cadmium), dans de nombreuses compositions d'alliages à bas point de fusion (soudage, brasure), dans les peintures et dans l'industrie nucléaire (barres de réacteur). Il est également ajouté comme stabilisant (anti-UV) pour les polymères et le PVC. Cependant, son utilisation principale est dans la fabrication d'accumulateurs, de batteries Ni-Cd [18] rechargeables, d'équipements à rayons X et d'imagerie infrarouge, représentant plus de 70% [19].

I.6.2 Le nickel (Ni)

I.6.2.1 Pollution par le nickel

Le nickel, comme la majorité des métaux lourds, est toxique à des concentrations élevées. Il présente des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. Le nickel n'est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles [20]. La répartition des utilisations du nickel primaire dans le monde est représentée dans la figure I.2. L'exposition humaine au nickel peut provenir de différentes sources (air, eau et aliments) [21]. La toxicité chronique du nickel pour les humains a le potentiel de produire une variété d'effets pathologiques chez l'homme variant de la dermatite de contact, la fibrose pulmonaire, maladies cardiovasculaires et rénales et le cancer des poumons et du nez [20,22, 23].

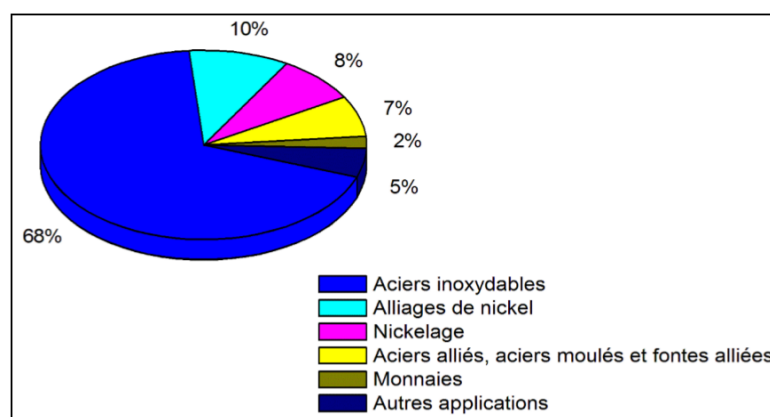


Figure I-2: La répartition des utilisations du nickel

Tableau I.4.: Teneurs limites en éléments métalliques des rejets de l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie

Métal lourd	Concentration maximale (mg/L)					
	France	Allemagne	Etats-Unis	Suisse	Belgique	Algérie
Nickel (Ni)	5	3	4,1	2	3	5
Cuivre (Cu)	2	1	4,5	0,1	2	3
Zinc (Zn)	5	3	4,2	2	5	5
Aluminium (Al)	5	3	-	10	2	5
Fer (Fe)	5	2	-	1	3	5
Cadmium (Cd)	0,2	3	1,2	0,2	1	0,2
Plomb (Pb)	1	-	0,6	1	1	1
Mercure (Hg)	0,005	-	-	0,1	0,1	0,01

I.7 Domaines d'application des métaux lourds

Les métaux lourds sont utilisés dans de nombreux processus et applications techniques et industriels et peuvent arriver involontairement jusqu'à l'environnement ou aussi jusqu'à certains produits [25,26]. On cite notamment l'utilisation de :

- Plomb dans la fabrication des batteries automobiles, et d'une façon massive dans les peintures en offrant des couleurs vives et stables, et la protection des bois et boiseries, puis a constructions en acier.
- Cadmium dans les piles et accumulateurs, les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants (émail, glaçure) et aussi comme un protecteur contre la corrosion, en particulier saline).
- Mercure dans les instruments de mesure, dans les tubes fluorescents...

- Zinc dans la galvanisation des aciers (l'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels) et en agriculture, comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires.
- Cuivre dans les canalisations d'eau.
- L'étain, le zinc, le fer ou le plomb dans les emballages tels que les conserves alimentaires qui sont en contact direct avec le métal de la boîte.

I.8 Techniques de dépollution des métaux lourds

I.8.1 Procédés chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques [27]. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont :

- L'ozone O_3 est le plus utilisé avec un pouvoir oxydant élevé.
- Le chlore est réservé à la désinfection de l'eau potable avant sa distribution.
- Le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide).
- Les oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate.

Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme l'coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [28].

Le procédé d'oxydation avancé est appliqué à la décoloration des eaux, à la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, au traitement des eaux usées industrielles, au traitement de lixiviat d'enfouissement, au traitement de boues municipales, etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [29].

I.8.2 Les procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques, lors du traitement des eaux usées ou résiduaires, ont pour objectif la séparation des particules solides, des huiles et des acides gras.

On distingue dans cette catégorie, les techniques suivantes : la filtration, la coagulation-floculation, l'adsorption, la flottation, les résines échangeuses d'ion et l'électrolyse. Le traitement physico-chimique de l'eau est souvent une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique [30,31].

1.8.2.1 Le procédé de coagulation-floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques (Il facilite l'élimination des matières en suspension et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs). Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon considerable les substances organiques malgré leur état dissous [32].

Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

C'est donc un traitement physique permettant d'éliminer tous ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions flocculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [33,34].

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un flocc sont : le sulfate d'alumine $[Al_2(SO_4)_3]$, l'aluminate de sodium $[NaAlO_2]$, le chlorure d'aluminium $[AlCl_3]$, le chlorure ferrique $[FeCl_3]$, le sulfate ferrique $[Fe(SO_4)_3]$, le sulfate ferreux $[FeSO_4]$, le sulfate de cuivre $[CuSO_4]$, et les poly électrolytes.

1.8.2.2 Le procédé d'échange d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des polymères organiques tridimensionnels, insolubles dans l'eau, généralement des copolymères de styrène et de divinylbenzène (DVB) ou d'acide méthacrylique, sur les quels sont greffés des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables, capables d'échanger leurs ions associés avec ceux d'une solution extérieure [35,36]. On distingue deux catégories de résines selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique :

- Les résines cationiques (ou échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides qui fixent les cations. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type anionique.

- Les résines anioniques (ou échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques qui fixent les anions. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type cationique [37].

I.8.2.3 Le procédé d'adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles.

L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet des plusieurs travaux. L'adsorption des molécules organiques, telles que celles des colorants et des produits phénoliques, sur les Feuilles d'olivier est une technique de traitement efficace. Cependant, les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leur coût. De plus, cette technique ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de traitement des déchets solides. Par ailleurs, la régénération des Feuilles d'olivier est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [38].

I.9 Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi aux rejets industriels.

Aujourd'hui, l'adsorption particulièrement par les Feuilles d'olivier est devenue une opération très utilisée pour la purification des eaux, eaux usées et dans une gamme variée de problèmes environnementaux.

Références bibliographiques

- [1] Clark, R.B. (2001). Marine pollution, 5^{ème} édition Oxford University Press.
- [2] Mimanne, G. et al. (2014). Study of the adsorption of heavy metals (Pb and Cd) in aqueous solution on activated Carbon and Sodium montmorillonite from western Algeria. *J. Mater. Environ. Sci.* 5(4): p. 1298-1307.
- [3] Ong, S.-A., et al. (2010). Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge. *J Science Asia*, 36(3): p. 204-209.
- [04] Arris S. (2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréales » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [05] Bensaha S. (2010) « La décontamination des eaux usées sur un support naturel » Mémoire de magister de l'université de Tlemcen-Algérie
- [6] Krupka. K.M. (1999). Understanding variation in partition coefficient, K_d , Values.
- [7] AFNOR, (1988). Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris
- [8] Weiss, D., Shoty, W., Kempf, O. (1999). Archives of Atmospheric Lead Pollution. *Naturwissenschaften*.
- [9] Bouktah H. (2008). « Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbants » Mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie
- [10] Zhang, L. & Wang, W. X. (2007). Waterborne cadmium and zinc uptake in a euryhaline teleost *Acanthopagrus schlegelii* acclimated to different salinities. *Review Aquatic Toxicology*, 84(2): p. 173-181. Elsevier.
- [11] M. Dietrich Klinghardt, le 14 mai (1998) Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich.
- [12] 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.
- [13] <https://www.5nplus.com/fr/cadmium.html> Consulté le 21/05/2022

- [14] Callender, E. (2003). Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.) Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, p. 67-105.
- [15] ATSDR. (1999). Toxicological Profiles for aluminium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA:U.S department of Health and Human Services. Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
- [16] Baize D. Paquereau, H. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. Revue Etude et gestion des sols, vol. 4, p. 77-94.(France).
- [17] Khalfaoui A. (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, mémoire de doctorat en génie de procédés, université de Mentouri de Constantine
- [18] Oussalah C. (2012). Adsorption du cadmium sur un tensioactif anionique. Thèse de Magister.
- [19] Benadda B. (2002). Etat de l'art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées cas du cadmium, du mercure et du plomb. LAEPSI Insa de Lyon
- [20] Denkhaus E, Salnikow K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. Critical Reviews in Oncology–Hematology 42 p:35-56.
- [21]. Cempel M., Nikel G. (2006). Ni: a review of its sources and environmental toxicology. Polish Journal of Environmental Studies 15 p: 375-382.
- [22] Hasar H. (2003). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. J. Hazard. Mater. 97 p: 49–57, 2002;
- [23] Kasprzak K.S., Sunderman Jr F.W., Salnikow K. (2003). Nickel carcinogenesis. Mutation Research. Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis 533 p: 67-97
- [24] Boelin J.C. (1997). Analyse des eaux résiduaires. Mesures de la pollution p 4200 traité analyse et caractérisation. Techniques de l'ingénieur volume P:5.
- [25] Borsali Sofia, (2015). Evaluation de la contamination métallique dans trois organes (foie, gonades et muscle) du Rouget de roche *Mullus surmuletus* (L.1758) par quatre métaux lourds (Zn, Cu, Cd, Pb) pêché dans la baie d'Oran p 17-33. Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen

[26] <https://www.senat.fr/rap/100-261/100-26195.html>

[27] Okumura T. (1992). Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone. *J. Water Pollut. Research*.15p: 62-69.

[28] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 7,p: 247-255.

[29] François Zaviska. (2011). Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Thèse de doctorat de l'université du Québec. P :27-28

[30] Vandevivere P.C., Bianchi R. and Verstraete W. (1998). Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*p : 72, 289-302.

[31] Forgacs, E., Cserhàti, T. and Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from waste waters. *Review. Environment International*.p :30, 953-971.

[32] L. Hecini, S. Achour. (2010). Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation floculation. *Sciences & Technologie B. Sciences de l'ingénieur*. p. 35-40.

[33] Daniel Gagnon. (2000). Nouvelle approche de traitement des eaux usées papetières. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières. p56-57.

[34] Yves Mottot. (2000). Coagulants et floculants, Texte de la 279^e conférence de l'Université de tous les savoirs

[35] B. Tremillon. (1965). Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier villard, thèse de doctorat Paris 6.

[36] J. Korkish. (1989). Handbook of ion exchange resins, their application to inorganic analytical chemistry. Vol I à VI. CRC Press. Boca Raton. Florida.

[37] Emilie Lafond. (2013). Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne. p : 7

[38] Bouaziz Karime. I. (2014). Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Université de Toulouse. Université Toulouse III-Paul Sabatier.

***Chapitre II : Généralités sur
phénomène l'adsorption***

CHAPITRE II Généralités sur phénomène d'adsorption

II.1 Introduction

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 aussi l'enlèvement des métaux lourds des eaux usées.

En effet, l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela, son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emplois. ce chapitre illustre quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur ce procédé.

II.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (un phénomène physique de molécules à la surface d'un solide) qui peut se produire entre un solide et un gaz, de même entre solide et liquide.

Ce phénomène est commun à toutes les surfaces. A l'interface, les forces attractives entre molécules ne sont pas du tout compensées direction, qui est maintenue par la force résiduelle vers l'extérieur. Ces avantages indiquent l'énergie de surface par unité de surface, comparable à la tension liquide superficielle. Lors du déplacement de particules (gaz ou soluté) à la surface, on parle d'adsorption [1]. Cette adsorption se produit spontanément et est accompagnée d'une diminution de l'énergie libre du système, il est un phénomène toujours exothermique. L'étude de l'équilibre d'adsorption permet de connaître la résolution maximale et peut être obtenue dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse à laquelle on s'approche de l'équilibre est une question d'étude dynamique. L'adsorption, qui dépend du taux des composants du mélange à séparer, se fait par diffusion dans l'adsorbant et le fluide [1].

II.3 Les étapes de l'adsorption

L'adsorption se produit en quatre étapes (Weeber et Smith, 1987) :

- ✓ Première étape : transfert très rapide de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide (par transformation ou diffusion) associée aux particules solides.
- ✓ Deuxième étape : L'adsorbat est transféré à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. étape rapide. •
- ✓ Troisième étape : Diffusion au sein de la particule d'adsorbant selon deux voies sous l'influence du gradient de concentration (étape lente). •
- ✓ Quatrième étape : Adsorption en micropore (étape très rapide) Après un temps de contact suffisant, un équilibre est atteint, en fonction de l'adsorbant, des molécules à adsorber et de la température.

L'adsorption est un phénomène exothermique c'est-à-dire Si la température augmente, elle diminue (SAGEP.2006).

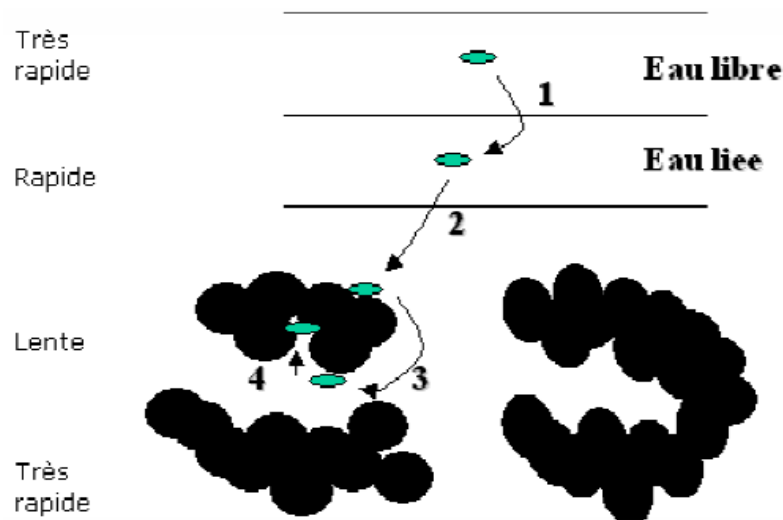


Figure II-1: Etapes décrivant le phénomène d'adsorption

II.4 Les types d'adsorption

II.4.1 Adsorption physique

C'est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques comme les forces de dispersion de London qui suscitent des interactions entre dipôles instantanés au sein de molécules non

polaires, et d'interactions spécifiques comme les forces coulombiennes qui suscitent des interactions entre ions ou entre ions et dipôles.

L'importance des unes ou des autres est fonction du couple adsorbat (molécule qui s'adsorbe)/adsorbant (surface d'adsorption) [3].

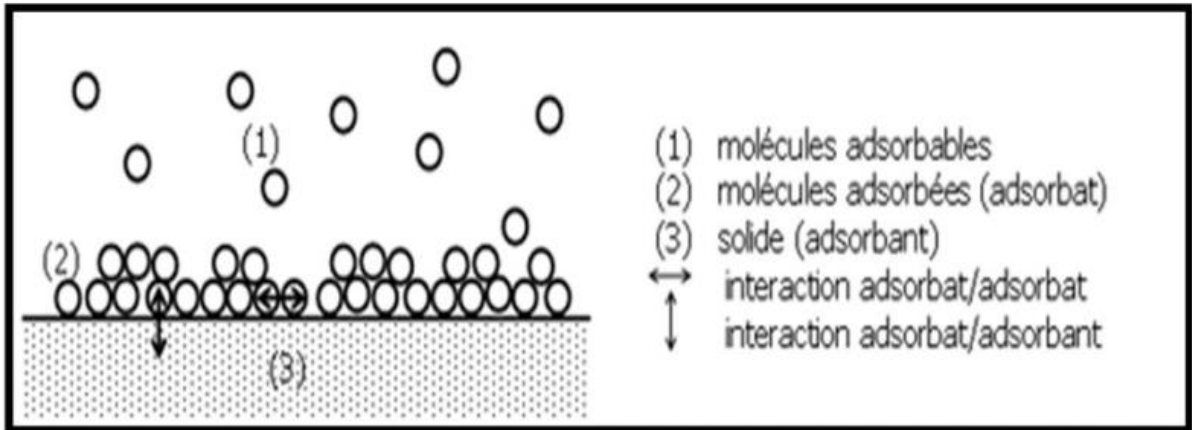


Figure II-2: Schéma de l'adsorption physique. [4].

II.4.2 Adsorption chimique

Se réalise par la formation des liaisons chimiques nettement supérieures aux forces de Van der Waal avec mise en commun ou transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat qui résulte une modification dans la structure moléculaire des molécules d'adsorbat. Ces modifications libèrent de l'énergie (chaleur) comprise entre 40 et 200 kJ/mol ce qui veut dire que ce phénomène est exothermique et généralement irréversible [5,6].

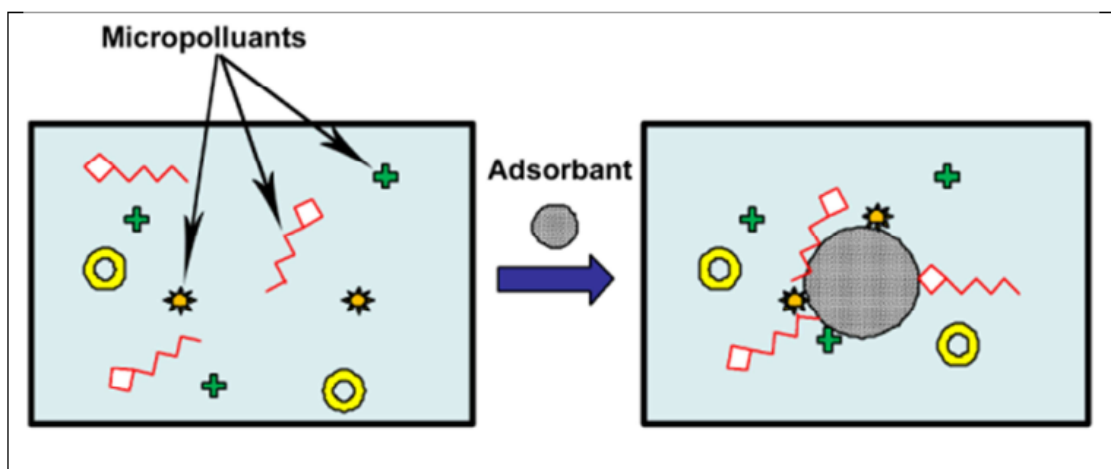


Figure II-3: Adsorption chimique

Tableau II.1: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [8].

<u>Les propriétés</u>	<u>Physisorption</u>	<u>Chimisorption</u>
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Température du Processus ◆ Liaison entre liquide et solide ◆ Effet à distance ◆ Energie ◆ Désorption ◆ Cinétique 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Relativement basse ◆ Physique, type Van Der Waals. ◆ Adsorption en plusieurs couches ◆ Faible ◆ Facile ◆ Très rapide 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Plus élevée ◆ Chimique, type covalent ◆ Adsorption en monocouche ◆ Plus élevée ◆ Difficile ◆ Très lente ◆

II.5 Facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est gouverné par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases représentant la limite du processus d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre différents adsorbats. Plusieurs facteurs Affectant ainsi des phénomènes tels que la concentration des polluants en solution.

Les propriétés hydrodynamiques de l'échange (notamment le temps de contact) et même Les propriétés des solutions comprennent le pH, la force ionique et la température [9,10]. Exister En général, la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente lorsque la température diminue et L'adsorption dégage de la chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, Elle est donc favorisée par les basses températures [11,12]. D'autres facteurs tels que la solubilité, La structure, la charge et la polarité des polluants affectent également l'adsorption [13, 14, 10].

II.5.1 Propriétés de l'adsorbant

Les solides adsorbants ont des propriétés physico-chimiques, mécaniques et Notamment la géométrie.

II.5.2 Surface spécifique

En milieu liquide, l'adsorbant agit d'abord par sa surface externe ; comme pour leurs surfaces internes et peuvent avoir un diamètre supérieur à la valeur requise pour une adsorption rapide du gaz. Plus la surface spécifique est grande, meilleur est l'effet d'adsorption [15].

II.5.3 Porosité

Si la taille du pore est inférieure au diamètre de l'une des molécules des composants de la solution, l'adsorption du composé se produit dans une monocouche.

II.5.4 Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les substances polaires, tandis que les solides non polaires adsorbent les corps non polaires [16]

II.5.5 Qualité de l'adsorbant

Plus la capacité d'adsorption est grande, plus la masse de l'adsorbant est importante. Les solutions comptent jusqu'à saturation.

II.5.6 Propriétés de l'adsorbant

Pour avoir une bonne adsorption, il faut d'abord qu'il y ait une affinité entre solides et solutés. En général, les solides polaires adsorbent préférentiellement autres corps polaires. D'autre part, les solides non polaires adsorbent préférentiellement les substances non polaires et l'affinité pour les substrats augmente avec la masse moléculaire. Adsorbants [17].

II.5.7 Température

De plus, lorsque la température diminue, la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente. L'adsorption libère/absorbe la chaleur d'adsorption comme toute réaction Exothermique/endothermique, favorisant ainsi les basses/hautes températures [18].

Autres facteurs liés aux conditions opératoires : on cite particulièrement

II.5.8 Le pH de la solution

La valeur du pH est le paramètre principal qui a un effet non négligeable sur les propriétés d'adsorption .dans la plus part des cas. Les meilleurs résultats sont acquis au pH le plus bas. Effet du pH sur la biosorption du chrome hexa valent sur le carbone actif indique que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH entre (4,8 et 5,6), puis avec pH [19]. L'efficacité d'adsorption diminue lorsque la valeur du pH est supérieure à 5,6, Principalement en raison des espèces d'hydroxyde de chrome

II.5.9 La concentration initiale

L'étude faite sur l'adsorption du chrome(VI) sur le charbon actif conclue que l'effet de la concentration en Cr(VI) est étudié entre 5 et 200 Mg/L à un pH de 3. Le pourcentage de Cr(VI) adsorbé est de 99% pour une concentration initiale de 5 Mg/L. Ce pourcentage chute à 67% pour une concentration initiale de 200 Mg/L. Les pourcentages d'adsorption sont de 94% et de 44% pour des concentrations initiales respectives de 5 et 150 Mg/L. Le pourcentage de Cr(VI) adsorbé est donc très dépendant de sa concentration initiale

II.5.10 La force ionique

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour L'adsorbant le plus polaire. Adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorures, phénols et autres dérivés du benzène) à Adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). D'autre part, elle Indifférent au absorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [21].

II.5.11 Le temps de contact adsorbat –adsorbant

Le temps de contact est l'un des facteurs les plus importants affectant l'efficacité d'adsorption. Sari et Tuzen [22] ont étudié l'adsorption du chrome VI sur la surface Les algues rouges montrent une augmentation de l'efficacité d'adsorption avec le temps Exposition jusqu'à 90 minutes. Au-delà de cette valeur, l'adsorption est constante, donc un équilibre d'adsorption est atteint. MANJEET et al [23] ont montré que l'adsorption de Ni(II) à 50,8 %, et le temps de contact est passée de 10 minutes à 180 minutes. Capacité d'adsorption maximale Ni(II) obtenu en 120 minutes.

II.6 Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation à savoir: -La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes -La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité

.-La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz
- . - Le raffinage des produits pétroliers et la catalyse de contact
- . - La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides
- . - La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [24].

II.7 Types d'adsorbants

II.7.1 Adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes [25] :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée
- une aptitude à être facilement régénères et utilises de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élève

Les adsorbants les plus utilisés sont :

II.7.1.1 **Charbons actifs**

Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone : bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers.

II.7.1.2 **Les zéolites**

Une zéolithe, ou zéolite est un cristal formé d'un squelette microporeux d'alumino-silicate, dont les espaces vides connexes sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau.

II.7.1.3 **Oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)**

L'oxyde d'aluminium(III) ou monoxyde d'aluminium est un composé chimique de formule Al_2O_3 . Il a été détecté dès les années 1960 en phase gazeuse dans la haute atmosphère ainsi que dans le milieu interstellaire par spectroscopie.

II.7.1.4 **Silices (silice gel : $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)**

La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO_2) qui entre dans la composition de nombreux minéraux. La silice existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates, les groupes SiO_2 étant alors liés à d'autres atomes (Al : Aluminium, Fe : Fer, Mg : Magnésium, Ca : Calcium, Na : Sodium, K : Potassium...). Les silicates sont les constituants principaux du manteau de l'écorce terrestre. La silice libre est également très abondante dans la nature, sous forme de quartz, de calcédoine et de terre de diatomée. La silice représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale.

II.7.1.5 **Tamis moléculaires**

Le terme tamis moléculaire tient son origine de MC Bain et définit un matériel solide et poreux qui a la propriété d'agir comme un tamis à l'échelle moléculaire. Il s'agit d'une classe d'adsorbant qui a la capacité de retenir certaines molécules à l'intérieur de ses pores. Dans l'idéal, il possède des pores de petite taille distribués de manière homogène. Il a de ce fait une grande surface spécifique.

Les zéolithes sont un exemple de tamis moléculaire d'origine naturelle ; mais il existe également de nombreuses zéolithes synthétiques pouvant s'appliquer à diverses tailles de molécules.

II.7.2 Adsorbants naturels

L'utilisation des matières biologiques normales est une alternative prometteuse due à leur abondance relative et leur basse valeur marchande. Récemment, beaucoup de sources industrielles, agricoles et de sylviculture sont employées comme adsorbants. Parmi eux, on peut citer, les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, le crabe, les feuilles d'olivier, les coquilles, les ligno-celluloses des déchets solides, la canne à sucre et divers autres produits agricoles [26]. La capacité d'adsorption de ces adsorbants à prix réduit est comparée à celle employant le charbon actif pour la récupération des métaux lourds des eaux polluées [27].

II.7.3 L'olivier

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile (huile d'olive vierge et huile de grignons) laisse deux résidus l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). De plus l'olivier à travers la taille (annuelle, bisannuelle, de rajeunissement, etc.) engendre des feuilles, des brindilles et du gros bois.

II.7.3.1 Sous- produits de l'olivier

Bien que la production de l'olivier soit répartie sur les cinq continents, elle est surtout prédominante dans la zone du Bassin Méditerranéen qui représente 98% de la surface, des arbres en production et 97% de la production totale d'olives [28]. L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile d'olive comme produit principal, trois sous-produits de type solide (produits de la taille des oliviers, les grignons d'olive) et de type liquide (margines d'olive). Après la récolte des olives, les oliviers subissent en général une taille sévère un an sur deux et une taille légère l'année suivante. Les quantités des produits de la taille ont été estimées à 25 kg de feuille et brindilles (diamètres inférieurs à 3 cm) produites par an et par arbre. Par ailleurs, les quantités des grignons d'olive et des margines dépendent étroitement du procédé de trituration appliqué [29].

Dans le but de la réduction de la pollution de l'environnement et de la mise en valeur du secteur oléicole en Algérie, la valorisation de ces sous-produits est devenue une nécessité écologique et économique.

II.7.4 La feuille d'olivier

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 activités biologiques (antibactérienne, antioxydant, antivirale) et thérapeutique.

II.7.5 Composition des feuilles d'olivier

Les feuilles fraîches d'olivier sont caractérisées par une matière sèche aux alentours de 50%. Le Tableau 3 montre sa composition chimique globale selon différents auteurs. La composition chimique des feuilles varie en fonction de nombreux facteurs : variété, conditions climatiques, époque de prélèvement, âge des plantations (Nefzaoui, 1995).

Les feuilles sont particulièrement riches en carbohydrates. La matière organique est constituée par des protéines, des lipides, des monomères et polymères phénoliques (tel que les tannins) et principalement par des polysaccharides (tel que cellulose, hémicelluloses). La teneur en protéine est faible dans les feuilles d'olivier [30].



Figure II-4: Feuilles d'olivier cultivées

Tableau II.2: Composition chimique globale des feuilles d'olivier. [31].

Eau	46.2-49.7 ^a
Lipides	1.0-1.3 ^a
Protéines	5-7.6 ^a
Minéraux	2.8-4.4 ^a
Carbohydrate	37.1-42.4 ^a
Fibre brute	Valeur non déterminée
Cellulose	Valeur non déterminée
Hémicellulose	Valeur non déterminée
Lignine	Valeur non déterminée
Poly phénols totaux	1.3-2.3 ^b
Tannins soluble	Valeur non déterminée
Tannins condensés	Valeur non déterminée

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.

Tableau II.3 : Composition en minéraux des feuilles d'olivier (exprimé en g par Kg de matière sèche)

Minéraux	Concentration
Calcium (Ca)	12.7
Phosphore(p)	2.1
Manganèse (Mg)	1.9
Potassium (k)	6.3
Fer (Fe)	273.0
Cuivre (Cu)	10.7
Zinc (Zn)	21,3
Magnésium (Mn)	50,0

II.7.6 Les domaines d'utilisation des feuilles d'olivier

Les domaines d'utilisation des feuilles d'olivier sont très diversifiés :

II.7.6.1 Industrie cosmétique

De par leur propriété radio-protectrice et antiviellissement, les feuilles d'olivier sont utilisées comme ingrédient dans la production de quelques produits cosmétiques et diététiques, tels que les crèmes, les savons [33, 34, 35].

II.7.6.2 **Industrie alimentaire**

les feuilles d'olivier sont utilisées pour l'amélioration de la qualité et la conservation des aliments tels que les huiles, la viande et d'autres aliments [36,37].

II.7.6.3 **Dépollution des eaux**

Les feuilles sont utilisées aussi comme adsorbant pour enlever les métaux lourds comme le cadmium dans le milieu aqueux [38].

II.7.6.4 **Sidérurgie**

Elles inhibent la corrosion acide de l'acier [39].

II.7.6.5 **Biochimie**

Les feuilles d'olivier sont utilisées dans la biosynthèse de nanoparticule d'or en plus d'autres utilisations [40]. D'autres domaines comme, pharmaceutique, thérapeutique, alimentation animale utilisent les feuilles d'olivier dans des diverses applications.

II.8 Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

Une isotherme décrit la relation en équilibre à une température donnée, Relation entre la concentration d'adsorbat dans la phase liquide et la concentration adsorbée en surface Adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connues sont Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmet et Teller). Les deux premiers modèles sont utilisés pour l'adsorption une seule couche. En revanche, le BET est plus adapté à l'adsorption multicouche [41].

II.8.1 Isotherme de Langmuir

Les réactions d'adsorption sont généralement décrites à l'aide du modèle d'adsorption Langmuir. Le modèle est basé sur des considérations d'équilibre chimique de surface et Développé à l'origine pour expliquer les réactions d'adsorption. Il a été proposé en 1918 ; le modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption produite à des endroits locaux d'égale énergie ;
- L'adsorption produite dans la monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées en surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) [42].
- Le nombre de sites d' adsorption sur la surface est limité.

$$Q_e = Q_{max} \frac{bc_e}{1+bc_e} \quad (\text{Équation II-1})$$

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l' équilibre par gramme de solide (mg/g)

C_e : concentration de soluté dans la solution à l' équilibre (Mg/L)

Q_{max} : capacité maximale d' adsorption (mg/g)

b : constante cinétique de Langmuir (L/Mg)

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [43] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

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.

II.8.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique. Cette équation est parmi les isothermes le plus largement répandues pour la description de l'équilibre d'adsorption. Elle est capable de décrire l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur une large variété d'adsorbants.

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

Où

Q_e : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g),

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l),

K_F et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné [44]

La linéarisation du modèle de Freundlich nous donne l'équation suivante :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e \quad (\text{II.3})$$

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.

II.8.3 Isotherme de Dubinin–Radshkevich

Dubinin et ses collègues ont conçu cette équation pour sous-critique des solides microporeux où le processus d'adsorption suit un mécanisme de remplissage des pores sur une surface énergétiquement non-uniforme [45] Avec :

$$Q_e = Q_{mdr} \times e^{-\beta q^2} \quad (II .4)$$

Q_{mdr} : capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mg /g)

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$)

q : potentiel de Polanyi,

R : constante universelle de gaz ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Q_e : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g),

$$Q = R \times T \times \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (II .5)$$

II.8.4 Isothermes de tamkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, a cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant: selon cette formule [46]:

$$q_e = B \ln (A C_e) \quad (II .6)$$

$$\text{Linéarisée sous la forme : } q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (II .7)$$

Où

$$B = RT/bT \quad (II .8)$$

B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),

A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g),

R : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température (K),

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

b_T : fonction de la chaleur d'adsorption

II.8.5 Isotherme de BET. (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation. L'isotherme de **BET** est représentée par l'équation suivante [47] :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \frac{c}{c_0}}{1 - \frac{c}{c_0} [1 + (K_B - 1) \frac{c}{c_0}]} \quad (\text{II .9})$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C₀: Concentration initiale (mg/L).

q_t: Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m: Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

K_B: Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-10) en $C/q_e(C_0-C)$ en fonction de C/C_0 permettent de déterminer le K_B et q_m

$$\frac{c}{q_e(c_0-c)} = \frac{1}{q_m k_B} + \frac{k_B-1}{q_m k_B} \frac{C}{C_0} \quad (\text{II .10})$$

II.9 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est contrôlé par la diffusion des molécules et atteint son équilibre relatif assez rapidement .toutefois il 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. Les étapes de transfert d'adsorbat sont [48] : Le transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert d' adsorbat du sein de fluide a la surface externe des particules. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. La réaction (physique ou chimique) des adsorbats a la surface interne de l'adsorbant, généralement dans les micropores.

II.9.1 Modélisation de cinétique d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est -à -dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption [49].

II.9.1.1 Modèle pseudo ordre1

L' expression du modèle cinétique du pseudo -premier ordre, développée par la gergren [50] est de la forme :

$$q=q_e(1-e^{-Kt}) \quad (\text{II .11})$$

Où

q_e et q (mg/g) représentent respectivement les quantités de colorants adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » ; K_1 (min⁻¹) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

II.9.1.2 Modèle pseudo-ordre 2

L'expression du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre dérivé de l'équation de HO [51] est la suivante :

$$q = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{II .12})$$

Où k_2 (mg/g.min) représente la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

II.10 Conclusion

Ce deuxième chapitre illustre une explication détaillée du processus d'adsorption, dont au passage on a jeté la lumière sur ses types et ses principaux paramètres. En effet, l'adsorption demeure, un processus très assidu dans le domaine de traitement des eaux, ceci malgré l'avancée technologique et le développement d'autres processus en parallèle. Cette stature lui a été accordée par les spécialistes en la matière suite à son caractère de naturel d'une part et les résultats satisfaisants qu'il promet en termes d'efficacité vis-à-vis de l'élimination des substances toxiques d'autre part .

Références bibliographiques

- [1] P Wuithier , 1972 Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris
- [2]<http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>
- [3] R Calvet., M Terce., J.C Arvieu.,(1980). Ann Agron. p :385-427
- [4] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, Avril (2005) ,2ème Edition DUNOD. p:364-366
- [5] W.J. Jr. Weber., P.M. Mc Ginley., L.E. Katz. (1991), Water Res.,p: 499-528.
- [6] M.A Ferro-Garcia.,J Rivera-Utrilla.,I. Bantista-Toledd., A.C MorenoCastilla. (1998). Langmuir.(14),p1880-1886.
- [7] ([www .degremet .fr](http://www.degremet.fr))
- [8] S. HAMMOUDI and Z. Rachida, 2017“Etude de pouvoir de sorption compétitive des métaux lourds par un matériau naturel,” YAHIA FARES de MEDEA, .
- [9] D A John Wase, John Wase. (1997). Biosorbents for Metal Ions. Editor Londres, UK,p 238
- [10] McKay G. (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, p 186.
- [11] Dulman V., Cucu-Man S.M. (2009). Sorption of some textile dyes by beechwood sawdust. Journal of Hazardous Materials 162, p1457-1464.
- [12] Goswami A, Purkait M.K. (2010). Kaolin as an Adsorbent for Color Removal. In: Sorption Processes and Pollution. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 8, p131-160.

- [13] Crini G., Badot P.M. (2008). Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33, p399-447. Journal Elsevier.
- [14] Allen S.J., Koumanova B. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy* 40, p 175-192
- [15] I Salam, T.J. Bandoz. (2003). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, *Journal of colloid and interface Science* vol264 p.307-312.
- [16] Chitour Chems Eddine. (2013). *Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, livre tome 2, Office des publications universitaires. p415-17.
- [17] Bagane, M. and S. Guiza. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*. Elsevier.
- [18] H. Boulkrah. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de master de l'université de Skikda. p59.
- [19] Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A. (2009). Kinetics and thermodynamic studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions
- [20] Hamadi, N.K., D.X Chen., M.M. Farid., et M.G.Q. Lu. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84, p 95-105.
- [21] Barroug A., Lemaitre J., Rouxhet P.G. (1989). "Lysozyme on apatites: A model of protein adsorption controlled by electrostatic interactions", *Colloids Surf.* (37). p339-355
- [22] Ahmet Sari., Mustafa Tuzen (2008). Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *Journal of Hazardous Materials*. 160, p 349-355.

- [23] Manjeet B., Diwan S., V.K.Garg. and Pawan R.(2009). Use of Agricultural Waste for the Removal of Nickel Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium and Kinetics Studies, Environmental Science and Engineering p1:2.
- [24] E.Koller, Le génie chimique 4E Édition, Dunod-Pari. dunod, 2013.
- [25] M. Popescu, J., M. Blanchard.(1998). Analyse et traitement physico chimique des rejets Atmosphériques industriels, Edit Lavoisier.
- [26] Barka. N., Abdennouri. M ., Boussaoud. N., EL Makhfouk. M.(2010), Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent, Desalination, 258.p 66–71
- [27] C.L, Mack., B, Wilhelmi., J.R, Duncan. , J.E, Burgess.,(2007). biosorption of precious metal, biotechnology Advances ,25p.264-271.
- [28] Sansoucy, R., Alibés, X., Martilotti ,F. , Nefzaoui, A. et Zoiopoulos, P. (1983). étude FAO num . 43 (division de la production et de la santé Animal) ,(FAO.Rom).
- [29] Nefzaoui ,A. (1988). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits . option méditerranée, p.153-173.
- [30] Talantikite M. and Ait-Amar H. (1988). Composition acide des huiles d'olives des trois cultivars d'Algérie, *Olivae*, 5(23), p29-31.
- [31] Boudhrioua, N., Bahloul, N., Ben Slimen, I., Kechaou, N. (2009). Comparison on the total phenol contents and the color of fresh and infrared dried olive leaves. *Industrial crops and products*, 29.p 412–419.
- [32] (selon Fegeros et al., 1995)
- [33] Tadashi, U.(2006) Antiaging food compositions containing collagen, and their manufacture. Patent written in Japanese .Application :JP2006191845A20060727 ,7pp
- [34] Pinnell-Sheldon, R., Omar Mostafa, M., (2004). Topical composition comprising olive leaf extract. United States Patent 6743449 .
- [35] Coll, D., Mathonnet, J.P., Zannini, G. (2000). Composition à destination cosmétique

et/ou diététique contenant un mélange de lycopène et d'extrait de feuille d'olivier. Brevet rédigé en français. PCT/FR2000/001105. WO/2000/066078.

[36] Hayes J.E., Stepanya V., Allen P., O'Grady M.N., O'Brien N.M., Kerry J.P. (2009). The effect of lutein, sesamol, ellagic acid and olive leaf extract on lipid oxidation and oxymyoglobin oxidation in bovine and porcine muscle model systems. *Meat Science*, 83 (2). p201-208.

[37] Jimenez P., Masson L., Barriga A., Chávez J., Robert P., (2011). Oxidative stability of oils containing olive leaf extracts obtained by pressure, supercritical and solvent-extraction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (4). p497-505.

[38] Hamdaoui O. (2009). Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent. *Chemical Engineering and Processing*, 48, p1157-1166.

[39] El-Etre A.Y., (2007). Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314. p578-583.

[40] Ben Akacha N., Gargouri M. (2009). Enzymatic synthesis of green notes with hydroperoxide-lyase from olive leaves and alcohol-dehydrogenase from yeast in liquid /gas reactor. *Process Biochemistry*, 44 (10). p 1122-1127.

[41] Ghoul M . (2003) Silice polyéthylèneimine modifiées, élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux, Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologie de Lille.

[42] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solid and liquid. *Am. J. Chem. Soc.* (38). p2221-2295.

[43] 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 p2304-2318.

[44] Freundlich, H. (2000). *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig

[45] Dubinin, M.M., Radushkevich L.V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (55). p327-329

[46] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.

[47] Lamri N. 02/12/2010 Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine,

[48] N.Barka Juillet 2008.(L'élimination des colorants de synthèse par adsorption pour un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté), Université d'Agadir , thèse de doctorat, .

- Cité par KABOUYA 2013,(modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'Alfa Algerienne).

[49] N.Barka, ANouah ,A.assabane ,Y.AITACHOU(2006). (l'adsorption des colorants textiles sur lhydroxyapatite mal cristallisée)COVAPHOS II ,vol 4 .

- Cité par KABOUYA2013,(modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'Alfa Algerienne)

[50] Lagergren S,1898(zur théorie der sogenannten adsorption geiosterstoffe. Kunglingasvenska Vetenskapsakademiens), Handlingar, 24p1-39.

- Cité par ben ali and madjene, (2008) thèse d'ingénieur [récupération des métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par Morinaga Oleifera et photo catalyse]

[51] Ho.Y.S McKay . (1998)G the kinetics of sorption of basic dyesfromaqueoussolutions by sphagnum moss peat. Can. J .Chemical.Eng. 76.-p822-826.

- Cité par ben ali and madjene, (2008). thèse d'ingénieur [récupération des métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par Morinaga Oleifera et photo catalyse] .

***Chapitre III : Matériels et
Méthodes***

CHAPITRE III : Matériels et Méthodes

III.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la présentation des les réactifs, matériels et techniques analytiques ainsi qu'aux différents protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail dans cette partie expérimentale, trois étapes ont été préconisées.

La première étape est consacrée au traitement physique de la biomasse utilisée (les feuilles d'olivier). La deuxième étape, nous avons préparé les solutions suivantes : La solution mère du cadmium et du nickel et les solutions filles de cadmium et de nickel.

Enfin , la troisième étape , a été consacré au pouvoir d'élimination du cadmium (II) et du Nickel (II) par les feuilles d'olivier en déterminant : L'adsorption, le temps de contact, la masse des feuilles d'olivier, la vitesse d'agitation, la concentration initiale et l'effet de la température par analyse du filtrat par absorption atomique à la flamme (SAA) et la spectroscopie Infra-Rouge (IRTF) pour l'analyse du support.

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

III.2 Réactifs et matériels utilisés

III.2.1 Réactifs

- Acide nitrique HNO_3 ($M=63,01$ g/mol)
- Nitrate du cadmium tetrahydrate $\text{CdN}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$; $M = 308,47$ g/mol de marque BIOCHEM
- Nickel chloride hexa-hydrate $\text{Ni Cl}_2\text{H}_2\text{O}_6$



III.2.2 Matériels de laboratoire

les équipements et verrerie utilisés sont mentionnés dans le tableau III.1

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

Etuve memmert	Verre de montre
Balance	Baro magnétique
Agitateur magnétique	Spatule
Tamis mécanique	Erlenmeyer
Fiole jaugée	Pipette pasteur
Bécher	Entonnoir

III.3 Matériaux utilisés comme adsorbants

III.3.1 Préparation de la poudre des feuilles d'olivier

Les feuilles d'olivier de la variété blanquette de Guelma ont été collectées au mois de janvier 2023 au niveau de la ferme de Mr : MEKHANCHA LARBI Située aux wilaya de Guelma.



Figure III-1 : Feuilles d'olivier

III.3.1.1 Lavage

Deux lavages avec de l'eau courante ont été réalisés pour enlever la poussière et les impuretés qui peuvent être colées ou enrobées à l'intérieur des feuilles. Ces lavages sont suivis par un rinçage des feuilles à l'eau distillée.

III.3.1.2 Séchage

Après lavage, les feuilles sont égouttées à l'air libre pendant 45 jours. (voir image ci-après)



Figure III-2: Séchage des feuilles d'olivier

III.3.1.3 Broyage et tamisage

Le broyage des feuilles est effectué à l'aide d'un mixeur électrique et la poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamis de diamètres 0.2 mm, la quantité obtenue est conditionnée dans une boîte bien fermée. (voir image ci-après)



Figure III-3: Tamissage des feuilles d'olivier

III.4 Préparation des solutions métalliques

III.4.1 Préparation de la solution mère du cadmium

Les études d'adsorption des métaux lourds a été réalisée par la simulation d'eau polluée et par la présentation d'une solution mère de cadmium de concentration $C = 10^{-2}$ M cette dernière est préparée en dissolvant une quantité déterminée de nitrate de cadmium ($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée.

Le rapport Ci-dessous définit le calcul pour la préparation d'une solution de Cd (II) à 10^{-2} M.

$$m = \frac{C.V.M}{\text{Pureté}} \quad (\text{III-1})$$

Afin d'utiliser la même concentration de cation dans l'étude de l'adsorption. La solution fille de cadmium est préparée par dilution de solution mère de nitrate de cadmium.

III.4.2 Préparation de la solution mère du nickel chloride hexahydrate $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$

Les études d'adsorption des métaux lourds a été réalisée par simulation d'eau polluée et par la présentation d'une solution mère de nickel de concentration $C = 10^{-2}$ M cette dernière est préparée en dissolvant une quantité déterminée de chloride hexa-hydrate $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ dans de l'eau distillée.

III.5 Optimisation des conditions d'adsorption des ions de cadmium sur les feuilles d'olivier

Pour améliorer le pouvoir d'adsorption de la poudre des feuilles d'olivier vis-à-vis des ions métalliques de Nickel (II) et de cadmium (II), l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, la dose de l'adsorbant, concentration initiale du métal, vitesse d'agitation et température.

Les procédures expérimentales de ces évaluations suivront la même méthodologie qui consiste à mettre 0,5g de support a été introduit en contact avec 25 mL de la solution de polluée (50 mg/L) dans des béchers, pré-équilibré à la température ambiante pour les solutions des ions puis agités à 400 tr/min pendant le temps indiqué (2 heures, sauf si une autre condition est spécifiée). Ensuite vient la separation par kit de filtration. Les échantillons de la solution traitée (et après avoir effectué la dilution adéquate) sont acidifiés (quelques gouttes d'acide nitrique) et on

conserve le filtrat jusqu'au dosage par absorption atomique et du broyat par spectroscopie infra rouge.

III.5.1 Rendement d'adsorption

D'après la courbe d'étalonnage (annexe 1 et 2) on a calculé la concentration à l'équivalent

Le rendement d'adsorption est calculé via la formule suivante :

$$T(\%) = (C_i - C_e / C_i) \times 100 \quad (\text{III-2})$$

Où :

$T(\%)$: Rendement en%

C_i : La concentration initial des ions de nickel ou cadmium .

C_e : La concentration à l'équivalent.

III.5.2 Effet du temps de contact

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur la poudre des feuilles d'olivier, un mélange de 25 mL de la solution artificielle de métal cadmium ou nickel à concentration initiale égale à 50mg/L avec 0,5 g de poudre. L'ensemble a été agité à une vitesse de 400 tr/min pendant différents temps de contact variant de 1 minute à 60 minutes à température ambiante $11 \pm 2^\circ C$. Enfin, on conserve le filtrat et le substrat pour analyse.

III.5.3 Effet de la masse des feuilles d'olivier

Pour l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption de cation métallique on a introduit différentes masses (0,2 g à 3 g) de poudre dans 25 mL d'une solution artificielle de métal contenant les ions de Cd^{+2} ou Ni^{+2} à concentration égale à 50 mg/L. L'agitation est assurée durant 120 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 400 tr/min et à une température ambiante $11 \pm 2^\circ C$.

III.5.4 Effet de La concentration

Pour l'étude de l'effet de la concentration initiale en métal sur l'efficacité d'adsorption on introduit une quantité 0,5 g de l'adsorbant, puis, on ajoute 25 mL de solution de Cd^{+2} ou Ni^{+2} à 50 mol/L, 80 mol/L, 100 mol/L, 150 mol/L et 180 mol/L. Le mélange est agité à une vitesse de 400 tr/min pendant 120 minutes à une température ($11 \pm 2^\circ C$.)

III.5.5 Effet de La température

Pour l'étude de l'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption des métaux lourds, on mélange 25 mL des solutions artificielle de Cd et Ni, de concentration égale à 50 mg/L dans 0.5 g de poudre avec agitation de 400 tr/min pendant 2 heure, la température a été variée dans chaque opération pour des valeurs de 25 , 40, 50 et 60 ° C, en utilisant un bain-marie pour garder la température constante durant la période de contact. À la fin les échantillons sont séparés du solide et on conserve jusqu'au l'analyse par absorption atomique et Spectroscopie Infra-Rouge.

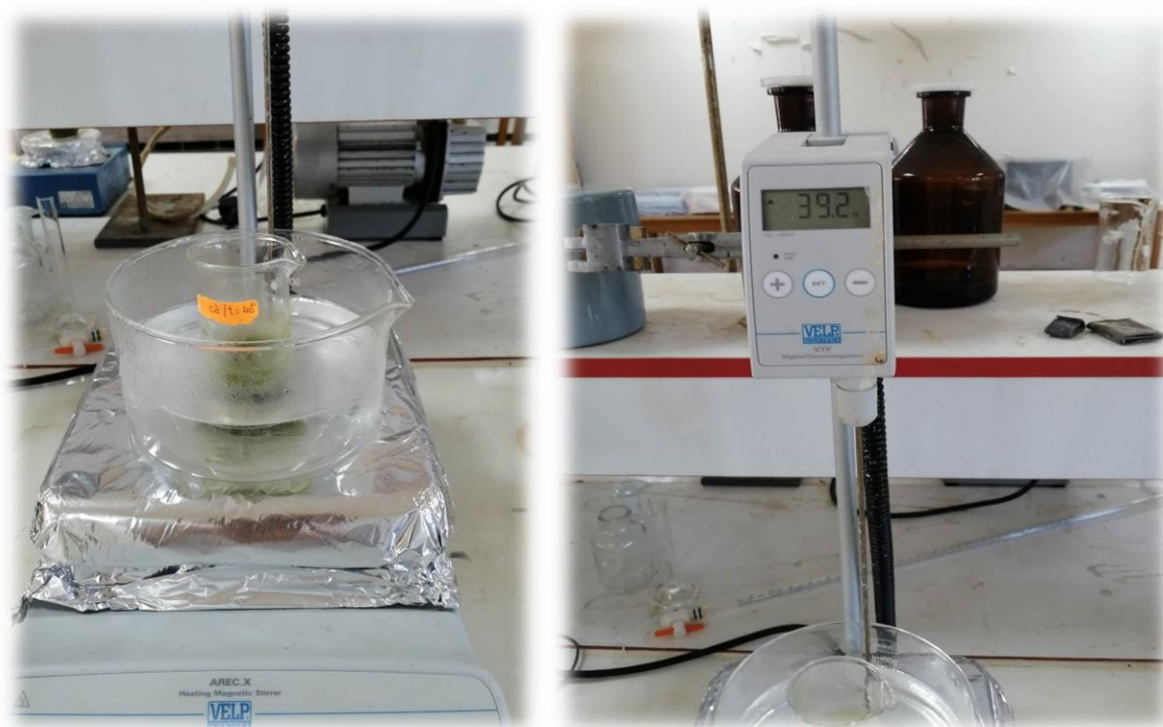


Figure III-4: Etude de l'effet de la température

III.5.6 Effet de la vitesse d'agitation

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans l'adsorption , nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètres en introduisant des masses de la poudre (0.5g) dans des volumes (25mL) de solution de cadmium ou de nickel dont la concentration initiale égale a 50mg/l et en agitant à différents vitesses(sans agitation , 200, 500, 700, 1000 tr/min pendant 120min a la température ambiante (11 ± 2 ° C)

III.6 Méthodes d'analyse

La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour le dosage du filtrat (surnageant), et la spectroscopie Infra-Rouge (IRTF) pour l'analyse du support a été utilisée tout au long du présent travail.

III.6.1 Spectrométrie d'absorption atomique (Analyse du filtrat)

La spectrométrie d'absorption atomique a été réalisée au niveau du laboratoire de recherche d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) à l'Université 8 mai 1945 - Guelma, le spectrophotomètre utilisé est de type A Analyste 400 Perkin Elmer ou il s'agit de spectrophotomètre avec une atomisation en flamme air-acétylène la plus répandue et permettant de réaliser le dosage de nombreux éléments, sa température est de 2300°C environ.

C'est une technique d'analyse plus précise et la plus employée. Elle étudie l'absorption de la lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit l'énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'un orbital électronique à un autre [1].

III.6.2 Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique connue depuis un siècle, est basé sur l'adsorption d'un atome libre en vapeur de l'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique pour se mettre un état excité. Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser. L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Par ailleurs, la loi de Beer-Lambert établit une relation directe entre l'absorbance d'un échantillon et sa concentration de l'élément recherché [1] Avec :

$$A = k.l.C = \log (I_0/I) \quad (\text{III-3})$$

A: Absorbance.

k : Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.

l : Trajet optique (cm).

C : Concentration (mol/L).

I₀ : Intensité initiale.

I : Intensité finale.

L'analyse nécessite une courbe d'étalonnage. En effet, avant de passer les échantillons, on mesure l'absorbance des solutions étalons dont on connaît les concentrations en élément(s) recherché(s). Ainsi, avec plusieurs solutions étalons de concentrations connues, il est possible de tracer la courbe donnant l'absorbance en fonction de la concentration de l'élément. Ensuite, lorsque nous analysons un échantillon, l'appareil se réfère à cette courbe d'étalonnage pour déduire et indiquer la concentration de l'élément recherché. Il est nécessaire, pour que les analyses soient efficaces et précises, que la courbe d'étalonnage couvre un intervalle de concentrations qui comprend les concentrations des échantillons. Lorsque la concentration de l'échantillon est supérieure à celle de la plus grande valeur de la courbe d'étalonnage, on procède à la dilution de notre échantillon [2].

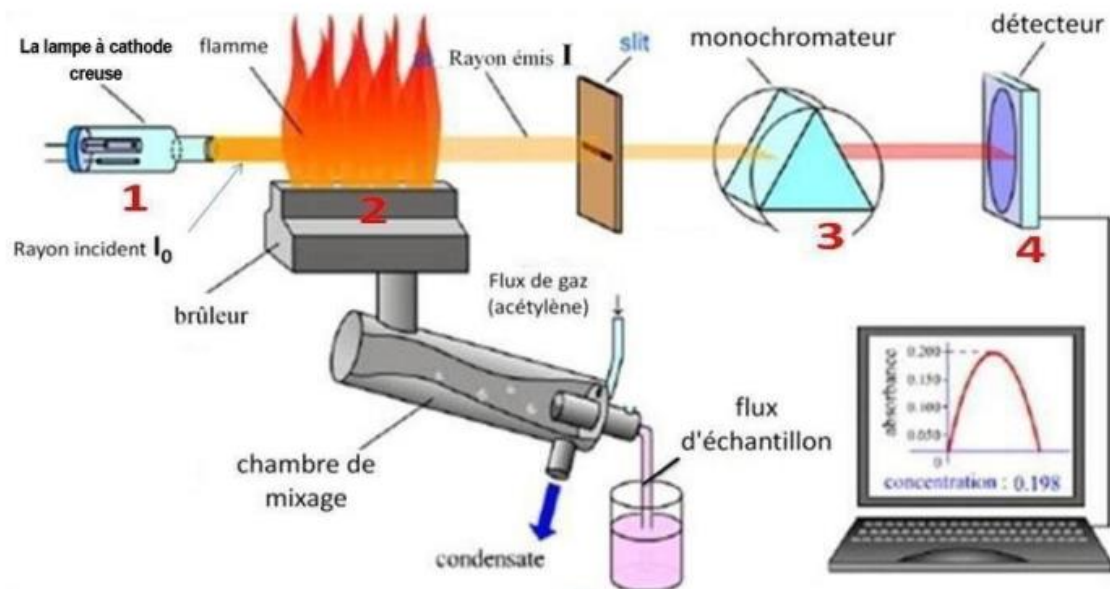


Figure III-5: Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme.

En spectroscopie d'absorption atomique dite en flamme, l'échantillon est aspiré à travers une fine capillaire, cette aspiration s'effectue à l'aide d'un gaz (l'air) ou Comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. Le nébulisât est mélangé avec un complément d'air et avec le combustible le plus souvent de l'acétylène dans une chambre de pré mélange. C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur (très allongé) et pénétrer ensuite dans la flamme laminaire ou s'effectuera l'atomisation.

Dans la Flamme se produit l'évaporation du solvant, la fusion puis l'évaporation des composés métalliques, et enfin une dissociation moléculaire libérant les atomes qui peuvent alors absorber. [3]



Figure III-6: Spectrophotomètre d'absorption atomique A Analyste 400 Perkin Elmer

III.6.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'étude par infrarouge (FTIR) est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), université 08 mai 1945 Guelma.

Le spectromètre IR a Transformé 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 spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

- ✓ Le spectromètre Spectrum One (FTIR) de Perkin Elmer 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 cm^{-1} (220 cm^{-1} avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0,5 cm^{-1} .

- ✓ Un détecteur à infrarouge central.

Le système électronique basé sur le processeur à signaux numériques a été la représenté pour effectuer l'analyse pour notre échantillon de feuilles d'olivier par préparation de la pastille de KBr mélangé avec l'échantillon.



Figure III-7: Spectromètre FTIR « Spectrum One »

III.6.3.1 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.

III.6.3.2 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 :

- ✓ 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

III.7 Conclusion

Ainsi le présent chapitre illustre la méthodologie de l'expérimentale ainsi que le matériel et les méthodes utilisés pour l'étude de l'adsorption du cadmium et du nickel par la poudre des feuilles d'olivier.

Références bibliographiques

- [1] Tizaoui K. (2019). Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de Saf-Saf ". Thèse de Doctorat. Université Abou- BekrBelkaid - Tlemcen
- [2] Essalhi I., Benahcene I. (2020). Adsorption compétitive des métaux. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 - Guelma.
- [3] Péré J.P. (1999). Techniques spectroscopiques en biochimie analytique : Centre Régionale de Documentation Pédagogique d'Aquitaine, 150p. Biologie et technique.

***Chapitre IV : Résultats
et discussions***

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Le présent chapitre reporte les résultats et leurs discussions, concernant l'étude de l'élimination des métaux lourds : (nickel et cadmium), par les feuilles d'olivier de type blanquette de Guelma.

Afin de comprendre l'aspect et le type du phénomène d'adsorption des deux métaux cités, on a procédé aussi à l'étude thermodynamique du processus d'adsorption des dits métaux.

IV.2 Effet de quelques paramètres sur le rendement d'adsorption de Ni et Cd

IV.2.1 Effet de la concentration

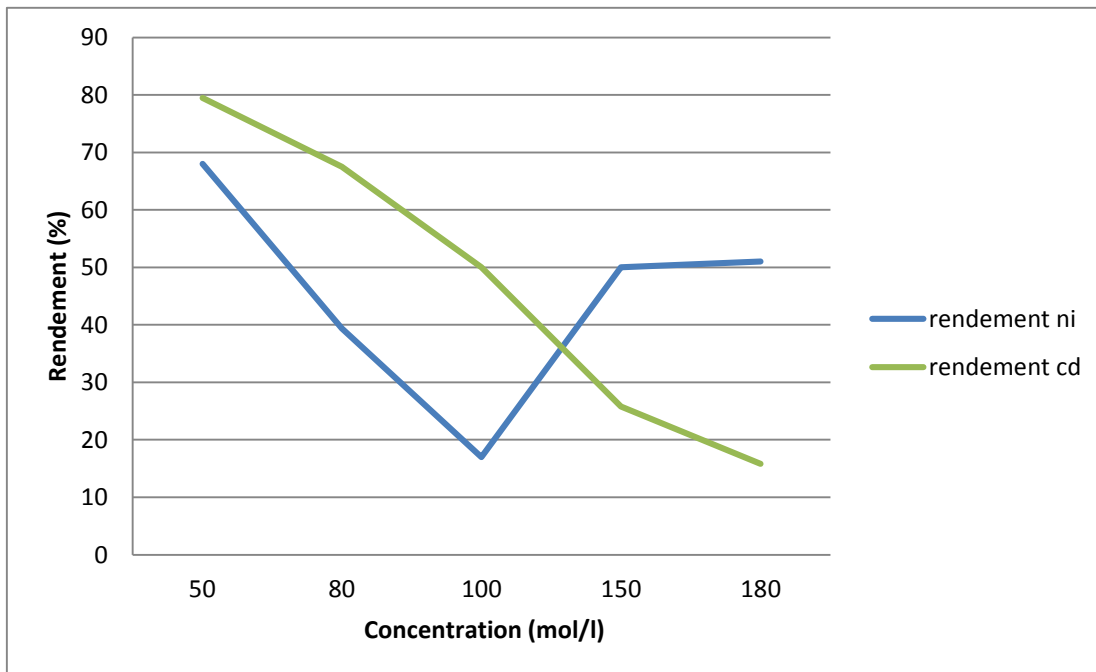


Figure IV-1 : Effet de la concentration sur le rendement d'adsorption du Ni et Cd par la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, m = 0.5 g, v= 25 ml et T= 11±2°C)

(Figure IV.1) illustre la variation du rendement d'adsorption du cadmium et de Nickel en fonction de leurs concentrations initial par la poudre de feuilles d'olivier.

L'analyse de ces résultats montre que l'adsorption diminue au fur et à mesure que la concentration de Cd et de Ni augmente. Le pourcentage d'élimination est varié de 79% à 16% pour le Cd et de 68% à 51% pour le Ni ; Ceci est dû probablement à la saturation des sites actifs.

IV.2.2 Effet du temps de contact

Les expériences d'adsorption réalisées avec le temps de contact variant de 0 à 180 min conduisent aux résultats représentés par la (Figure IV.2)

Ces résultats montrent que le rendement d'élimination des solutions métalliques augmente en fonction du temps pour atteindre son équilibre après un temps de contact estimé à 2.26 minutes pour le nickel, et 1.53 minutes pour le cadmium avec des taux maximaux enregistrés de 60 % pour nickel, 85 % pour le cadmium.

Constat : la rétention des ions Ni et Cd consiste un passage par deux étapes bien distinctes. La première L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, la deuxième ; elle devient où le régime permanent est atteint.

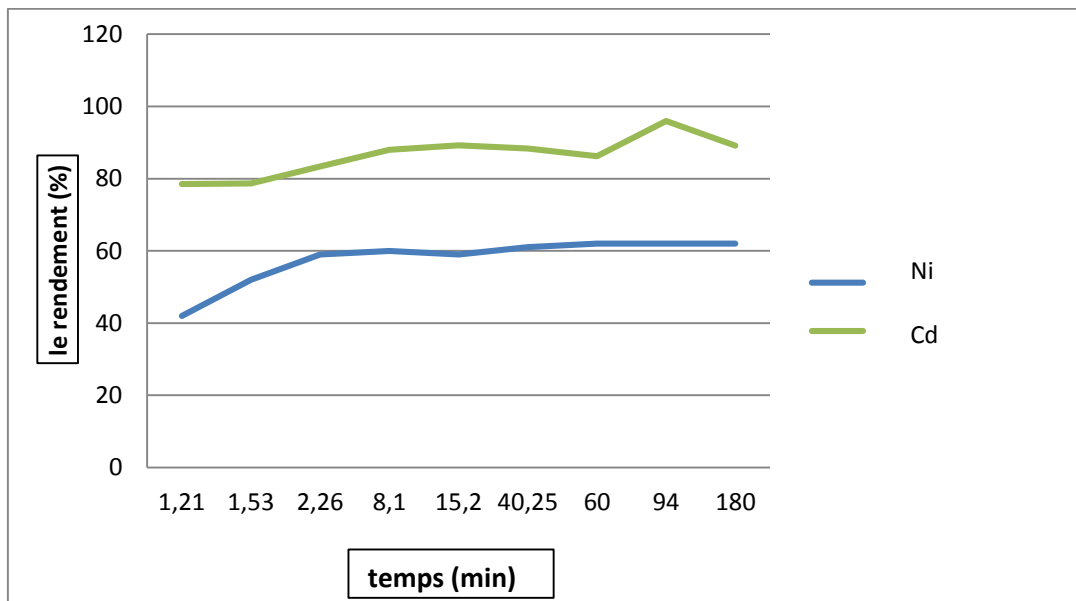


Figure IV-2: Effet du temps de contact sur le rendement d'absorption du Ni et Cd la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, m = 0.5 g, v= 25 ml et T= 11±2°C)

IV.2.3 Effet de vitesse d'agitation

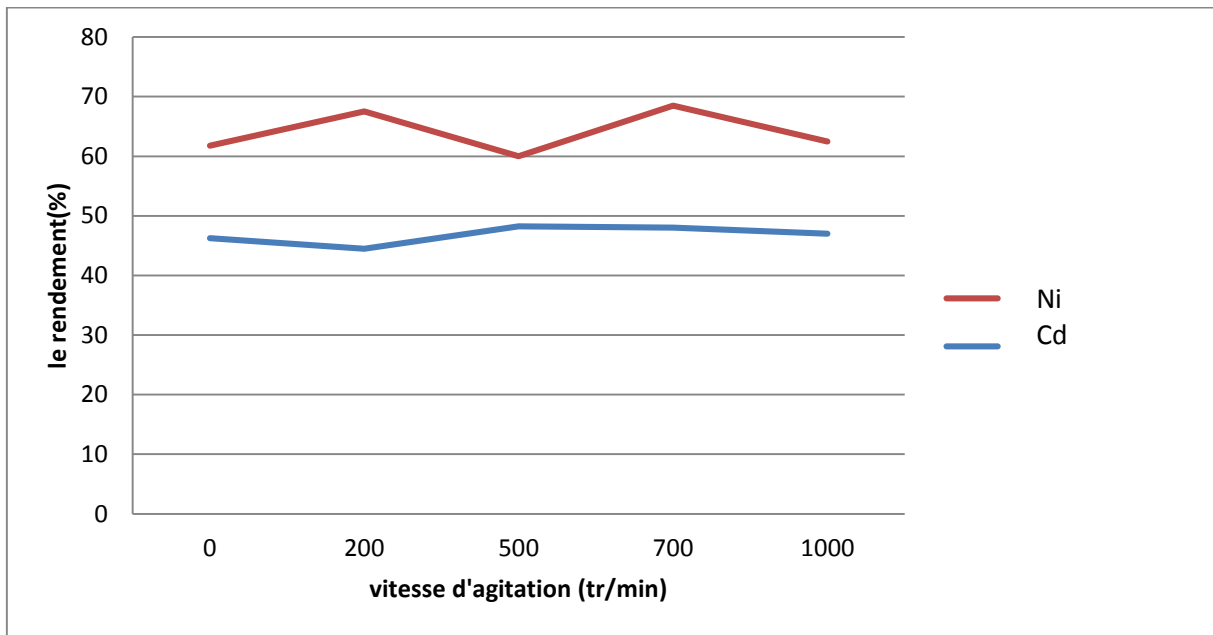


Figure IV-3 : Effet du temps de contact sur le rendement d'absorption du Ni et Cd la poudre des feuilles d'olivier ($m = 0.5$ g, temps de contact = 2 heures, $v = 25$ ml et $T = 11 \pm 2$ ° c).

- ✓ D'après la (Figure IV.3) on constate que le rendement d'élimination des solutions métalliques reste constant (45% pour le Cd et 60% à 65% pour le Ni) malgré l'augmentation de vitesse d'agitation.
- ✓ On conclut que l'agitation n'affecte pas sur le rendement d'élimination des solutions métalliques.

IV.2.4 Effet de la masse de l'adsorbant

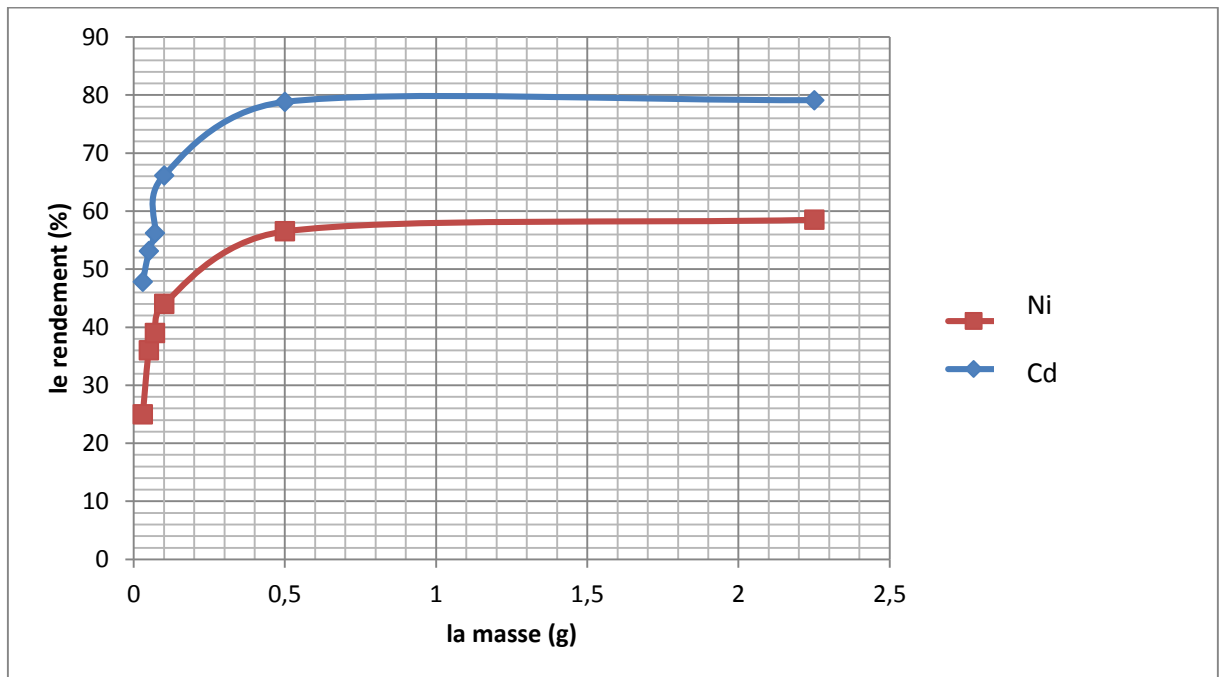


Figure IV-4 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'absorption du Ni et Cd par la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, $v= 25$ ml et $T= 11\pm 2^{\circ}\text{C}$)

- ✓ Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination des ions cadmium et de nickel augmente en fonction de la masse jusqu'à atteindre un seuil de saturation. Ce phénomène peut 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 Cd(II) et Ni(II). Selon les résultats obtenus on peut considérer que la rétention des ions de Cd(II) et Ni(II) consiste un passage par deux étapes bien distinctes. Une adsorption tout d'abord rapide et transitoire, ensuite elle devient stable au bout de 0,5 g pour les deux ions avec des taux maximaux enregistrés de 58 % pour le nickel et 80 % pour le cadmium où le régime permanent est atteint.

IV.2.5 Effet de la température

L'étude de l'effet de la température a été menée dans un intervalle allant de 11 à 60°C.

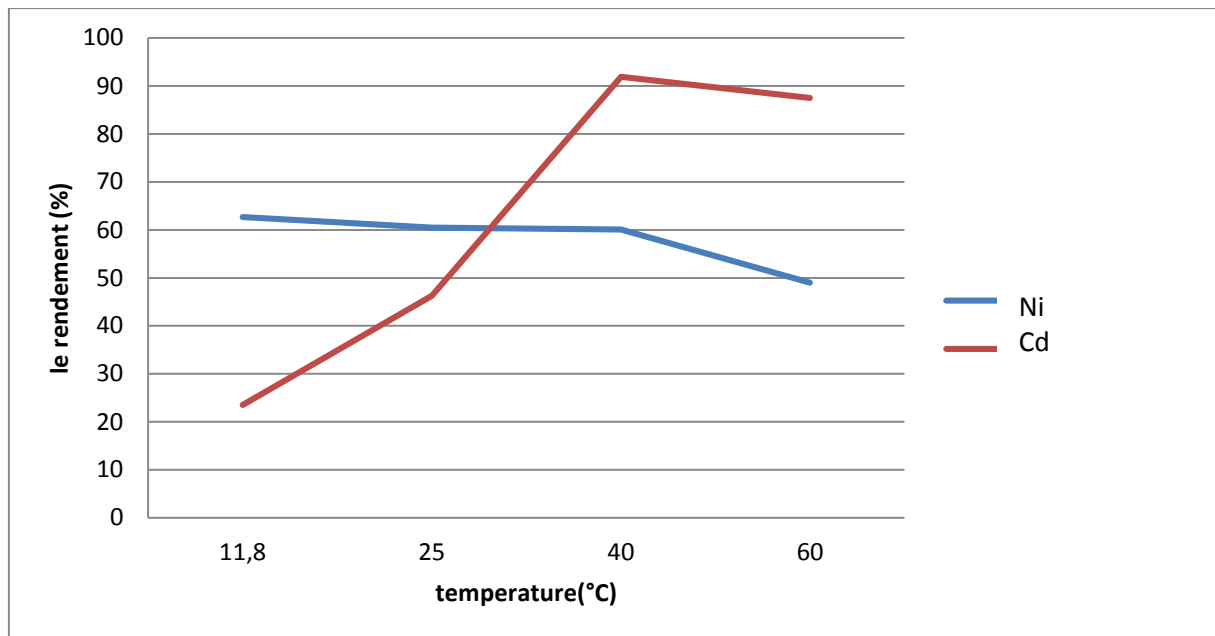


Figure IV-5 : Effet de la température sur le rendement d'absorption du Ni et Cd par la poudre des feuilles d'olivier (Agitation= 400 tr /min, temps de contact = 2 heures, v= 25 ml et m=0,5 g)

- ✓ la Figure IV.5 montre une diminution du taux d'élimination des ions Ni (II) et une augmentation du taux d'élimination des ions Cd (II) dans le domaine de température étudié.
- ✓ Un maximum d'adsorption est observé à la température 12°C. avec un taux d'élimination pour le nickel est 62,7 %.
- ✓ Un maximum d'adsorption est observé à la température 40°C. avec un taux d'élimination pour le nickel est 91,9 %.
- ✓ La vitesse de diffusion intra particulaire des ions Ni (II) dans les pores est accélérée à des températures plus élevées.

IV.3 Etude thermodynamique de l'adsorption

IV.3.1 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 adsorbat-adsorbant, par exemple s'il s'agit d'une simple monocouche ou de plusieurs couches...

La présente se veut de linéariser les modèles des isothermes les plus utilisés en pratiques telle que celui de Langmuir, Freundlich (Figure IV.6 et IV.7 et IV.8 et IV.9) en appliquant leurs modèles à l'adsorption du nickel et cadmium.

IV.3.1.1 Le Cadmium

Tableau IV.1 : Facteurs de corrélations et constantes des isothermes d'adsorption du Cd (II) par les feuilles d'olivier.

Masse (g)	0.03	0.05	0.07	0.1	0.3	0.7	1	3
C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50
C_e (mg/g)	26.1	23.45	21.9	16.95	10.6	10.45	10.45	10.45
T(%)	47.8	53.1	56.2	66.1	78.8	79.1	79.1	79.1
X (mg)	0.5975	0.6635	0.7025	0.82625	0.985	0.98875	0.98875	0.98875
X / m (mg/g)	19.91	13.275	10.0357	8.2625	3.2833	1.4125	0.98875	0.3295
1/X /m (g/mg)	0.05022	0.07532	0.09964	0.1210	0.3045	0.7079	1.01137	3.0349
1/ C_e (g/mg)	0.0383	0.04264	0.0456	0.05899	0.09433	0.0956	0.0956	0.0956
Log X/m	1.299	1.1230	1.001	0.9171	0.5163	0.1499	-0.0049	-0.4821
Log C_e	1.4166	1.3701	1.3404	1.2291	1.0253	1.0191	1.0191	1.0191
Ln C_e	3.2619	3.1548	3.0864	2.8302	2.3608	2.3466	2.3466	2.3466

- **Modèle de Langmuir**

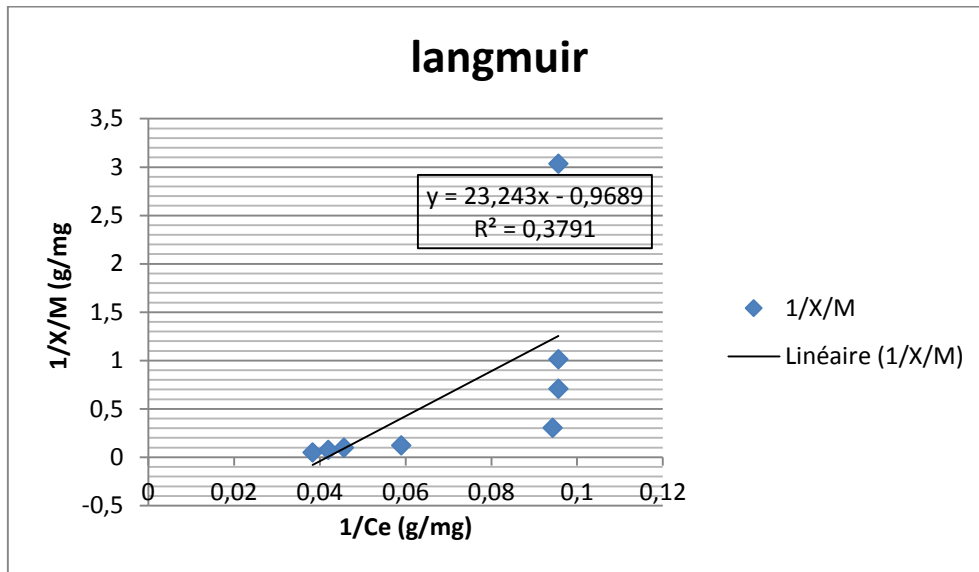


Figure IV-6: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Cd par les feuilles d'Olivier.

- **Modèle de Freundlich**

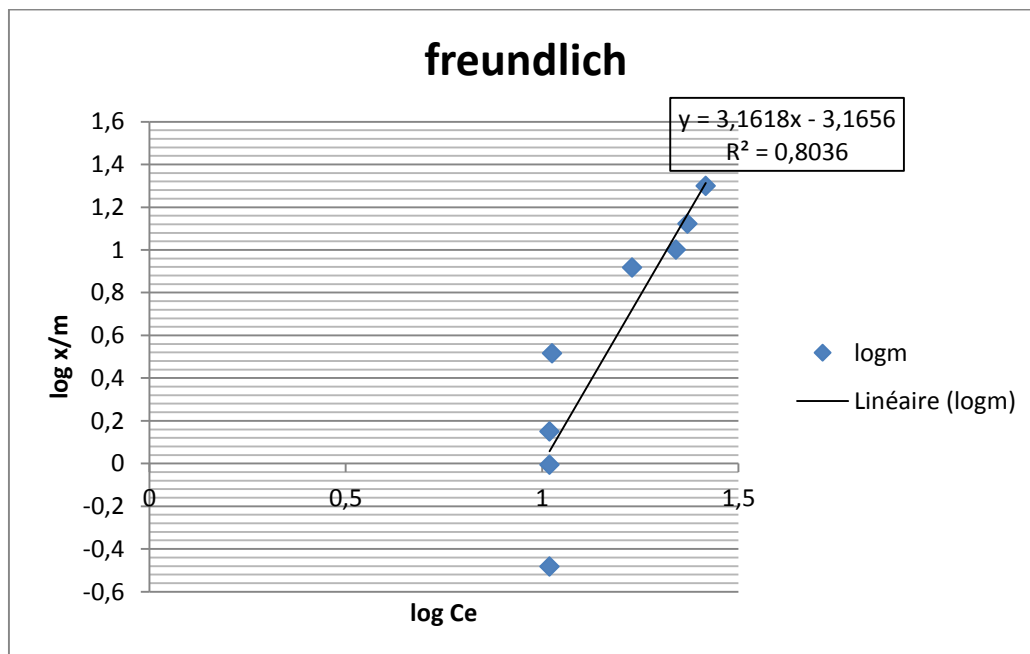


Figure IV-7: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Cd par les feuilles d'olivier.

IV.3.1.2 Le Nickel

Tableau IV.2 : Facteurs de corrélations et constantes des isothermes d'adsorption du Ni (II) par les feuilles d'olivier

Masse (g)	0.03	0.05	0.07	0.1	0.5	0.7	1	3
C ₀ (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50
C _e (mg/g)	37.5	32	30.5	28	21.75	15.87	16.5	24.87
T(%)	25	36	39	44	56.5	68.2	67	50.26
X (mg)	0.3125	0.45	0.4875	0.55	0.7062	0.853	0.83	0.628
X / m (mg/g)	10.4166	9	6.9645.5	5.5	1.4124	1.21	0.83	0.20
1/X / m (g/mg)	0.0960	0.11	0.1435	0.1818	0.7080	0.8264	1.20	5
1/C _e (g/mg)	0.0266	0.031	0.0327	0.0357	0.0459	0.06301	0.060	0.040
Log X/m	1.0174	0.954	0.8426	0.74036	0.1499	0.082	- 0.080	-0.69
Log C _e	1.5740	1.5051	1.4842	1.44	1.33	1.200	1.217	1.39

- **Modèle de Langmuir**

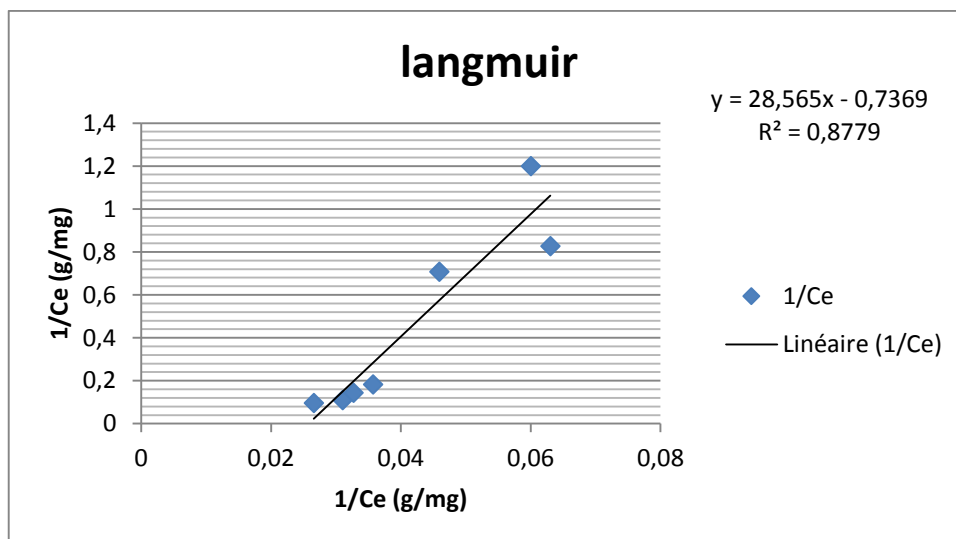


Figure IV-8 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Ni (II) par les feuilles d'olivier

- **Modèle de Freundlich**

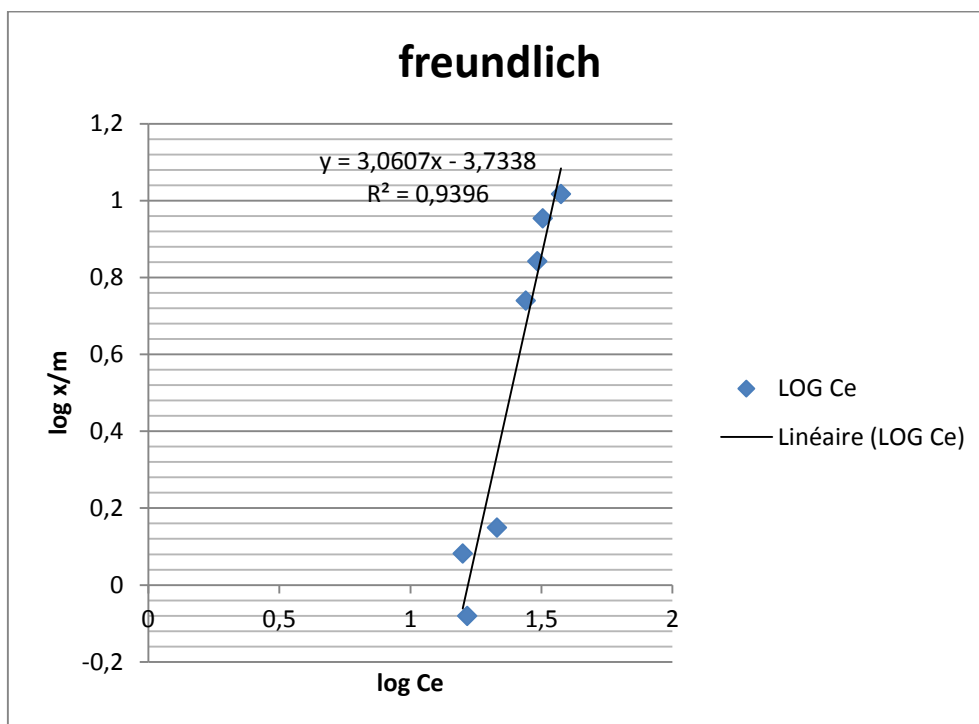


Figure IV-9 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Ni (II) par les feuilles d'olivier

Les principaux paramètres caractérisant chaque isotherme sont représentés, dans le tableau suivant.

Tableau IV.3 : Paramètres des modèles d'adsorption des ions Cd(II) et Ni(II) sur les feuilles d'olivier

Métal Ions	Langmuir			Freundlich		
	b	q_m	R²	k_F	1/n	R²
Cd (II)	-0.0416	-1.033	0.379	6.83.10 ⁻⁴	3.16	0.803
Ni (II)	-0.025	-1.358	0.877	1.849.10 ⁻⁴	3.066	0.939

✚ Les résultats montrent que d'après les valeurs de R² calculés après linéarisation des modèles de Langmuir, Freundlich, le modèle de Freundlich est le plus représentatif de l'adsorption du Nickel avec des valeurs de coefficient de corrélation de l'ordre de

($R^2=93\%$) et l'adsorption du Cadmium ($R^2=80\%$). La probabilité de la fiabilité de ce modèle est de 95% (Voir ANNEXE 3).

- Sur la représentation graphique de Freundlich (Figure IV.7 et IV.9) l'adsorption du cadmium et du nickel est une droite de pente $1/n$, cette valeur donne une indication sur le système adsorbant/adsorbat. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable. Ainsi, l'adsorption des ions Cd(II) et Ni (II) sur la poudre de feuilles d'olivier serait une adsorption en multicouche sur des sites actifs d'affinités différentes. Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le Tableau IV.03.

IV.3.2 Grandeurs thermodynamique de l'adsorption

L'étude thermodynamique du processus d'adsorption permet de déterminer la nature de celle-ci, s'il s'agit d'un phénomène purement physique (physisorption) ou d'une réaction chimique dans laquelle il y'a formation de liaisons entre adsorbat-adsorbant, il s'agit dans ce cas d'une chimisorption. Cela dépend de la valeur des énergies d'interactions mises en jeu.

Cette partie, a été consacré aux calcule les valeurs des grandeurs thermodynamiques en termes d'enthalpie libre (ΔG°), d'enthalpie (ΔH°), et d'entropie (ΔS°).

Les valeurs du coefficient d'adsorption k_c qui représente la quantité adsorbée ($C_{ad}=C_0-C_e$) par rapport à celle de l'équilibre C_e à différentes températures (dans notre cas 15, 25, 35 et 45 °C), et de représenter $\ln k_c$ en fonction de $1/T$ sous forme d'un modèle linéaire (équation ci-après) qui nous permet de déduire l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°).

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (IV-1)$$

$$K_C = \frac{q_e}{c_e} \quad (IV-2)$$

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad (IV-3)$$

L'enthalpie libre (ΔG°) est déduite à partir de l'équation ci-dessous :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (IV-4)$$

Les résultats des modèles linéaires sont représentés dans les figures suivantes :

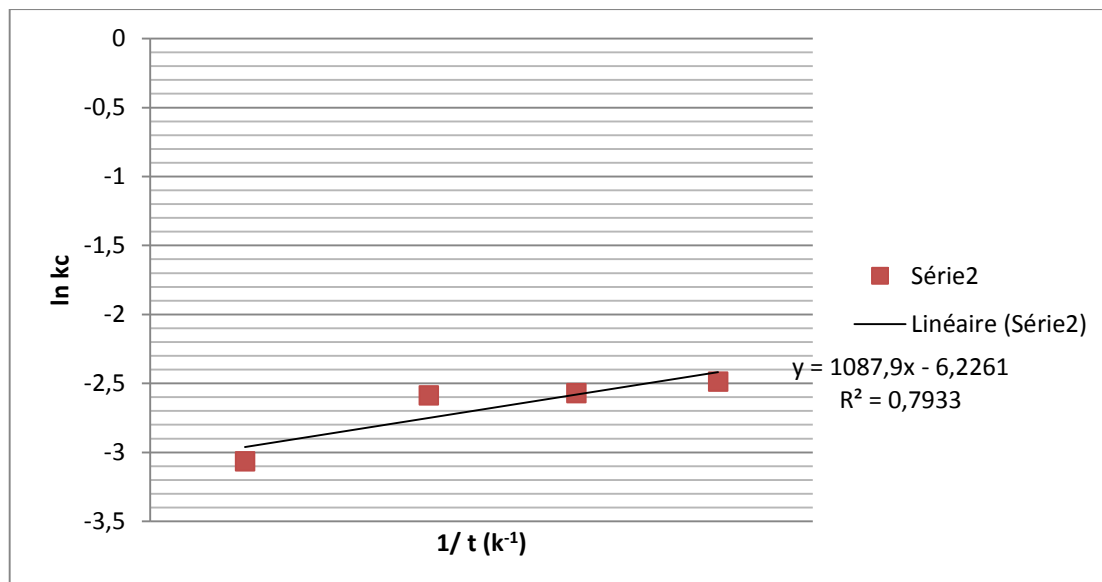


Figure IV-10 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Ni

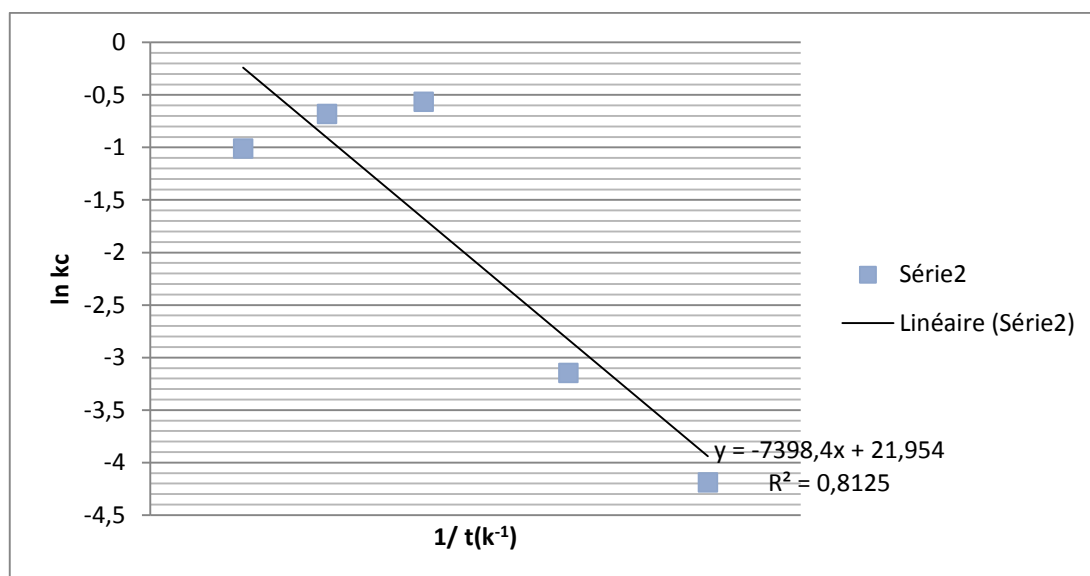


Figure IV-11 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Cd

D'après les deux les figures en remarque que les modèles thermodynamiques ont de bons coefficients de corrélation R^2 , qui permettent de prédire avec un succès les grandeurs thermodynamiques (la probabilité de la fiabilité de ce modèle est de 95%). Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau IV .04 suivant :

Tableau IV.4 : Grandeurs thermodynamique

Métal	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)	T(K)	ΔG (KJ/mol)
Cd (II)	61.51	200	284.8 ± 2	/
			298 ± 2	/
			313 ± 2	-1.09
			323 ± 2	-3.09
			333 ± 2	-5.09
Métal	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)	T(K)	ΔG (KJ/mol)
Ni (II)	-9.045	30	284.8 ± 2	-0.501
			298 ± 2	-0.105
			313 ± 2	0.345
			323 ± 2	0.654
			333 ± 2	0.945

- ✓ Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° indiquent que les réactions d'adsorption sont spontanées ($\Delta G^\circ < 0$) au-delà de la température 40°C et endothermiques ($\Delta H^\circ > 0$) pour le Cadmium et ils sont spontanés à des températures inférieure à 25°C et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) pour le Nickel.

IV.4 Analyse du support par spectroscopie infrarouge

Dans le but de vérifier les résultats de l'adsorption nous avons réalisés des analyses par IR sur le support (la poudre des feuilles d'olivier) en absence et en présence du métal.

Le spectre IR réalisé sur la poudre des feuilles d'olivier (avant contact) (Figure IV.12.) est constitué de différentes bandes de nombre d'ondes différent. Une large bande vers 3325 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations d'élongation O-H ou N-H et aux alcynes. Le pic à 2986 cm^{-1} correspond au groupement (-C-H) d'alkyle. La bande qui se situe à 2875 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de -CH, O=CH, et OH. Les trois pics d'absorption à 1765, 1677 et 1610 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation de la liaison C=O des esters et cycles, C=C et N-H. Le pic caractéristique à 1449 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation dans le plan du groupement CH_2 , aux vibrations d'élongation de $-\text{NO}_2$ et aux déformations dans le plan OH.

Les pics de la région spectrale 1315 - 1161 cm^{-1} sont associés à des vibrations d'élongation de C-O des éthers, alcools et acides et CN des amines. Le pic caractéristique de nombre d'onde 1027 cm^{-1} est dû aux vibrations C-OH alcools primaires et CN.

On remarque aussi l'apparition des pics plus intenses dans le cas des feuilles d'olivier après contact avec le Ni (II) et Cd (II) « FO-Ni et FO-Cd » par rapport au spectre avant contact entre 500 et 1500 cm^{-1} probablement dû à la fixation de métaux lourds.

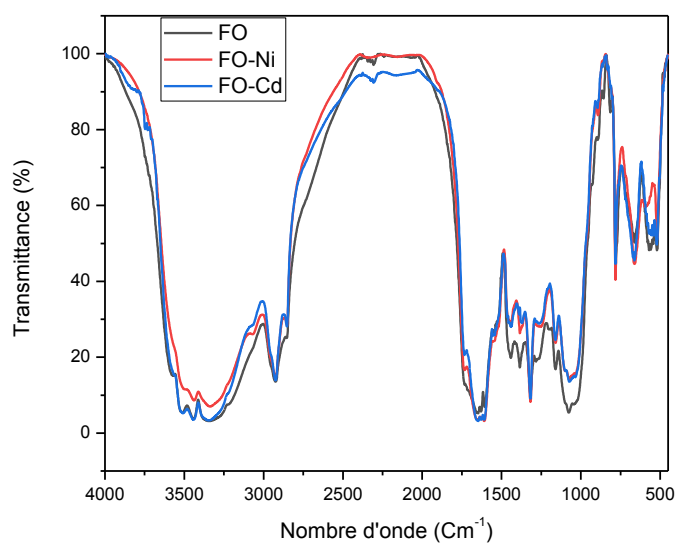


Figure IV-12: Le spectre d'analyse par spectroscopie d'infrarouge de la poudre des feuilles d'olivier.

Conclusion générale

La pollution métallique est devenue un problème crucial pour l'environnement et l'écosystème, afin de remédier à ce fléau plusieurs méthodes sont proposées parmi lesquelles l'adsorption sur des biomatériaux qui offre des résultats efficaces avec un faible coût d'investissement. Dans cette étude on a utilisé les feuilles d'olivier comme biosorbant pour éliminer respectivement les ions Cd (II) et Ni(II) d'une solution synthétique $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiCl}_2\text{H}_2\text{O}_6$. Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption des ions Cd (II) et Ni(II) sont la dose de l'adsorbant, le temps de contact, la température, la concentration initiale et la vitesse d'agitation. Une étude des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique ont été traitées à partir des résultats expérimentaux.

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

- ✓ L'analyse des filtrats par absorption atomique à la flamme montre que : Le pourcentage d'élimination du Cd peut atteindre 96 % pour une masse $m=0,5$ g, la concentration initiale $C_0= 50$ mg/L et une vitesse d'agitation 400tr/min pendant 1.53 min et pour le Ni il peut atteindre 68 % pour une masse $m=0.5$ g, $C_0=50$ mg/L et vitesse d'agitation 400 tr/min pendant 2.26 min à température ambiante $11 \pm 2^\circ \text{C}$.
- ✓ La modélisation de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Freundlich paraît le plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption des ions Cd(II) et Ni(II) sur la poudre des feuilles d'olivier.
- ✓ Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° indiquent que les réactions d'adsorption sont spontanées ($\Delta G^\circ < 0$) au-delà de la température 40°C et endothermiques ($\Delta H^\circ > 0$) pour le Cadmium, et ils sont spontanés à des températures inférieures à 25°C et exothermiques ($\Delta H^\circ < 0$) pour le Nickel.
- ✓ Les spectres d'analyse par IR obtenus sur la poudre des feuilles d'olivier montre la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements C-N, C=O, O-H, O=CH, CO, C-OH, N-H, C=C, $-\text{NO}_2$ et CH.
- ✓ L'apparition des pics plus intenses dans le cas des feuilles d'olivier après contact avec le Ni (II) et Cd (II) par rapport au spectre avant contact entre 500 et 1500 cm^{-1} dû à la fixation de métaux lourds.

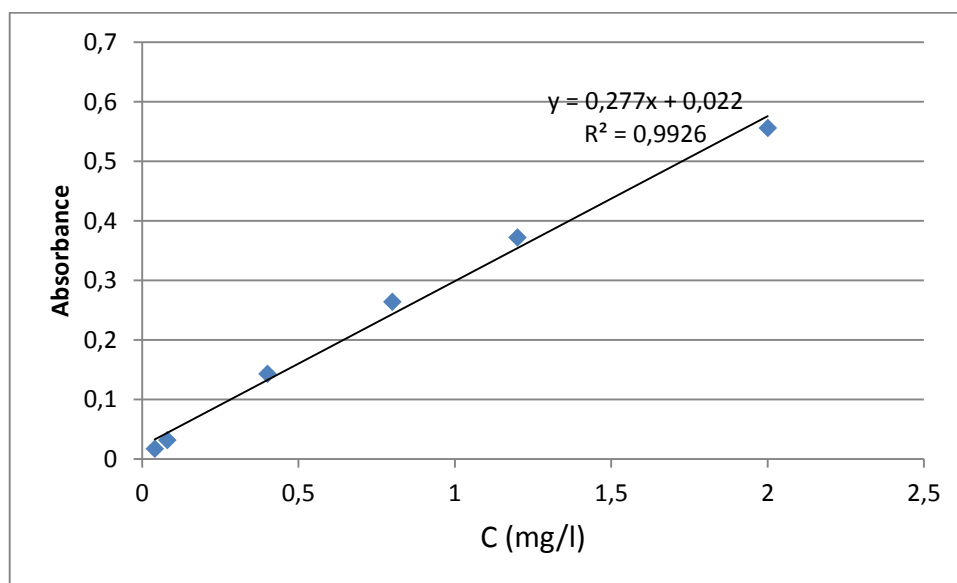
Enfin, à partir des résultats obtenus on peut conclure que l'utilisation de la poudre des feuilles d'olivier offre un grand potentiel pour l'élimination des métaux lourds, au vu de

l'abondance naturelle de ce matériau et les faibles couts des investissements pourrait offrir une bonne alternative des autres adsorbants plus couteux tels que le charbon actif, zéolithes, alginates...

Annexes

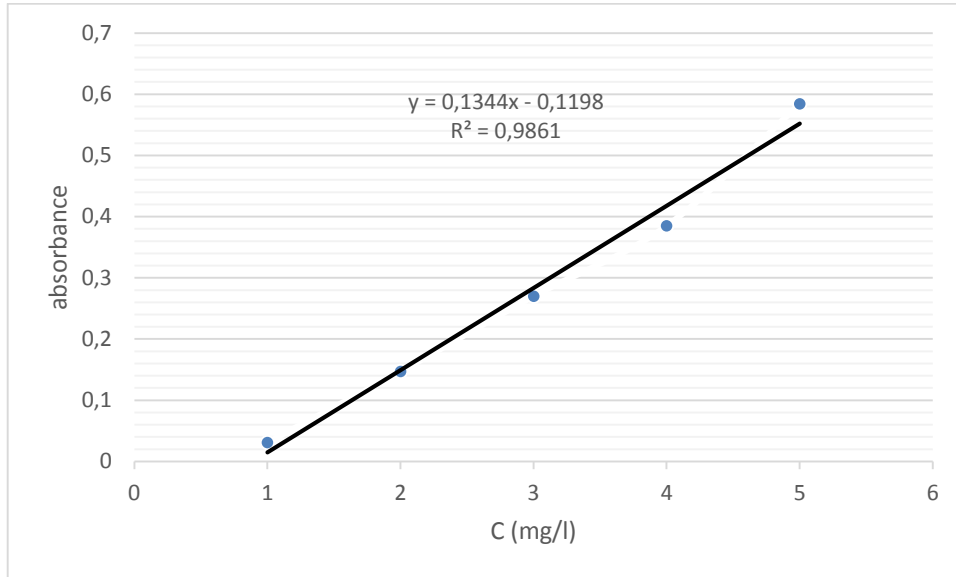
ANNEXE 1

Courbes d'étalonnage Cd (Absorption atomique)



ANNEXE 2

Courbes d'étalonnage Ni (Absorption atomique)

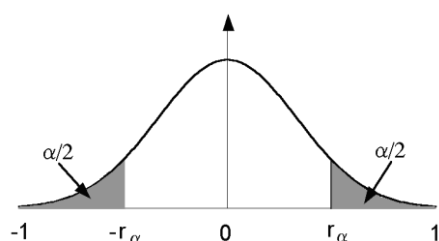


ANNEXE 3

Tableau du coefficient de corrélation

<http://www.sthda.com/french/wiki/tableau-du-coefficient-de-correlation>

La table indique la probabilité α pour que le coefficient de corrélation égale ou dépasse, en valeur absolue, une valeur donnée r , c'est-à-dire la probabilité extérieure à l'intervalle $(-r, +r)$, en fonction du nombre de degrés de liberté (d. d.l.)



d.d.l/α	0.1	0.05	0.02	0.01
1	0.9877	0.9969	0.9995	0.9999
2	0.9	0.95	0.98	0.99
3	0.8054	0.8783	0.9343	0.9587
4	0.7293	0.8114	0.8822	0.9172
5	0.6694	0.7545	0.8329	0.8745
6	0.6215	0.7067	0.7887	0.8343
7	0.5822	0.6664	0.7498	0.7977
8	0.5494	0.6319	0.7155	0.7646
9	0.5214	0.6021	0.6851	0.7348
10	0.4973	0.576	0.6581	0.7079
11	0.4762	0.5529	0.6339	0.6835
12	0.4575	0.5324	0.612	0.6614
13	0.4409	0.5139	0.5923	0.6411

Abstract

The objective of this study is the valorization of biomass from the olive sector, namely olive leaves, as an inexpensive alternative biosorbent in the bio adsorption process for the elimination of Cadmium and Nickel contained in synthetic solutions. Batch adsorption experiments were performed depending on different operating parameters such as biosorbent mass, initial solute concentration, contact time, and medium temperature. The results obtained show that the cadmium and nickel ions are adsorbed quickly enough to reach a yield greater than 96% and 68% respectively. The modeling of the adsorption isotherm showed that the Freundlich model seems to be the most consistent with the experimental data of adsorption on the powder of olive leaves with $R^2 = 0.800$ for Cadmium and $R^2 = 0.939$ for nickel. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy ΔG° , enthalpy ΔH° and entropy ΔS° were also evaluated. The results of this study suggest that olive leaves could be used advantageously for the adsorption of Cadmium and Nickel from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Heavy metals, Olive leaves, Cadmium, Nickel.

Résumé

L'objectif visé par cette étude est la valorisation de la biomasse issue du secteur oléicole à savoir les feuilles d'olivier, Comme biosorbant alternatif non couteux et disponible dans le procéder de bio adsorption pour l'élimination du Cadmium et du Nickel contenue dans des solutions synthétiques. Des expériences d'adsorption par lots ont été réalisées en fonction de différents paramètres de fonctionnement tels que la masse du biosorbant, la concentration initiale du soluté, temps de contact, et la température du milieu. Les résultats obtenus montrent que les ions de cadmium et du nickel s'adsorbent assez rapidement pour atteindre un rendement supérieur à 96% et 68% respectivement. La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich parait le plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption sur la poudre des feuilles d'olive avec $R^2 = 0,800$ pour le Cadmium et $R^2 = 0.939$ pour le nickel. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° ont été également évalués. Les résultats de cette étude suggèrent que les feuilles d'olivier pourraient être utilisées avantageusement pour l'adsorption du Cadmium et du Nickel à partir de solutions aqueuses.

Mots clés : Adsorption, Métaux lourds, Feuilles d'olivier, Cadmium, Nickel.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تـثمين الكتلة الحيوية من قطاع الزيتون، وتحديدأ أوراق الزيتون، كمواد ماصة بديلة غير مكلفة في عملية الادمصاص الحيوي للتخلص من الكاديوم والنيكل الموجودان في المحاليل الاصطناعية. تم إجراء تجارب الادمصاص الدفعي اعتماداً على معاملات التشغيل المختلفة مثل كتلة الادمصاص الحيوي ، وتركيز المادة المذابة الأولية ، ووقت التلامس ، ودرجة الحرارة المتوسطة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أيونات الكاديوم والنيكل يتم ادمصاصها بسرعة كافية للوصول إلى مردود أكبر من 96% و 68% على التوالي. أظهرت نمذجة الادمصاص أن نموذج Freundlich يبدو الأكثر اتساقاً مع البيانات التجريبية للادمصاص على مسحوق أوراق الزيتون حيث $R^2 = 0.800$ للكاديوم و $R^2 = 0.939$ للنيكل. تم أيضاً تقييم المعلمات الديناميكية الحرارية مثل طاقة جيبس الحرة ΔG° ، ΔH° ، ΔS° تشير نتائج هذه الدراسة إلى أنه يمكن استخدام أوراق الزيتون بشكل مفيد لادمصاص الكاديوم والنيكل من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص ، معادن ثقيلة، أوراق زيتون، كاديوم، نيكل.