

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun –Tiaret-
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine: "Sciences de la Nature et de la Vie"

Filière: "Sciences Biologiques"

Spécialité: "Pathologie des écosystèmes"

Présenté et soutenu publiquement le 28/06/2017 par :

-M^{elle} Braik Amina

-M^{elle} Kermouzi Fouzia

Thème

Effet du traitement thermique et chimique des noyaux des dattes sur leur capacité de rétention des ions métalliques.

JURY:

-Président: M^r KADIS

MCB Faculté SNV, Tiaret.

-Promoteur: M^r BOUSSOUM.M.O

MCA Faculté SNV, Tiaret.

-Examinatrice: M^{me} AIT ABDERRAHIM.L

MAA Faculté SNV, Tiaret.

Année universitaire: 2016–2017

Remerciements

Le présent travail a été réalisé durant une période de 3 mois au niveau des laboratoires de Technologie Alimentaire, Hygiène et pathologie animale.

Avant tout, nous remercions **ALLAH** tout puissant qui nous a donnés le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nos sincères remerciements s'adressent à notre promoteur Monsieur **BOUSSOUM M.O**, maitre de conférences à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour l'encadrement, pour sa disponibilité et ses orientations qu'il nous a accordées au cours de la réalisation de ce travail.

Nous remercions très sincèrement le président du jury et les membres de jury d'avoir acceptés d'évaluer notre travail.

Nous tenons à exprimer nos profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant aidé de près ou de loin à l'achèvement de ce mémoire en particulier:

M^r Bendjazia AEK, M^r Ammari Amine, M^r Radhouane.

Dédicaces

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mes chères sœurs :

Fatima Zohra, Khadîdja, Aïcha et Zineb.

A mon cher frère :

Abderrahmane.

Une spéciale dédicace à :

Houssam Dinne, Abderrahmane, Abdallah, kholoud.

Très particulièrement à Manel.

A toute ma famille.

A mes meilleures amies (Siham, Khadîdja, Touta, Souhila, Iman).

A mon binôme et ma chère collègue (Fouzia).

A tous ceux qui me sont chers.

Amina

Dédicaces

A mes chers parents, que nulle dédie ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement contenu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

A mes chères sœurs :

Souhila, Naima.

A mes chers frères :

Abdallah, Adel.

A mes adorables neveux :

Abd el wahab, Abd el kader, Saif eddine et Abderrahmane.

A toute ma famille.

A mes meilleures amies (Rima, Bakhta et Fatima).

A mon binôme et ma chère collègue (Amina).

A tous ceux qui me sont chers.

Fouzia

Sommaire

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I: Synthèse bibliographique	
I.1. Généralités sur le palmier dattier.....	3
I.1.1. Classification botanique.....	3
I.1.2. Classification morphologique.....	3
Caractéristiques morphologiques des organes végétatifs.....	3
Caractéristiques morphologiques des organes de fructification.....	4
I.1.3. Classification écologie.....	4
I.1.4. Dattes.....	4
I.1.4.1. Définition.....	4
I.1.4.2. Formation et maturation de la datte.....	5
I.1.4.3. Variétés de dattes.....	6
I.1.4.4. Classification.....	6
I.1.5. Noyaux de dattes.....	7
I.1.5.1. Composition biochimique.....	7
I.1.5.2. Valorisation.....	7
I.1.5.2.1. Valorisation par voie biotechnologique.....	7
Production de biomasse des levures.....	7
Vin de datte.....	7
Alcool de datte.....	8
Vinaigre de dattes.....	8
I.1.5.2.2. Valorisation par voie technologique.....	8
Farine de dattes.....	8
Pates de dattes.....	8
Sirop de dattes.....	8
I.2. Généralité sur les métaux lourds.....	9
I.2.1. Introduction.....	9
I.2.2. Définition.....	9
I.2.3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement.....	10

I.2.3.1. Effet sur la santé	10
I.2.3.2. Effet sur l'environnement.....	10
I.2.4. Sources d'émission.....	10
I.2.4.1. Sources naturelles.....	10
I.2.4.2. Sources anthropiques.....	10
I.2.5. Formes des métaux lourds dans les eaux.....	10
I.2.6. Normes de rejet des métaux lourds	11
I.2.7. Procédés d'élimination des métaux lourds.....	12
I.2.7.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	12
I.2.7.1.1. Electrolyse.....	12
I.2.7.1.2. Précipitation.....	12
I.2.7.1.3. Echange d'ion.....	13
I.2.7.1.4. Adsorption.....	13
I.2.7.2. Procédés de transfert membranaire	13
I.2.7.2.1. Osmose inverse.....	13
I.2.7.2.2. Electrodialyse.....	13
I.2.7.3. Procédés biologiques.....	14
I.2.7.3.1. Phénomène de biosorption	14
I.3. Généralité sur l'adsorption.....	14
I.3.1. Introduction.....	14
I.3.2. Définition.....	14
I.3.3. Types d'adsorption.....	15
I.3.3.1. Adsorption physique (Physisorption)	15
I.3.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption).....	15
I.3.4. Mécanisme d'adsorption.....	15
I.3.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	16
I.3.6. Equilibre d'adsorption.....	16
I.3.6.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	16
I.3.6.2. Modèles d'adsorption.....	17
➤ Modèle de Langmuir.....	17
➤ Modèle de Freundlich.....	18
➤ Modèle de Temkin	18
I.3.7. Cinétique d'adsorption.....	19

➤ Modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	19
➤ Modèle pseudo second ordre (PSO).....	20
➤ Modèle de la diffusion intra particule.....	20

CHAPITRE II: Matériels et méthodes

II.1. Introduction.....	21
II.2. Produits utilisés.	21
II.3. Matériels utilisés.....	21
II.4. Protocole expérimentale.....	22
II.4.1. Préparation des adsorbants.....	22
II.4.2. Dispositif expérimental.....	23
II.4.3. Préparation des solutions étalons.....	23
II.4. Essai d'adsorption en batch.....	24
II.4.1. Influence du pH.....	24
II.4.2. Influence du temps de contact (cinétique).....	25
II.4.3. Influence de concentration initiale en métaux.....	25
II.4.4. Influence de la granulométrie.....	26
II.5. Analyse des ions Ag ⁺ , Ni ²⁺	27
II.5.1. UV-visible.....	27
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-ATR).....	27
II.5.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	27
II.5.4. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	28

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation de l'adsorbant.....	29
III.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	29
III.1.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX).....	30
III.2. Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption.....	32
III.2.1 Effet de la granulométrie.....	32
III.2.2. Effet du pH.....	33
III.2.2. Effet du temps de contact.....	35
III.2.4. Effet de la concentration initiale en métal.....	38
III.3. Etude des isothermes et cinétiques d'adsorption des métaux étudiés.....	40
III.3.1. Isotherme d'adsorption.....	40

III.3.1.1. Modèle de Langmuir.....	41
III.3.1.2. Modèle de Freundlitch.....	42
III.3.1.3. Modèle de Temkin	43
III.3.2. Cinétique d'adsorption des métaux étudiés.....	46
III.3.2.1. Pseudo-premier ordre.....	47
III.3.2.2. Pseudo-second ordre.....	48
III.3.2.3. Diffusion intra-particules.....	49
Conclusion.....	54
Annexes.	
Références bibliographiques.	

Liste des abréviations

Ac : Activation chimique.

At : Activation thermique.

B : Adsorbant sous forme brute.

DRX : Diffraction des rayons X.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ML : Métaux lourds

ND : Noyaux de dattes.

PPO : Pseudo premier ordre.

PSO : Pseudo second ordre.

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique.

UV-vis : Spectroscopie UV- visible.

Liste des figures

Figure I-1 : Coupe de datte et noyau du palmier dattier.....	5
Figure I-2: Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain synthèse.....	16
Figure I-3: Typologie des isothermes.....	17
Figure II.1 : Dispositif expérimental de l'activation chimique des ND.....	22
Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé.....	23
Figure III.1: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des adsorbants.....	29
Figure III.2: Diffractogrammes des différents adsorbants.....	31
Figure III.3 : Effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption.....	32
Figure III-4 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des différents adsorbants.....	34
Figure III-5 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ag^+ ; $d= 106\mu\text{m}$)..	36
Figure III-6 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ag^+ , $d= 0.2\text{mm}$)...	36
Figure III-7 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ni^{2+} , $d= 106\mu\text{m}$)...	36
Figure III-8 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ni^{2+} , $d= 0.2\text{mm}$)...	37
Figure III-9 : Effet de la concentration initial sur la capacité d'adsorption des ions Ag^+ ..	39
Figure III-10 : Effet de la concentration initial sur la capacité d'adsorption des ions Ni^{2+} ..	39
Figure III-11 : Isotherme d'adsorption des ions Ag^+ sur un charbon actif issu de noyaux de dattes.....	40
Figure III-12: Isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} sur un charbon actif issu de noyaux de dattes.....	40
Figure III-13 : Isotherme de Langmuir des ions Ag^+ ..	41
Figure III-14 : Isotherme de Langmuir des ions Ni^{2+} ..	41
Figure III-15 : Isotherme de Freundlich des ions Ag^+ ..	42
Figure III-16 : Isotherme de Freundlich des ions Ni^{2+} ..	42
Figure III-17 : Isotherme de Temkin des ions Ag^+ ..	43
Figure III-18 : Isotherme de Temkin des ions Ni^{2+} ..	43
Figure III-19 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de contact pour les ions Ag^+ ($d=106\mu\text{m}$).....	46
Figure III-20 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de contact pour les ions Ag^+ ($d=0.2 \text{ mm}$).....	46
Figure III-21 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de	

contact pour les ions Ni^{2+} ($d=106\mu\text{m}$).....	47
Figure III-22 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de contact pour les ions Ni^{2+} ($d=0.2\text{mm}$).....	47
Figure III-23 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact pour les ions Ag^+ ($d=106\mu\text{m}$).....	48
Figure III-24 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact pour les ions Ag^+ ($d=0.2\text{mm}$).....	48
Figure III-25 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact pour les ions Ni^{2+} ($d=106\mu\text{m}$).....	49
Figure III-26 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact pour les ions Ni^{2+} ($d=0.2\text{mm}$).....	49
Figure III-27 : Présentation de l'isotherme de diffusion intra-particulaire pour les ions Ag^+ ($d=106\mu\text{m}$).....	50
Figure III-28 : Présentation de l'isotherme de diffusion intra-particulaire pour les ions Ag^+ ($d=0.2\text{mm}$).....	50
Figure III-29 : Présentation de l'isotherme de diffusion intra-particulaire pour les ions Ni^{2+} ($d=106\mu\text{m}$).....	51
Figure III-30 : Présentation de l'isotherme de diffusion intra-particulaire pour les ions Ni^{2+} ($d=0.2\text{mm}$).....	51

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Composition biochimique des noyaux des dattes.....	7
Tableau I.2: Normes de rejet des métaux lourds dans les eaux industrielles.....	11
Tableau I.3: Normes de rejet d'effluent en Algérie.....	11
Tableau I.4: Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	12
Tableau II.1 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH.....	25
Tableau II.2 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact....	25
Tableau II.3 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration....	26
Tableau II.4 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la granulométrie de l'adsorbant.....	26
Tableau III.1: Fréquences de vibration et leurs groupements fonctionnels.....	30
Tableau III.2 : Valeurs des capacités d'adsorption maximale à pH= 6 pour l'ensemble des adsorbants.....	38
Tableau III.3 : Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption des différents adsorbants.....	44
Tableau III-4 : Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption des métaux étudiés	52

Introduction

Générale

Introduction générale

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs; ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants...); et a engendré autant de risques que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

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

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

Elaborer des charbons à partir des déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains métaux lourds par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir les noyaux de dattes. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin

Introduction générale

éventuellement de les valoriser en les utilisant; soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la valorisation des déchets végétaux (noyaux de dattes) et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des métaux lourds notamment les ions de Nickel et d'Argent contenus dans des solutions simples de chlorure de nickel et de nitrate d'argent.

Ce mémoire comporte trois chapitres:

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui comprend trois grands titres:

- ✓ le premier est une étude bibliographique sur le palmier dattier notamment sur la classification botanique, morphologique et écologique de ces derniers. Ainsi que quelques définitions sur les dattes et leurs noyaux.
- ✓ Dans le deuxième nous donnons des généralités sur la pollution par les métaux lourds, leurs impacts sur l'homme ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.
- ✓ Le troisième titre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (matériels et méthodes).

Pour le troisième chapitre il y aura lieu les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur le palmier dattier

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

I.1.1. Classification botanique

La classification botanique du palmier dattier donnée par Djerbi, (1994) est la suivante:

- **Groupe:** *Spadiciflores*;
- **Embranchement:** *Angiospermes*;
- **Classe:** *Monocotylédones*;
- **Ordre:** *Palmale*;
- **Famille:** *Palmacées*;
- **Sous famille:** *Coryphoidées*;
- **Tribu:** *Phoenicées*;
- **Genre:** *Phoenix*;
- **Espèce:** *dactylifera* L.

Le genre *Phoenix* comporte au moins douze espèces, la plus connue est le *dactylifera*, dont les fruits " dattes " font l'objet d'un commerce international important « Espiard; 2002 ».

I.1.2. Classification morphologique

Plante pérenne, ayant une croissance lente, ses caractéristiques dépendent du milieu, de l'âge et des conditions culturales « Dowson, 1963 ; Munier, 1973 et Bouguédoura, 1991 ».

Caractéristiques morphologiques des organes végétatifs

- **Stipe :** arbre monopodique dont le tronc est fin, élancé de forme cylindrique de 1 à 30m de hauteur, très garni en lifs. Son diamètre est de 45 à 55 cm. Il a la faculté d'émettre 4 à 5 rejets qui reproduisent intégralement, les caractéristiques du pied-mère.
- **Palmes :** leur nombre est d'environ 70 palmes, disposées en spirale d'une longueur qui atteint 350 à 450 cm, garnies d'environ 173 folioles pliées en gouttières et disposées deux à deux en oblique. Les segments inférieurs sont transformés en épines, au nombre de 38 en moyenne.

Caractéristiques morphologiques des organes de fructification

- **Régimes** : les dattes sont groupées sur un régime, constitué par un axe principal qui se ramifie en pédicelles. Sur le même régime, la maturation des fruits est échelonnée. Le palmier émet 10 à 20 régimes mesurant de 30 à 80 cm de longueur. Le nombre de fleurs est de 20 à 60 par épillet donnant par la suite 2 à 60 fruits. Le palmier est un arbre dioïque :
 - Le pied male ou DHOKKAR porte le pollen.
 - Le pied femelle ou NAKHLA porte le fruit.
- **Fruit** : dans sa catégorie (demi-molles), c'est une baie de forme fuselée à ovoïde allongée. A maturité, le fruit se ramollit et se ride légèrement. La partie comestible est une pulpe translucide ; l'épicarpe prend une couleur ambrée et le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse, l'autre partie non comestible est la graine ou noyau.
- **Graine** : une seule, lisse ; sa consistance est dure et cornée ; relativement petite, sa couleur est d'un brun léger, fusiforme et pointu aux deux extrémités. Un sillon ventral peu profond et un embryon dorsal.

I.1.3. Classification écologie

C'est une espèce arborescente connue pour son adaptation aux conditions climatiques très sévères des régions chaudes et sèches « **Ghazi, 2005** ».

Le dattier est une espèce thermophile ; il exige un climat chaud, sec et ensoleillé. C'est un arbre qui s'adapte à tous les sols. Il est sensible à l'humidité pendant la période de pollinisation et au cours de la maturation « **Munier, 1973 ; Toutain, 1979** ».

Le palmier dattier commence à produire des fruits à un âge moyen de 5 ans, et continue la production avec un taux de 400 à 600Kg /arbre/an pour plus de 60ans « **Imad et al.,1995** ».

I.1.4. Dattes

I.1.4.1. Définition

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie de forme allongée, oblongue ou arrondie. Elle est composée d'un noyau, ayant une consistance dure, entouré de chair (Fig1).

La partie comestible dite chair ou pulpe est constituée de :

- Péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau.
- Mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.
- Endocarpe de teinte plus clair et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau. « **Espiard, 2002** ».

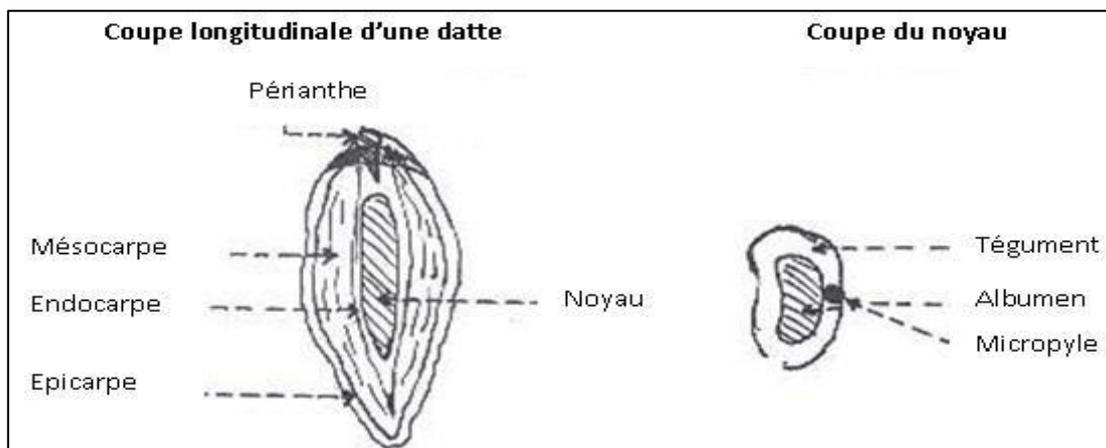


Figure I-1 : coupe de datte et noyau du palmier dattier « **Belguedj, 2001** ».

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. Sa couleur va de blanc jaunâtre au noir passant par les couleurs ambre, rouges, brunes plus en moins foncées « **Djerbi, 1994** ».

I.1.4.2. Formation et maturation de la datte

Les fleurs fécondées, à la nouaison, donnent un fruit qui évolue en taille, en consistance et en couleur jusqu'à la récolte « **Gilles, 2000** ».

De nombreux auteurs ont adapté la terminologie utilisée en Irak. Les différents stades peuvent être définis comme suit « **Djerbi, 1994** » :

- Hababouk** : Ce stade commence juste après la fécondation et dure environ cinq semaines. A ce stade le fruit est entièrement recouvert par le péricarpe et se caractérise par une croissance lente.
- Kimiri** : Il se caractérise par la couleur verte, un grossissement rapide du fruit, une augmentation de la concentration de tanins et en amidon, une légère augmentation de sucres totaux de la matière sèche. Ce stade dure neuf à quatorze semaines
- Khalal** : Au cours de ce stade, la couleur du fruit passe du vert au jaune clair, puis

vire au jaune, au rose ou rouge selon les variétés. Cette phase est marquée par une augmentation rapide de la teneur en sucres totaux, de l'acidité active, par contre la teneur en eau diminue. Elle dure trois à cinq semaines.

▪ **Routab** : La couleur jaune ou rouge du stade khalal passe au foncée ou au noir. Certaines variétés deviennent verdâtres comme la *khadraoui* (Irak) et la *Bouskri* (Maroc).

▪ **Tamr** : C'est le stade final de la maturation de la datte. Le fruit perd beaucoup d'eau, ce qui donne un rapport sucre/eau élevé.

I.1.4.3. Variétés de dattes

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques-unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids et les dimensions « **Djerbi, 1994 ; Buelguedj, 2001** ».

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes « **Hannachi et al, 1998** ». Les principales variétés cultivées sont :

. **Deglet-Nour** : Variété commerciale par excellence. C'est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de datte du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse « **Bouddar et al, 1997 ; Kendri, 1999** ».

. **Variétés communes** : Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à *Deglet-Nour*. Les variétés les plus répandues sont : Ghars, Degla-Beïda et Mech-Degla « **Kendri, 1999 ; Masmoudi, 2000** ».

I.1.4.4. Classification

D'après **Espiard (2002)**, la consistance de la datte est variable. Selon cette caractéristique, les dattes sont réparties en trois catégories:

- ✓ **Dattes molles** : taux d'humidité supérieur ou égal à 30%, elles sont à base de sucres invertis (fructose, glucose) tel que Ghars, Hamraia, Litima.....etc.
- ✓ **Dattes demi-molles** : de 20 à 30% d'humidité, elles occupent une position Intermédiaire à l'exception de la *Deglet-Nour*, datte à base de saccharose par

excellence « **Cook et Furr, 1952** ».

- ✓ **Dattes sèches** : dures, avec moins de 20% d'humidité, riche en saccharose. Elles ont une texture farineuse telle que Meche-Degla, Degla Beida.....etc.

I.1.5. Noyaux de dattes

I.1.5.1. Composition biochimique

Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique « **Espiard, 2002** ». Le tableau ci-dessous montre la composition biochimique des noyaux de dattes.

Tableau I-1 : Composition biochimique des noyaux des dattes. « **Alhooti et al, 1998) in Lechab, 2010**''

Constituants	Eau	Glucides	Protides	Lipides	Cellulose	Cendres
Teneur en%	6.46	62.51	5.22	8.49	16.20	1.12

I.1.5.2. Valorisation

I.1.5.2.1. Valorisation par voie biotechnologique

Production de biomasse des levures

Les dattes peuvent servir de base à la fabrication de levures alimentaires, produits de haute teneur en protides (de 40 à 50%), très intéressant pour entrer dans la composition d'aliment pour les populations carencées en protides. Elles peuvent également fournir des levures de boulangeries « **Munier, 1973**».

De nombreux micro-organismes, bactéries, champignons filamenteux et levures sont susceptibles d'être produits en masse à partir de différents substrats carbonés. Le choix s'est porté sur les levures et plus précisément sur la souche *Saccharomyces cerevisiae*, afin de produire de la biomasse microbienne à partir des déchets de datte, car les levures ont joué, depuis la plus haute antiquité, un grand rôle en fromagerie. C'est un groupe de micro-organismes dont le taux de croissance est moins élevé que celui des bactéries, mais qui présente une facilité de mise en œuvre (fermentation industrielle) et un taux en principes nutritifs fort intéressant (lysine, vitamine de groupe B) « **Askeurn, 2006** ».

Vin de datte

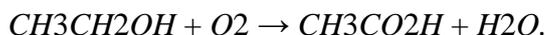
Le vin de datte est connu depuis la plus haute antiquité. Le procédé de fabrication comporte plusieurs opérations à savoir l'extraction, fermentation, filtration et conditionnement « **Espiard, 2002** ».

Alcool de datte

Il est possible de faire tout type d'alcool, de l'eau de vie à l'éthanol à partir de vin de datte. On peut obtenir de 30 à 34 litres d'alcool pur pour 100 kilos de datte, soit environ 70 litre d'eau-de-vie « **Espiard, 2002** ». La fabrication de l'alcool de datte est soumise à une réglementation sévère, lorsque elle n'est pas prohibée, cependant sa fabrication est autorisée dans certains pays lors qu'elle est destinée pour un usage médical « **Munier, 1973** ». L'Algérie importe plus de 45000 hectolitres d'alcool et les besoins nationaux sont estimés à plus de 70000 hectolitres/an. Pour produire cette quantité d'alcool (45000 hectolitres), il suffit de transformer 12000 tonnes de dattes « **Askeurn, 2006** ».

Vinaigre de dattes

La fabrication du vinaigre de dattes peut se faire par simple infusion de dattes écrasées dans une eau à 35–40°C, en ajoutant des ferments. On obtient approximativement 300 à 400 litres de vinaigre à 6-7°C par 100 kg de datte « **Munier, 1973** ». Cette fermentation due à une bactérie du genre *Acetobacter* ou *Mycoderma aceti*. L'*Acetobacter* se développe dans les liquides alcooliques dont il transforme l'alcool éthylique en acétique par oxydation selon la formule « **Espiard, 2002** ».



I.1.5.2.2. Valorisation par voie technologique

Farine de dattes

En Algérie, les variétés sèches telles Dégl'a Baida et Tinaceur sont les plus utilisées pour la fabrication de la farine de dattes qui peut être utilisée en panification de biscuits ou bien consommée telle quelle « **Askeurn, 2006** ».

Pâtes de dattes

Ghars, Tantboucht, Ahmer et Deglet-Nour conviennent pour la fabrication d'une pâte qui représente l'une des matières essentielles pour la préparation des crèmes glacées, gâteaux et produits alimentaires pour nourrissons.

Sirop de dattes

Le sirop de dattes peut être fabriqué avec n'importe quelle datte de qualité secondaire, avec les fruits trop aqueux, touchés par les oiseaux ou écrasés. C'est un produit stable d'une couleur plus ou moins brune « **Munier, 1973** ». Le sirop de la plupart des dattes est constitué d'une grande partie de fructose, glucose et d'une petite partie de saccharose et d'autres substances solubles. Ce produit est très riche en sucre totaux et leur teneur est très variable selon les variétés de dattes utilisées « **Askeurn, 2006** ».

I.2. Généralité sur les métaux lourds

I.2.1. Introduction

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

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement «**Mimane, 2000** ».

L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée «**Gérard, 2001** ».

Dans ce chapitre nous exposerons successivement, la signification du terme «métaux lourds», les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur l'homme. Ensuite nous donnerons quelques généralités sur les métaux lourds ; ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.

I.2.2. Définition

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3.5 à 6 g/cm³) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve le Vanadium, le Chrome, le Cobalt, le Cadmium, le Mercure,...etc. le terme «éléments traces» est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides «**Vertigo, 2006** ».

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques «**Dinetto, 1997**».

I.2.3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

I.2.3.1. Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres « **Dietrich, 1998** », « **Duverneuil, 1997** ».

I.2.3.2. Effet sur l'environnement

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

I.2.4. Sources d'émission

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales : « **Klein, 1974** »

I.2.4.1. Sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons 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 « **Darmendrail, 2000** ».

I.2.4.2. Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes « **Miquel, 2001** ».

I.2.5. Formes des métaux lourds dans les eaux

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent les formes suivantes : « **Viala, 1979** » :

- Colloïdale ;
- Soluble ;
- En suspension.

I.2.6. Normes de rejet des métaux lourds

L'établissement de normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels se heurte à de nombreux problèmes d'évaluation tels que : la méconnaissance des seuils de toxicité, la difficulté de dosage des éléments toxiques et de leurs diverses espèces chimiques, l'unité de mesure (concentration, volume...). Il serait plus judicieux de considérer l'impact des rejets et non l'effluent lui-même. Cet impact est fonction du volume, du débit des cours d'eau récepteurs, du nombre, de l'importance des rejets et des fluctuations temporelles de ces paramètres.

A cet effet, l'Organisation Mondiale de la Santé « **O.M.S, 2000** » a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicable à la plupart des industries du monde entier, rejetant des métaux toxiques. Le tableau (I.2) résume les valeurs des teneurs limites de quelques métaux lourds dans les eaux industrielles « **Kettab, 1992** »

Tableau I.2: Normes de rejet des métaux lourds dans les eaux industrielles.

Métal	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Co
Seuil (mg.L ⁻¹)	0.2	3.0	0.01	5.0	1.0	5.0	0.1

L'Algérie a par ailleurs promulgué un décret le 10 juillet 1993 « **Direct exécutif N° 93-160 (1993)** » concernant les concentrations en métaux des eaux de rejet des installations industrielles (**Tableau I.3**).

Tableau I.3: Normes de rejet d'effluent en Algérie « **Direct exécutif N° 93-160 (1993)** ».

Métal	Al	Cd	Cr ⁺³	Cr ⁺⁴	Fe	Mg	Hg	Ni	Cu	Zn
Seuil (mg.L ⁻¹)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	3	5

Enfin, l'OMS a aussi fixé des seuils pour les métaux dans les eaux destinées à la consommation. Une eau considérée comme potable doit répondre aux normes rassemblées dans le tableau (I.4) suivant.

Tableau I.4: Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.

Métal	Cr	Cd	As	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Seuil ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	20	5	50	100	1	50	50	10	100

I.2.7. Procédés d'élimination des métaux lourds

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaires et les procédés biologiques «**Diard, 1996** ».

I.2.7.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ions, adsorption) «**Diard, 1996** ».

I.2.7.1.1. Electrolyse

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

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes «**Diard, 1996** ».

I.2.7.1.2. Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction «**Leviel, 1989** ».

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum «**Eckenfelder, 1982** ».

I.2.7.1.3. Echange d'ion

Les techniques d'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente.

Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

I.2.7.1.4. Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé «**Chaussade, 2005** ».

I.2.7.2. Procédés de transfert membranaire

I.2.7.2.1. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression «**Diard, 1996** »

C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires «**Azzoug, 1995** ».

I.2.7.2.2. Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse «**Eckenfelder, 1982** », l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface «**Azzoug, 1995** ».

I.2.7.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays «**Goudeau, 1985** ». Parmi

ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

I.2.7.3.1. Phénomène de biosorption

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs «**Kadirvelu, 2008** ». La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents Industriels, à un cout économiquement acceptable.

I.3. Généralité sur l'adsorption

I.3.1. 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.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

I.3.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant « **Naidja, 2010** ». Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) « **Bounour, 2009** ».

I.3.3. Types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

I.3.3.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Wander Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles

correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température. « Arris, 2008 ».

I.3.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole. « Arris, 2008 » « Bendou, 2009 ».

I.3.4. Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure I-2) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-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.

4- Adsorption proprement dite « Ayral, 2009 ».

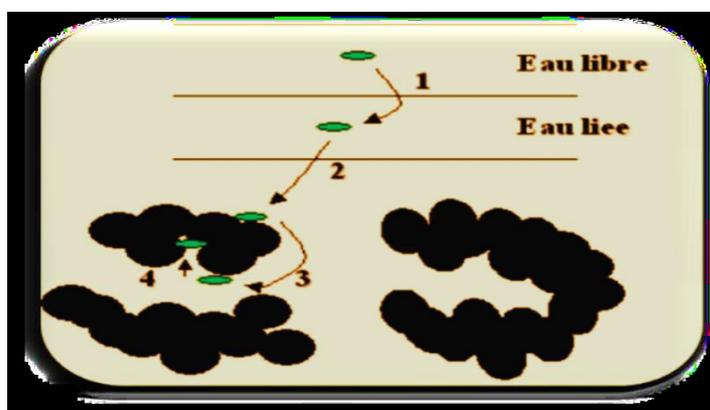


Figure I-2: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain synthétique.

I.3.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH. «Reffas, 2010 » « Haddoum, 2005 ».

I.3.6. Equilibre d'adsorption

I.3.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot v / m$$

(Équation III -1)

Où :

- V : volume de la solution (L).
- C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.l^{-1}).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.l^{-1}).
- m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux (Figure I-3):

- **Isothermes de Types S** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- **Isothermes de type L** (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Isothermes de type H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- **Isothermes de type C** s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant « Haddoum, 2005 » «Boucif, 2008 ».

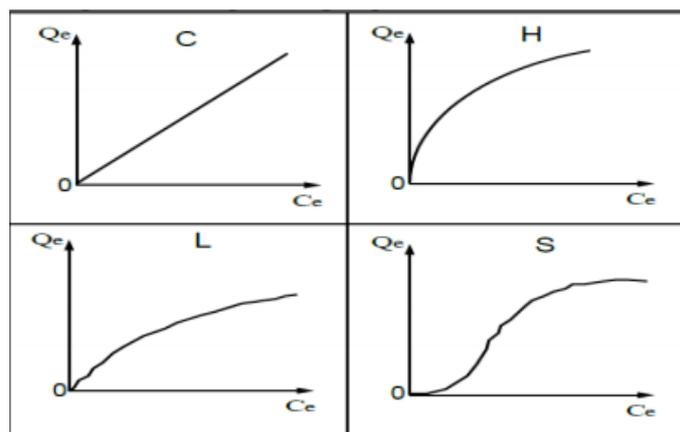


Figure I-3: Typologie des isothermes.

I.3.6.2. Modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

➤ **Modèle de Langmuir** Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

→ La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).

→ Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.

→ L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules)

«BOUCIF, 2008 » « AMIROUCHE, 2011 ».

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{bq_m c_e}{1 + b c_e}$$

(Équation III -2)

Où :

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

X : masse de l'adsorbant adsorbés (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

b : constante de Langmuir ($1/\text{mg}$).

C_e : concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L) «Boucif, 2008 » « Amirouche, 2011 ».

La linéarisation de cette équation donne :

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

(Équation III -3)

➤ Modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable.

L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$q_e = K_F c_e^{1/n}$$

(Équation III -4)

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant « **Boucif, 2008** » « **Amirouche, 2011** ».

. L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$$

(Équation III -5)

➤ Modèle de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation.6) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich « **Temkin et Pyzhev, 1940** ».

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln c_e + \frac{RT}{b_T} \ln A_T$$

(Équation III -6)

$B_T A_T$: constantes de l'isotherme de Temkin

R : constante des gaz parfaits (8.314 J. k-1 mol-1)

C_e (mg.L-1) : concentration à l'équilibre et T (K) : température absolue

I.3.7. Cinétique d'adsorption :

Toutes les études d'adsorption de soluté reposent sur la détermination de concentration des substances étudiées dans la phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature de

système étudié « **Wingenfelder et al, 2005** ». Une représentation simple peut se faire par trois modèles « **Errais, 2011** ».

- ✓ Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessible.
- ✓ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- ✓ Le matériau poreux est complexe avec présence des pores de taille différente (micro-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et convection-dispersion dans les macropores.

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), et la diffusion intraparticulaire.

❖ **Modèle de pseudo premier ordre (PPO) :**

L'expression est donnée par **Lagergren** :

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

Où :

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

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

On trace $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Avec : q_t , la capacité d'adsorption au temps t ;

q_e , la capacité d'adsorption à l'équilibre et

k_1 , la constante d'équilibre ou paramètre de vitesse de pseudo-ordre 1.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

❖ **Modèle pseudo second ordre (PSO) :**

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante :

$$dq_t / dt^2 = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

Où :

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

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

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$q_t = k_2 q_e^2 t / k_2 q_e t + 1$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e t)$$

$$h = k_2 q_e$$

2 est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

❖ Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par **Weber et Morris** « **Wu et al ; 2001** » (pore diffusion model (PDM)) « **Chakravorti ; 1974** ». La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi des pores, par adsorption.

$$q_t = K_{int} t^{1/2}$$

Ou :

K_{int} : constante de la diffusion intra particule en (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

La constante de K_{int} est déduit da la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Cette étude porte sur la caractérisation des interactions noyaux de datte – métaux lourds. Elle comporte deux volets :

- A. Etude des performances d'adsorption (état d'équilibre _ isotherme d'adsorption).
- B. Etude des performances cinétiques.

Cette étude a donc pour objectif d'évaluer les paramètres limitant et les capacités maximales de fixation de ce matériau pour les métaux lourds (Ag^+ , Ni^{2+}).

En fin, une caractérisation d'adsorbant a été réalisée par différentes techniques d'analyse à savoir :

- ❖ UV-visible,
- ❖ Spectroscopie d'absorption atomique (SAA),
- ❖ Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF),
- ❖ Diffraction des rayons X (DRX).

II.2. Produits utilisés

Les produits utilisés dans notre étude sont :

- ❖ Des cristaux de NaOH, 99% pur;
- ❖ Acide nitrique HNO_3 , 69% pur;
- ❖ Nitrate d'argent AgNO_3 , 100% pur;
- ❖ Chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$), 99% pur ;
- ❖ Des noyaux de dattes.

II.3. Matériels utilisés

Le matériel utilisé pour nos différentes expériences est :

- ❖ Verreries ;
- ❖ pH mètre ;
- ❖ Agitateur ;
- ❖ Secoueur ;
- ❖ Etuve ;
- ❖ Balance ;
- ❖ Tubes à essai.

II.4. Protocole expérimentale

II.4.1. Préparation des adsorbants

Le choix de la variété de datte « Deglet Noor » a été motivé par leur disponibilité et leur abondance. Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, ces derniers ont été broyés afin d'obtenir une poudre de différents diamètres (106 μm , 0.2 mm).

➤ Adsorbant natif

Pour éliminer les impuretés qui peuvent perturber le phénomène d'adsorption, les différentes fractions de noyaux de dattes (ND) broyés ont subi des lavages successifs à l'eau distillée ensuite un séchage à 105 $^{\circ}\text{C}$.

➤ Adsorbant traité chimiquement

Une quantité de la poudre (0.3g) a été traité chimiquement avec une solution de soude (NaOH 0.1N), sous une agitation pendant 2h avec une vitesse de rotation de 300 trs/mn à la température ambiante.

Après refroidissement, le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois par l'eau distillée, finalement le filtra subit un séchage dans l'étuve afin d'obtenir une poudre de noyaux de dattes activé chimiquement.

La figure II.1 illustre le dispositif expérimental utilisé dans le cas de cette activation



Figure II.1 : Dispositif expérimental de l'activation chimique des ND.

➤ Adsorbant traité thermiquement

Une masse de poudre des noyaux de dattes est mise dans l'étuve à 100 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h, puis elle subit des lavages successifs avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage clair. Puis séchage à 105 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2h.

II.4.2. Dispositif expérimental

La figure II.2 présente le dispositif expérimental utilisé lors des essais d'adsorption des métaux lourds sur la poudre des noyaux de dattes. Un flacon de 100 ml, est placé sur un agitateur muni d'un système de réglage de vitesse.

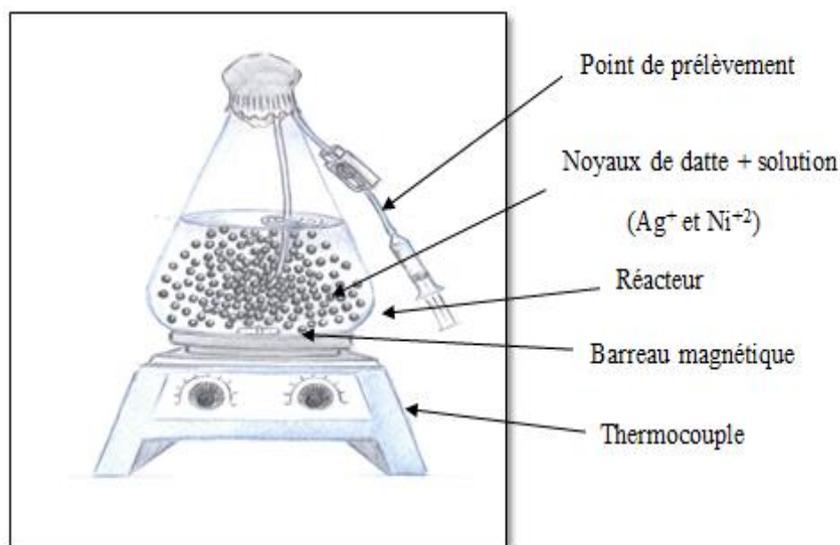


Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé.

II.4.3. Préparation des solutions étalons

Pour l'étalonnage de l'appareil spectrométrie d'absorption atomique (SAA) de mesure des ions (Ag^+ , Ni^{2+}), nous avons préparé des solutions mères des ions à 1 g/L de chacune. A partir de ces solutions, nous avons préparé des solutions filles à la concentration désirée. Toutes ces solutions sont préparées avec de l'eau distillée acidifiée à 1% de l'acide nitrique (HNO_3).

Ces expériences sont réalisées dans un laps de temps de 10 min dont les phases liquides et solides sont séparées par centrifugation pendant 10 min à 500 trs/min. Les solutions obtenues sont dosées par spectrométrie UV-Visible de marque (LNICAM) pour déterminer la longueur d'absorption maximale des ions métalliques et par le spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) de marque (DR 3900) pour déterminer la concentration des ions métalliques (Ni^{2+} , Ag^+).

Les mesures de l'absorption en fonction des longueurs d'onde de (200-750 nm) nous a permis de déduire λ_{max} pour les ions Ag^+ ($\lambda = 338 \text{ nm}$) et Ni^{2+} ($\lambda = 223 \text{ nm}$), (Annexes A1).

Sur la base de ces résultats, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour les ions Ag^+ et Ni^{2+} utilisés afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (Annexe A2).

II.4. Essai d'adsorption en batch

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

II.4.1. Influence du pH

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

On met 100 ml de la solution chargée en métaux dans un erlenmeyer, on y ajoute 0.3 g de l'adsorbant (ND) sous agitation pendant 6h.

Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs compris entre 0 et 8. A noter que le pH de la solution a été ajusté au pH désiré par ajout d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0.1N selon le cas.

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

Les gammes de pH ont été choisies de manière à éviter la précipitation de métal dans la solution, en tenant compte des valeurs de constante de solubilité à 25 °C de l'hydroxyde de nickel ($K_S = 1,6 \cdot 10^{-16}$) et celle de l'hydroxyde d'argent ($K_S = 2 \cdot 10^{-8}$).

Les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH sont donnés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH.

pH	[0-8]
Masse de l'adsorbant	0,3g
Concentration de métal	1 mmol/L
Volume de solution	100 ml
Vitesse d'agitation	300 trs/mn
Temps d'agitation	6 h
Température	Ambiante

II.4.2. Influence du temps de contact (cinétique)

L'étude cinétique de l'adsorption des ions Ag^+ et Ni^{2+} par différents adsorbants permet de déterminer le temps d'équilibre correspondant à une adsorption maximale et qui consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle des ions en fonction du temps.

Le tableau **II.2** donne les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact en fonction de temps.

Tableau II.2 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

pH	6
Volume de la solution	100 ml
Masse de l'adsorbant	0,3g
Concentration de métal	[0.01_ 10mmol/L]
Vitesse d'agitation	300trs/mn
Temps d'agitation	24h
Température	Ambiante

II.4.3. Influence de la concentration initiale en métaux

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluent, il est important de déterminer le comportement de l'adsorbant en fonction de la concentration initiale en métal.

Le tableau II.3 donne les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de concentration.

Tableau II.3 : paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration.

pH	6
Volume de la solution	100 ml
Masse de l'adsorbant	0,3g
Concentration de métal	[0.01_10mmol/L]
Vitesse d'agitation	300trs/mn
Temps d'agitation	24h
Température	Ambiante

II.4.4. Influence de la granulométrie

Dans le but de déterminer l'influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons procédé comme suit :

Dans des erlenmeyers, on a versé 100 ml de la solution qui est chargé d'Ag⁺ ou de Ni²⁺ puis en y ajoutant des quantités de l'adsorbant sous agitation constante pendant 24 h. Les échantillons sont filtrés et dilués par de l'eau acidifiée à 1% pour être analysé par la SAA.

Le tableau II.4 nous donne les conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la granulométrie de l'adsorbant.

Tableau II.4 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence de la granulométrie de l'adsorbant.

pH	6
Masse de l'adsorbant	0,3g
Concentration de métal	[0.01_10mmol/L]
Volume de la solution	100 ml
Vitesse d'agitation	300trs/mn
Temps d'agitation	24h
Température	Ambiante

II.5. Analyse des ions Ag^+ , Ni^{2+}

Les méthodes d'analyses utilisées dans le cadre de notre étude sont :

II.5.1. UV-visible

La spectrophotométrie d'adsorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organique. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance (reliée à la quantité de lumière adsorbée) d'une solution, la diminution de la transparence de la solution est proportionnelle à la concentration du constituant analysé, sous l'effet des radiations ultra-violet (200–400 nm) ou le visible (400-800 nm).

Les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité).

Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en adsorbant de l'énergie électromagnétique.

II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide).

Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative et semi quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

II.5.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX permet de connaître l'état cristallin ou amorphe de l'adsorbant par un simple balayage rapide du goniomètre entre 5 et 140 degré. Ce diffractogramme permet de localiser le domaine d'angle contenant les pics caractéristiques, une fois ce domaine repéré, un balayage long du goniomètre est effectué pour déterminer avec précision les angles correspondants aux pics spécifiques. L'identification des phases de l'échantillon se fait par comparaison aux fiches indexées dans la banque de données. Notons que la présence des pics pour des angles donnés confirme l'état cristallin, par contre l'absence de pics confirme l'état amorphe de l'échantillon.

II.5.4. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). La SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non métaux).

Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

Chapitre III

Résultats et discussions

L'équilibre d'adsorption représente une importance fondamentale dans la conception du système d'adsorption. L'isotherme d'adsorption exprime le rapport entre la masse du métal adsorbé à un temps de contact donné, le pH, la taille des particules et la phase liquide de la concentration du métal. Pour toute étude d'adsorption, l'un de ces paramètres les plus importants est nécessaire à la compréhension du phénomène d'adsorption. La forme d'une isotherme non seulement fournit des informations sur l'affinité des ions de métal pour l'adsorption, mais elle reflète aussi le mode possible pour adsorber les ions de métal.

Le moyen le plus commun pour l'obtention d'une isotherme d'adsorption, est de déterminer la concentration de la solution du métal avant et après adsorption, des expériences ont été réalisées pour retrouver la quantité adsorbée.

Dans ce chapitre nous étudierons l'élimination des ions métalliques Ag^+ et Ni^{2+} en milieux aqueux en présence des différents types d'adsorbants mentionnés précédemment.

III.1. Caractérisation de l'adsorbant

L'adsorbant préparé à base de noyaux de dattes a été caractérisé par différentes techniques d'analyse : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie d'absorption atomique (SAA), diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie UV- visible (UV-vis).

III.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour mieux comprendre la nature des groupements fonctionnels responsables de l'adsorption des ions métalliques, des spectres infrarouges de la biomasse ont été établis. Les spectres IR montrent un certain nombre de pics d'adsorption (figure III.1).

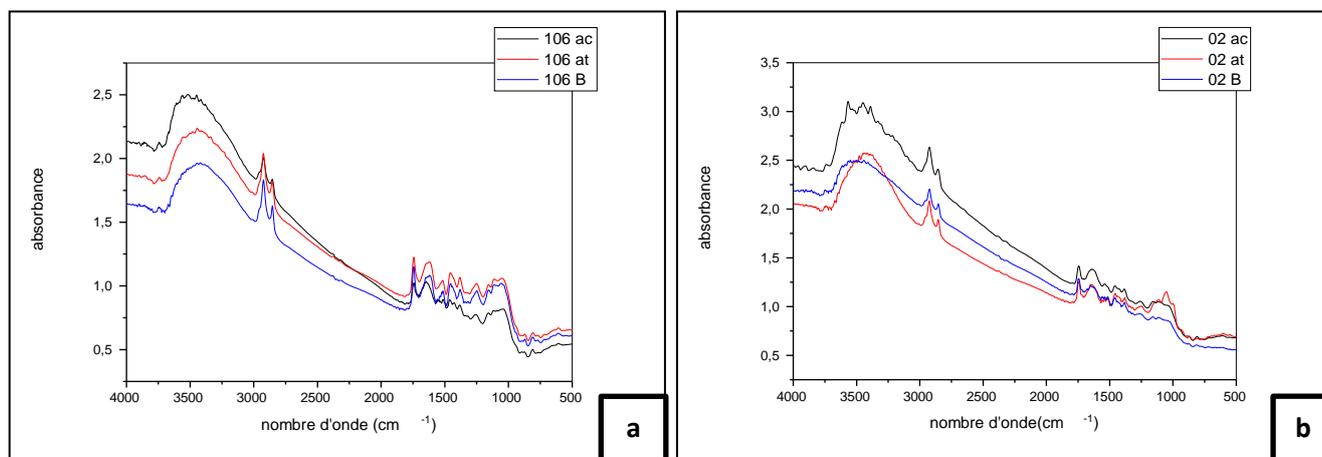


Figure III.1: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des adsorbants.

a : d= 106 µm, b : 0.2 mm

La comparaison entre les différents spectres obtenus à partir de l'analyse de noyaux de dattes brute (natif) et les noyaux de dattes activés, montre qu'il y a une différence entre les différentes modifications qu'il a subit (activation).

L'activation chimique – thermique a donné une modification des bandes, on repère le déplacement de quelques bandes et la disparition ainsi l'apparition de certains pics supplémentaires, cela peut être expliqué par la réorganisation des sites des particules de ND et l'élimination des impuretés qui leur présence diminue la surface de ces adsorbants.

L'ensemble des fréquences de vibration et leurs groupements fonctionnels correspondants sont illustrés dans le tableau **III.1**.

Tableau III.1: fréquences de vibration et leurs groupements fonctionnels.

Fréquence (cm ⁻¹)	Groupement fonctionnels
3400 (alcool lié) 2800-2900 (acide carboxylique)	OH
1241 (CH ₃) 2850-2920 (CH ₂)	-CH
1600 (amide primaire) 1300 (acide carboxylique)	C=O
3400 (fonction amine) 600 (amine primaire)	-NH
1100 (acide carboxylique ou alcool)	C-O
1650 et 2200	C=C

III.1.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Cette méthode nous permet de déterminer la structure et la phase des matériaux étudiés ainsi que la forme et la taille de leurs grains.

Sous l'irradiation d'un faisceau monochromatique de rayon X avec un angle d'incidence θ sur la surface du noyau de datte, ces plans vont agir comme des surfaces réfléchissantes.

Les résultats de l'analyse par DRX des phases de noyaux de dattes (brute et activé) sont des spectres d'énergie du faisceau en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

Les diffractogrammes X obtenus pour les cinq échantillons sont représentés dans la figure III.2.

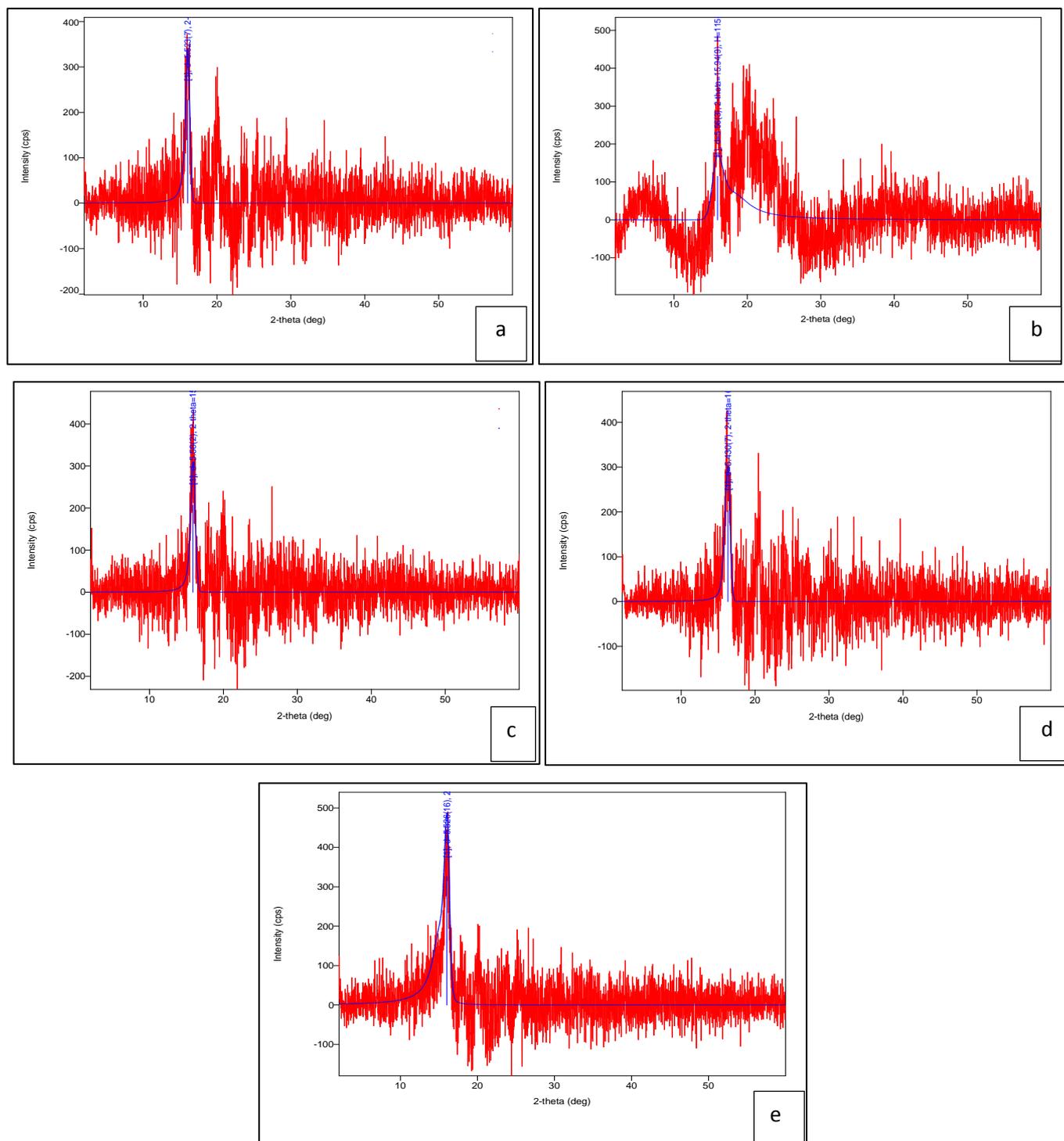


Figure III.2: Diffractogrammes des différents adsorbants.

- a** : Adsorbant natif (106 μm)
- b** : Adsorbant traité thermiquement Ni (106 μm)
- c** : Adsorbant traité thermiquement Ag (106 μm)
- d** : Adsorbant traité chimiquement Ni (106 μm)
- e** : Adsorbant traité chimiquement Ni (106 μm)

L'examen préliminaire des diffractogrammes de noyaux de dattes brute et ceux traités chimiquement ou thermiquement révèlent des spectres quasi-identiques. De plus, tous les spectres ne montrent qu'un seul pic très intense, ce qui n'est pas cohérent avec l'observation réalisée par l'IRTF. Par ailleurs, l'absence totale des pics caractéristiques dans nos échantillons indique que la structure de notre biomasse est amorphe «Zaidi *et al*, 2001 », «Yoo *et al*, 2009», « Fischer *et al*, 2009 », « Gao *et al*, 2011 ».

III.2. Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption

III.2.1 Effet de la granulométrie

La figure (III.3) montre l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques en fonction de différentes fractions granulométrique de l'adsorbant natif et l'adsorbant traité chimiquement ainsi l'adsorbant traité thermiquement.

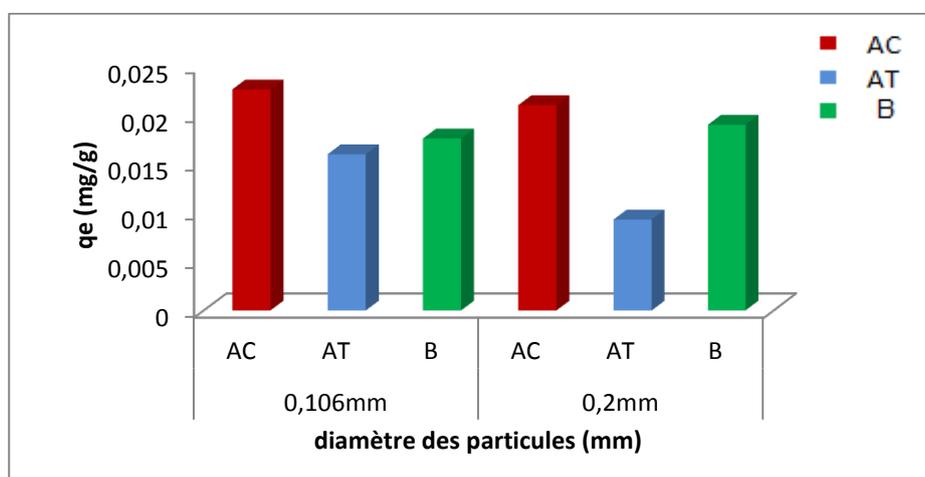


Figure III.3 : Effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption

($C_0 = 0.012 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = \text{ambiante}$, $d = 106 \mu\text{m}$; 0.2 mm , $\text{pH} = 6$, $t = 6 \text{ h}$ et $v = 300 \text{ tr.mn}^{-1}$)

La capacité d'adsorption, comme nous le montre la figure III.3 diminue, en général, avec l'augmentation du diamètre des particules des trois adsorbants étudiés. Cette augmentation a été observée par plusieurs auteurs sur différents adsorbant-adsorbat « Roque *et al*, 2007 ». Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'échange ou de la surface spécifique de

l'adsorbant. Cette surface est étroitement liée aux diamètres des particules des noyaux de dattes utilisées.

III.2.2. Effet du pH

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme d'adsorption. Il agit à la fois sur la spécification de l'adsorbats en solution, sur le comportement chimique de l'adsorbant et par voie de conséquence sur le mécanisme de fixation, ainsi, il intervient sur l'état d'ionisation de l'adsorbant qui détermine le nombre de groupements fonctionnels disponibles. En effet, ces derniers peuvent se trouver sous forme protonnée, déprotonnée, ou neutre selon le pH «**Quek et al, 1998** ».

Le suivi de la variation du pH de la solution dans le temps donnera un aperçu de ce mécanisme au cours de l'adsorption des métaux.

Nous avons étudié l'influence du pH initial des milieux sur les capacités d'adsorption des ions métalliques Ag^+ et Ni^{2+} en utilisant les noyaux de dattes comme adsorbant sous forme natif (brute) ou traité (chimiquement ou thermiquement).

Les résultats de l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions Ag^+ et Ni^{2+} sur les six adsorbants sont présentés dans la figure **III.4**.

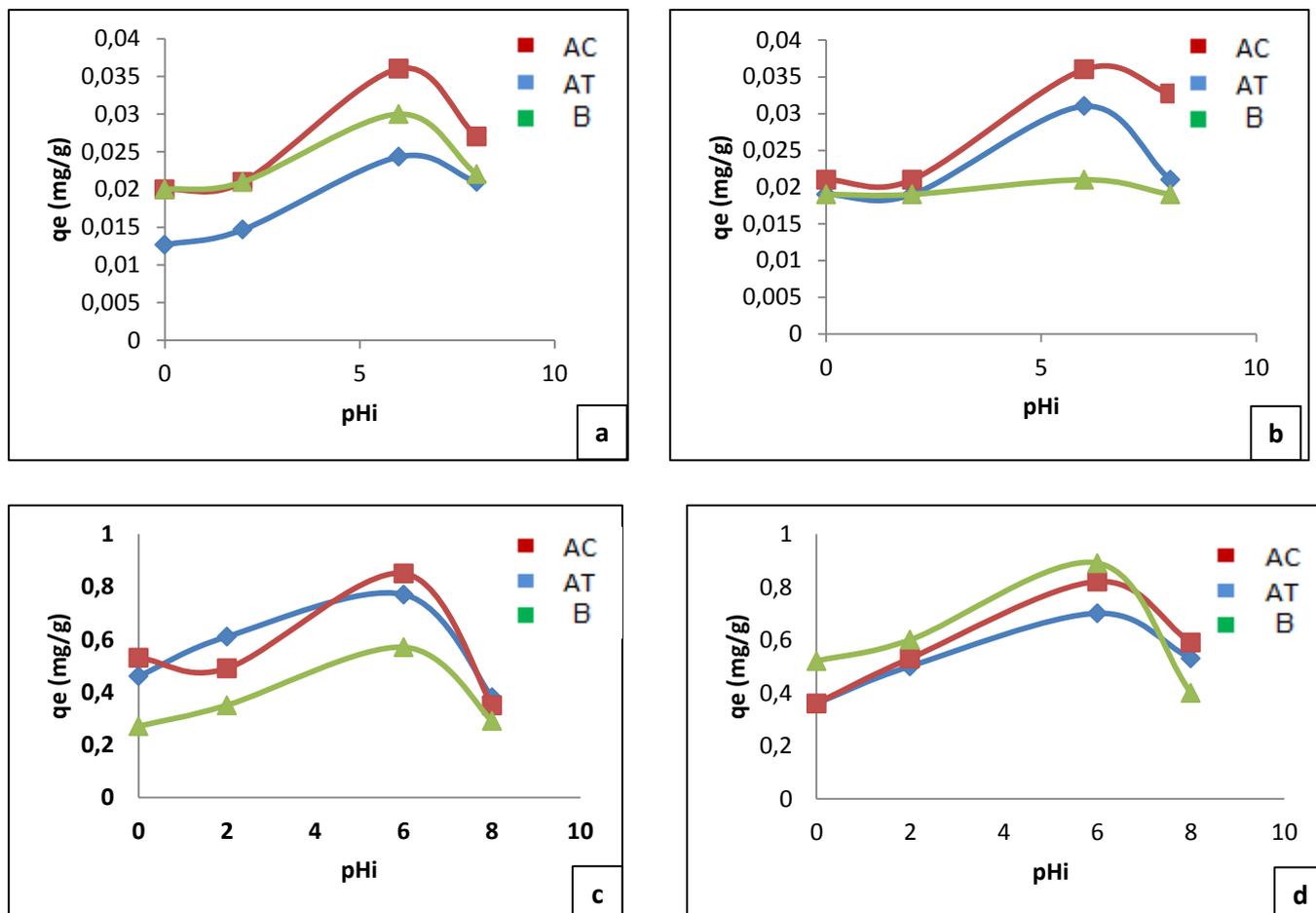


Figure III-4 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des différents adsorbants.

a: (Ag^+ ; d= 106 μm)

b: (Ag^+ ; d= 0.2mm)

c: (Ni^{2+} ; d= 106 μm)

d: (Ni^{2+} ; d= 0.2mm)

Nous constatons d'après la figure III-4 que l'adsorption des ions métalliques sur les ND augmente progressivement avec l'augmentation du pH des solutions jusqu'à un pH optimal qui est autour de 6 pour une concentration en ion Ag^+ de 1mmol/L et celle de Ni^{2+} de 1mmol/L.

Ces comportements fournissent une indication préliminaire du comportement de l'adsorbant vis-à-vis du métal. La dépendance de la capacité d'adsorption en fonction du pH peut être expliquée en considérant la nature de l'adsorbant qui contiennent un grand nombre de groupements fonctionnels sur leurs surfaces, parmi lesquels les groupements carboxyliques qui sont généralement des groupements fonctionnels acides les plus abondants dans les structures des adsorbants issus des agro-ressources.

A pH faible, des groupements carboxyliques sont étroitement associés aux ions hydroniums et par conséquent l'accès des ions métalliques aux ligands sera restreint. Avec l'augmentation du pH ces groupements prennent une charge négative ce qui entraîne une augmentation des forces d'attraction électrostatiques entre ces charges et les métaux et par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption.

De plus à pH faible, la concentration en H_3O^+ dépasse de loin celle des ions métalliques et par conséquent neutralisent la plus part des groupements basiques présents sur la surface des adsorbants, laissant des ions métalliques en solution.

Quand le pH augmente, l'effet de concurrence des ions H_3O^+ diminue, ce qui favorise le rapprochement et la liaison des ions métalliques avec les donneurs libres des groupements présents sur la surface des adsorbants. Par conséquent, la capacité d'adsorption du métal augmente avec le pH dans la limite de sa solubilité.

III.2.2. Effet du temps de contact

Cette étape permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre et aussi un paramètre très important pour le choix des conditions de fonctionnement optimales des systèmes d'adsorption.

Les figures **III-5 à III-8** présentent l'effet du temps de contact de chaque adsorbant, à différentes concentrations initiales, sur la capacité d'adsorption des ions métalliques.

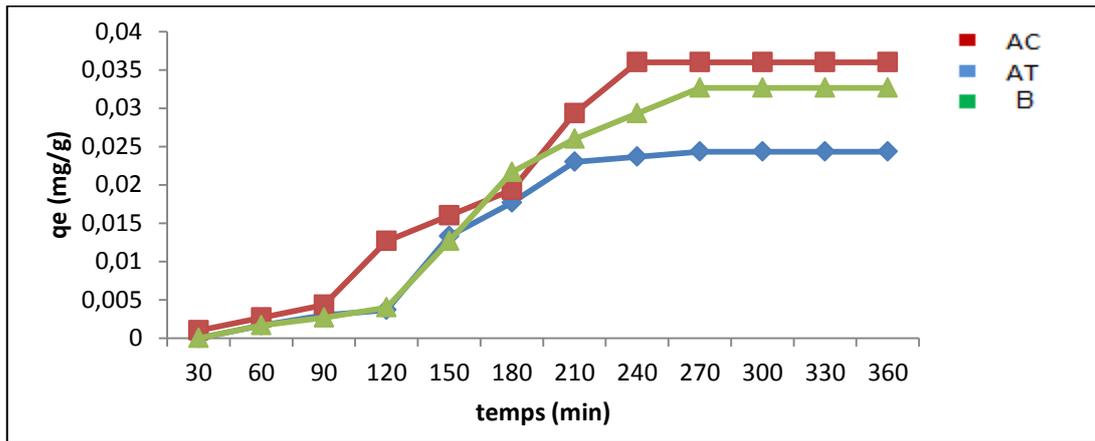


Figure III-5 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ag⁺ ; d= 106µm)
(pH= 6; v=300 trs/mn ; tps= 6h ; V=100 ml)

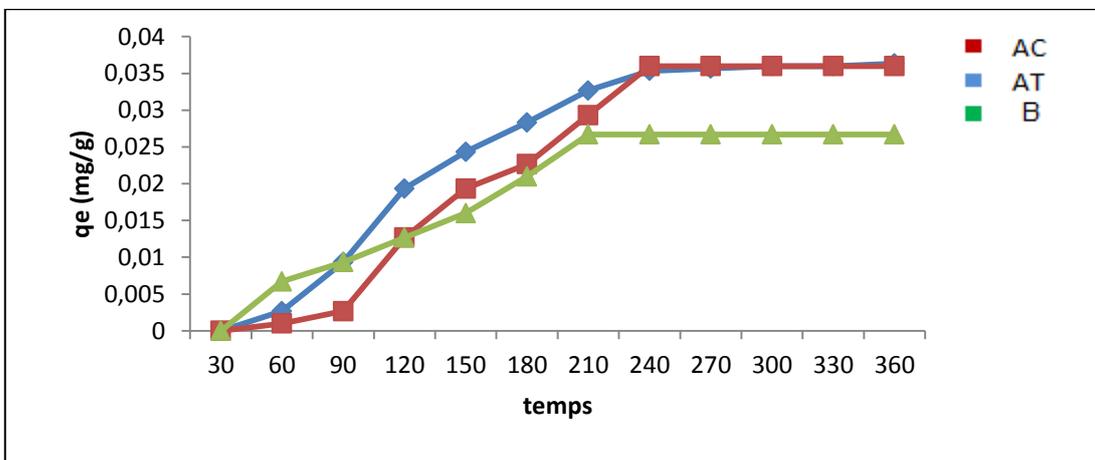


Figure III-6 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ag⁺, d= 0.2mm)

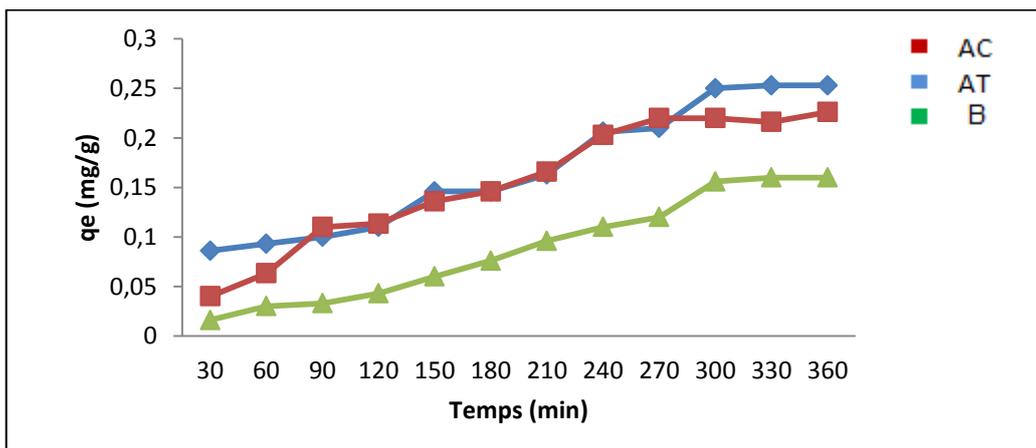


Figure III-7 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ni²⁺, d= 106µm)

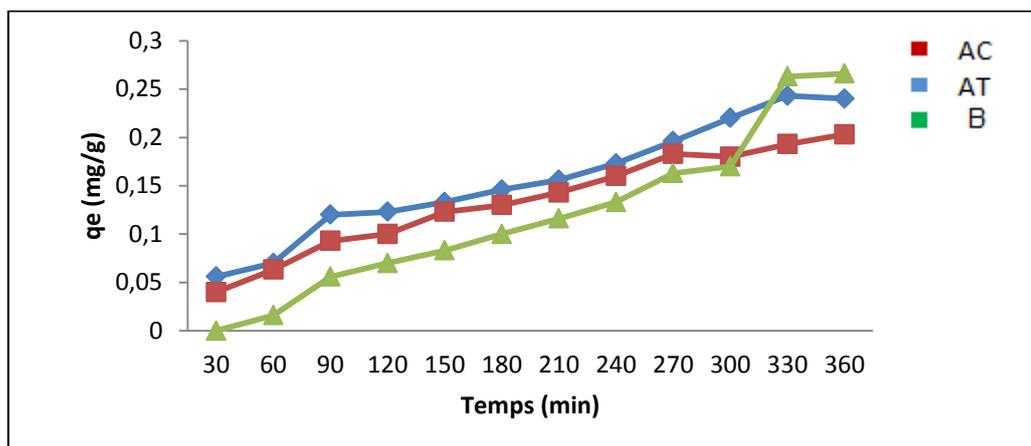


Figure III-8 : Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption (Ni^{2+} , $d= 0.2\text{mm}$)

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des ions des métaux étudiés augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant (c'est une relation proportionnelle).

La cinétique d'adsorption était initialement rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des différents adsorbants. Ensuite, elle est devenue plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre et cela peut être dû à la diminution de la surface de contact après occupation de la majorité des sites actifs par les ions Ag^+ et Ni^{2+} et donc les ions restant en solution deviennent concurrents entre eux-mêmes (Figure III-5, III-6, III-7, III-8).

Nous observons, d'une part, que les temps de contact de 180 min et 300 min sont suffisants pour atteindre l'équilibre pour les deux adsorbants natifs respectivement ($\varnothing 106\mu\text{m}$ et 0.2 mm), et d'autre part, pour l'adsorbant traité chimiquement le temps d'équilibre est autour de 210 min, par contre il est de 330 min pour l'adsorbant traité thermiquement.

La capacité d'adsorption pour les adsorbants traités thermiquement et chimiquement est toujours supérieure à celle des deux adsorbants brutes.

Le tableau III.2 nous donne les valeurs des capacités d'adsorption maximale à $\text{pH}= 6$ pour l'ensemble des adsorbants.

Tableau III.2 : Valeurs des capacités d'adsorption maximale à pH= 6 pour l'ensemble des adsorbants.

diamètre		adsorbant	Q _m (mg/g)
Ag ⁺	Ø 106 µm	Brute	0.0327
		Traité thermiquement	0.0243
		Traité chimiquement	0.0362
	Ø 0.2 mm	Brute	0.0267
		Traité thermiquement	0.0363
		Traité chimiquement	0.0360
Ni ²⁺	Ø 106 µm	Brute	0.1600
		Traité thermiquement	0.2260
		Traité chimiquement	0.2530
	Ø 0.2 mm	Brute	0.2660
		Traité thermiquement	0.2030
		Traité chimiquement	0.2400

III.2.4. Effet de la concentration initiale en métal

Pour tester la faisabilité du procédé de traitement des effluents métallifères, il est important de déterminer le comportement de l'adsorbant en fonction de la concentration des ions métalliques pour atteindre les valeurs maximales de la capacité d'adsorption et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface des adsorbants, des gammes de concentrations des ions alluant de 0.01 et 0.0097 jusqu'à 10 mmol/L ont été utilisées, respectivement, Ag⁺ et Ni²⁺.

Les figures **III.9** et **III.10** montrent respectivement l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption des ions Ag⁺ et Ni²⁺ pour l'ensemble des adsorbants.

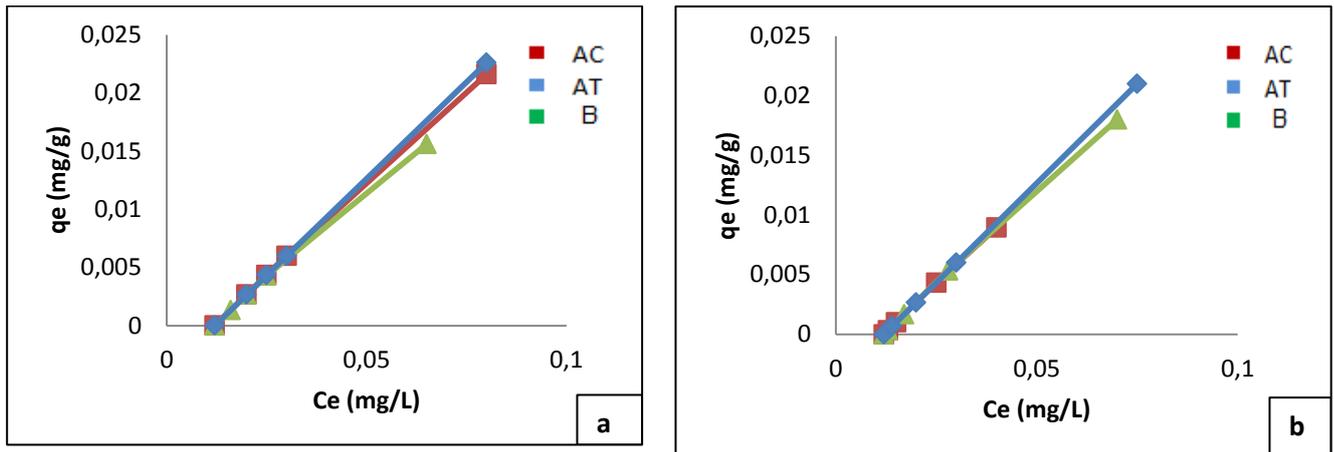


Figure III-9 : Effet de la concentration initial sur la capacité d’adsorption des ions Ag^+ .

a : $106\mu m$, b : $0.2mm$

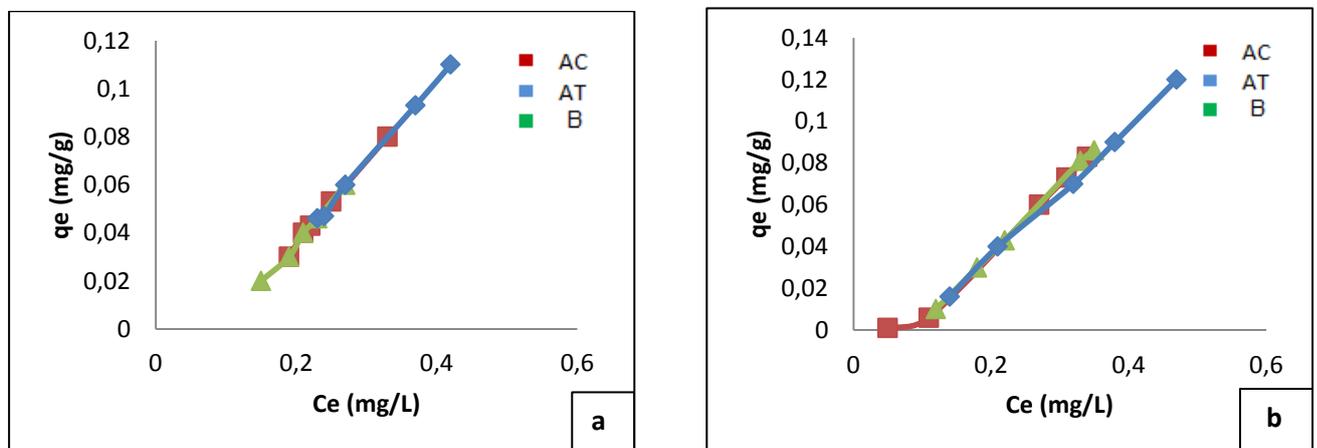


Figure III-10 : Effet de la concentration initial sur la capacité d’adsorption (Ni^{2+} , $d= 106\mu m$ et $0.2mm$)

a : $106\mu m$, b : $0.2mm$

Nous remarquons, suivant nos condition opératoires, que la capacité d’adsorption des ions métalliques Ag^+ et Ni^{2+} sur l’adsorbant traité thermiquement ($0.11mg/g$) est supérieur à celle traité chimiquement ($0.08 mg/g$), qui est supérieur à son tour à celle des adsorbants natifs ($0.06 mg/g$) quel que soit la concentration, des ions Ag^+ et Ni^{2+} .

Les résultats présentés par les figures (III-9, III-110) indiquent qu’avec l’augmentation de la concentration initiale en métaux, la quantité adsorbée par unité de masse d’adsorbant (q_e) augmente. Cette augmentation peut être due à l’augmentation de la surface spécifique d’adsorption.

III.3. Etude des isothermes et cinétiques d'adsorption des métaux étudiés

III.3.1. Isotherme d'adsorption

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption des ions Ag^+ et Ni^{2+} , nous avons appliqué les trois modèles qui sont cités dans la partie théorique à savoir, les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, sur les adsorbants étudiés. Les constantes des trois modèles ont été déterminées après la linéarisation de ses trois modèles d'isothermes.

Le tracé de l'isotherme d'adsorption dans les conditions optimales à une température ambiante, nous permet de déduire le type d'isotherme selon la classification de Giles. Selon l'allure obtenue pour les ions Ag^+ et les ions Ni^{2+} , elle est de type **S** pour les différents adsorbants (figures III-11 et III-12).

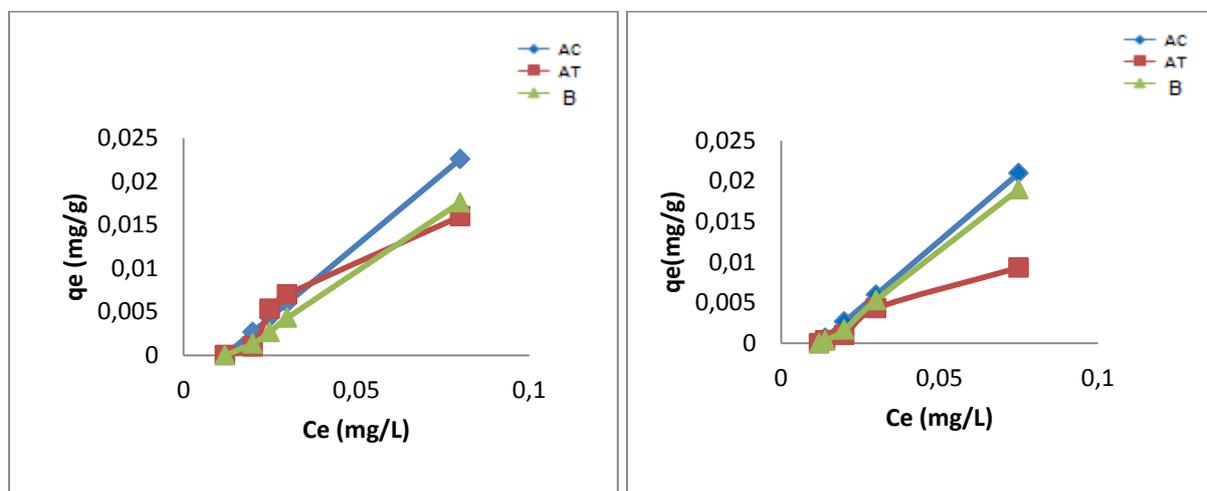


Figure III-11 : Isotherme d'adsorption des ions Ag^+ sur charbon actif issu de noyaux de dattes.

($[\text{Ag}^+] = 0.012 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$, $v = 300 \text{ tr/min}$, $t = 6 \text{ h}$, $\text{pH} = 6$ et $T = \text{ambiante}$, $d = 106 \mu\text{m}$ et 0.2 mm).

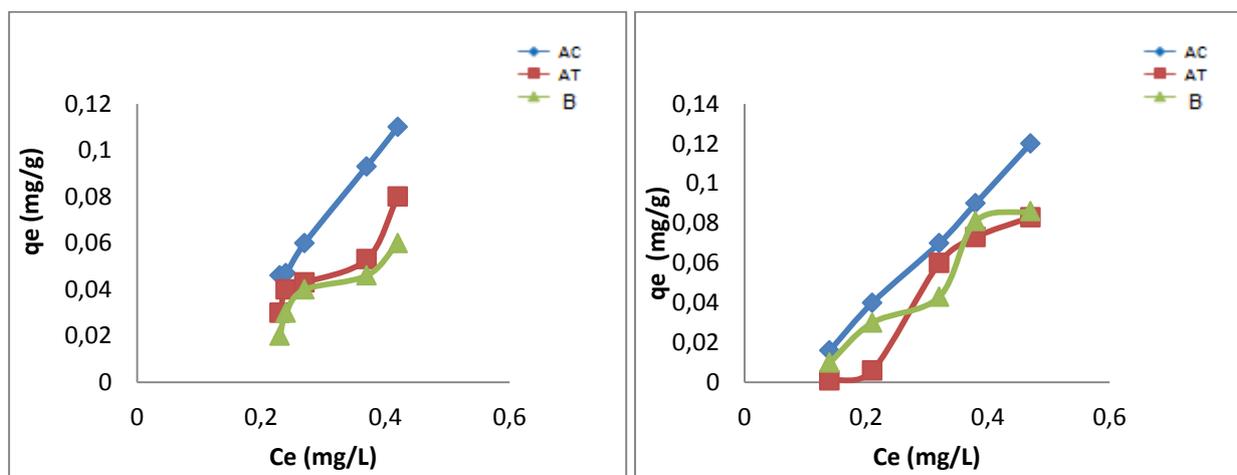


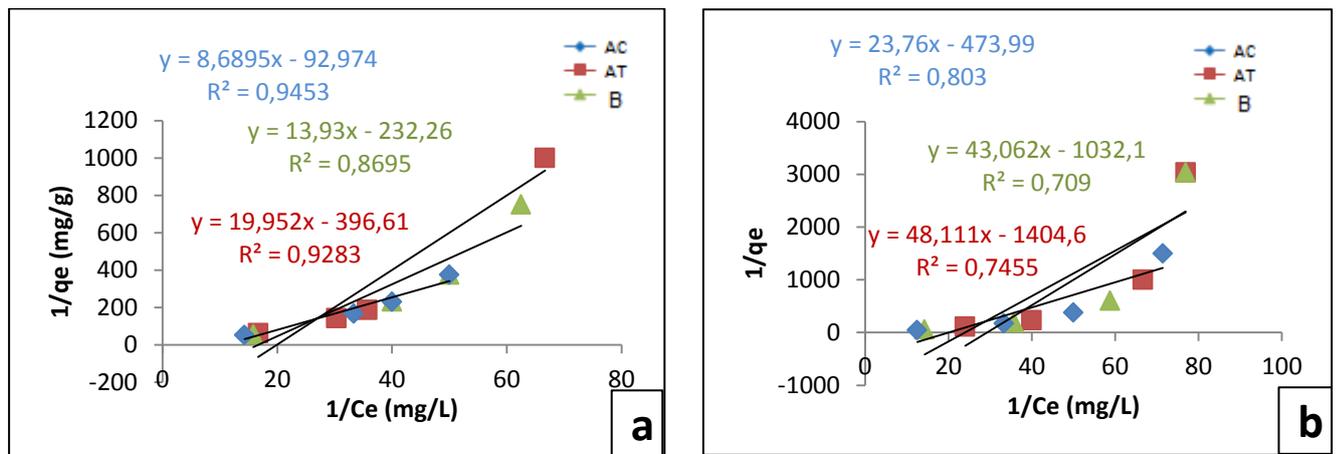
Figure III-12: Isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} sur charbon actif issu de noyaux de dattes.

($[\text{Ni}^{2+}] = 0.09 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$, $v = 300 \text{ tr/min}$, $t = 6 \text{ h}$, $\text{pH} = 6$ et $t = \text{ambiante}$, $d = 106 \mu\text{m}$ et 0.2 mm).

III.3.1.1. Modèle de Langmuir

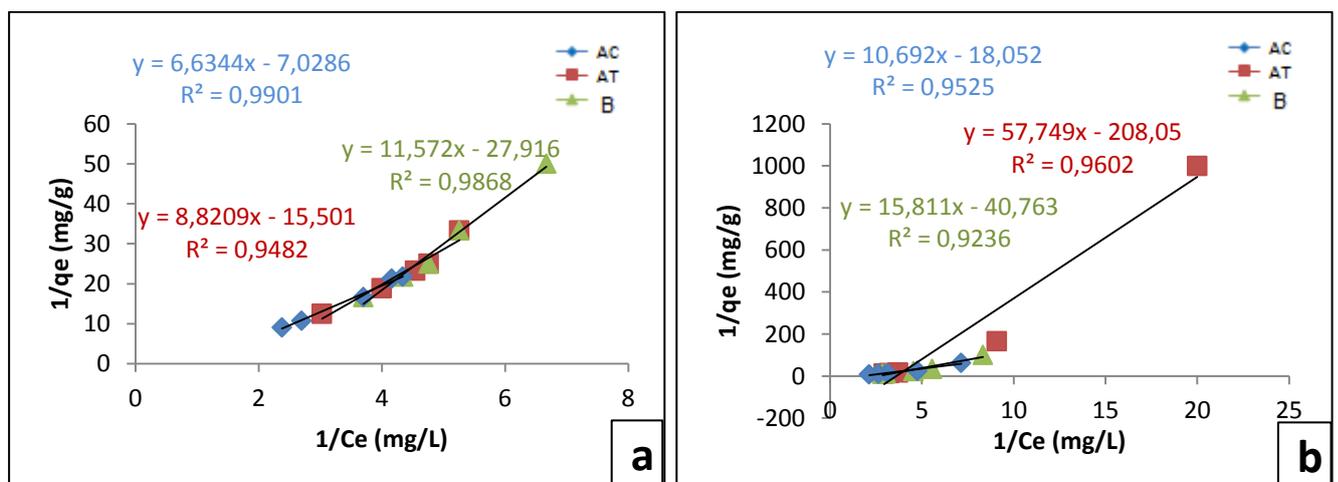
La forme linéaire $1/q_e = 1/q_m + 1/K_L q_m \cdot 1/C_e$ de l'équation de Langmuir nous conduira à porter la courbe $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ qui par la suite nous permettra de déterminer les deux paramètres importants de l'adsorption à savoir la capacité ultime d'adsorption (q_m) et la constante d'équilibre d'adsorption (K_L), à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, respectivement.

Mais un autre paramètre, appelé paramètre d'équilibre adimensionnel (Karthikeyan et al, 2005), R_L , peut être aussi calculé à l'aide de la relation suivante : $R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0)$.



III-13 : Isotherme de Langmuir des ions Ag^+ .

a : 106 μm , b : 0.2 mm



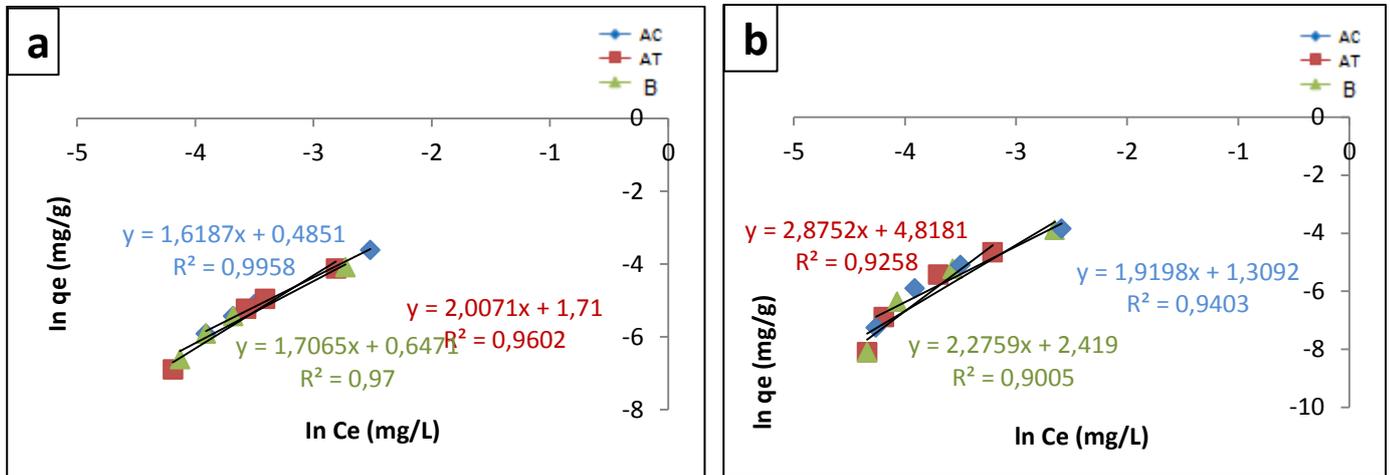
III-14 : Isotherme de Langmuir des ions Ni^{2+} .

a : 106 μm , b : 0.2 mm.

III.3.1.2. Modèle de Freundlich

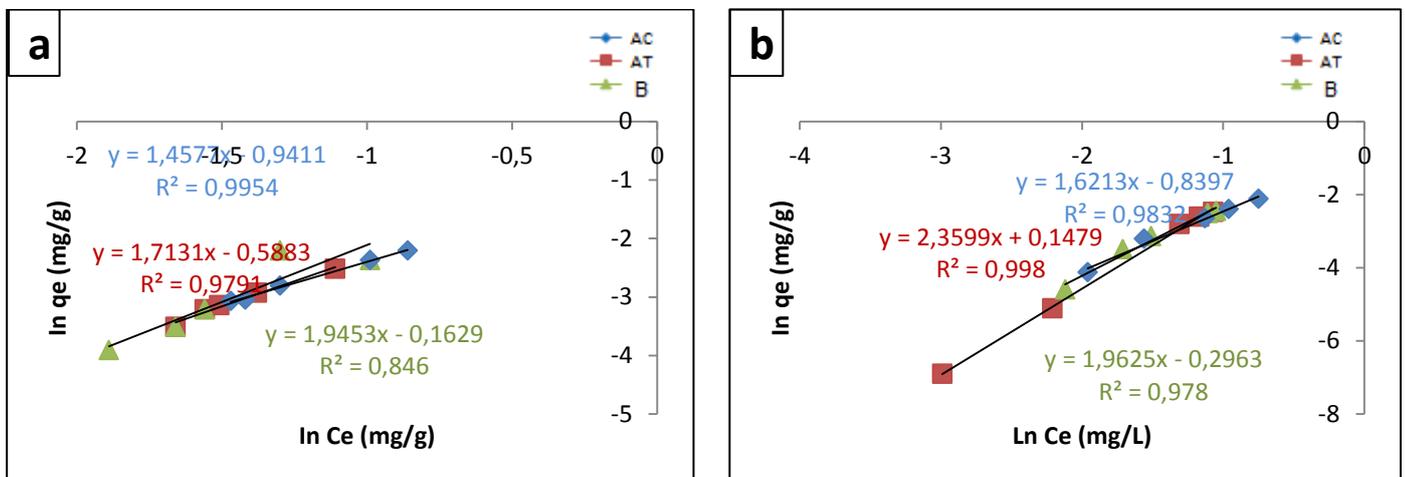
La forme linéaire : $\ln q_e = \ln K_F + n_F \ln C_e$.

En portant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, cela nous permet de déterminer les paramètres d'adsorption de ce modèle c'est-à-dire $1/n_F$ et K_F à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.



III-15 : Isotherme de Freundlich des ions Ag^+ .

a : 106 μm , **b** : 0.2 mm



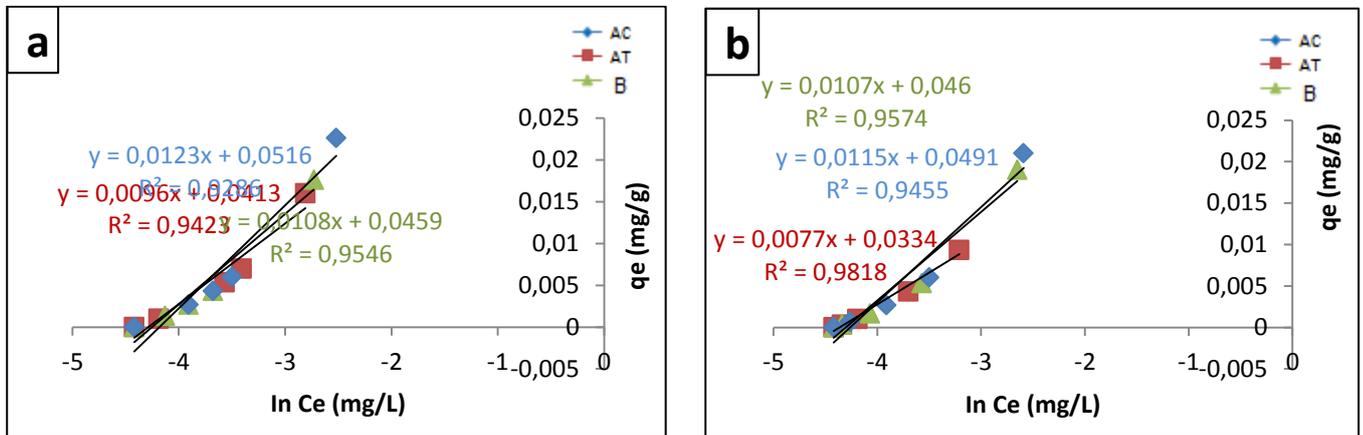
III-16 : Isotherme de Freundlich des ions Ni^{2+} .

a : 106 μm , **b** : 0.2 mm

III.3.1.3. Modèle de Temkin

La forme linéaire : $q_e = (RT/b) \ln A + (RT/b) \ln C_e$

En portant q_e en fonction de $\ln C_e$, cela nous permet de déterminer les paramètres d'adsorption de ce modèle c'est-à-dire A et B à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.



III-17 : Isotherme de Temkin des ions Ag^+ .

a : 106 μm , b : 0.2 mm.

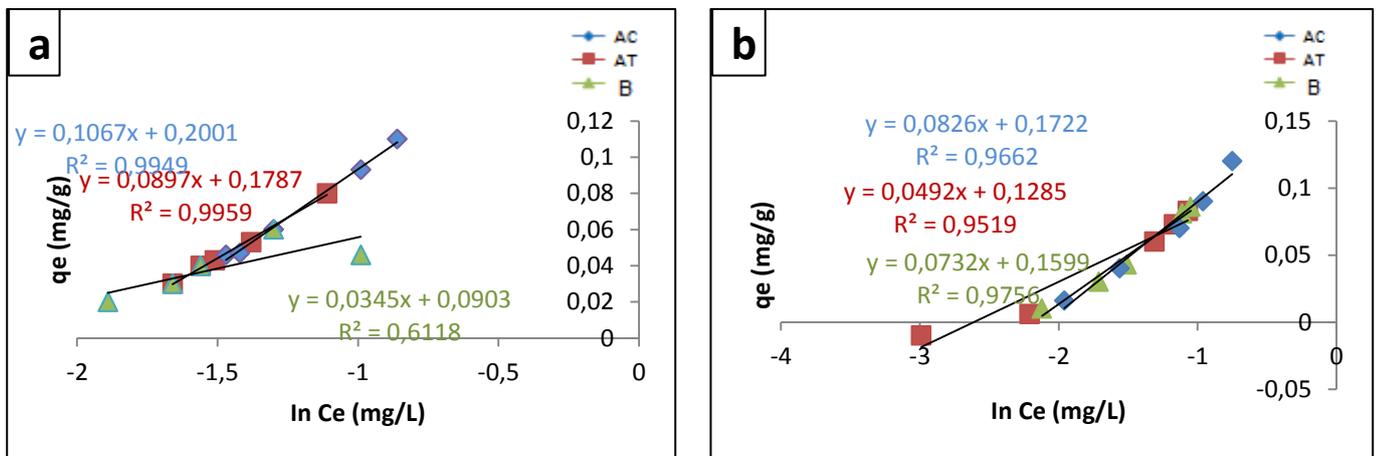


Figure III-18 : Isotherme de Temkin des Ni^{2+} .

Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans les tableaux III.3.

Tableau III.3 : paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption des différents adsorbants.

Diamètre			Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		Modèle de Temkin			
			$K_L (L \cdot mg^{-1})$	R^2	q_m	R_L	$1/n_F$	$K_F (mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}$	R^2	A (L/g)	B	R^2
Ag^+	106 μm	AC	-1.059	0.990	-0.142	2.72	1.457	1.777	0.995	0.628	0.1067	0.994
		AT	-1.757	0.948	-0.064	-2.53	1.713	2.130	0.979	-4.784	1.9493	0.846
		T	-2.412	0.986	-0.036	-0.66	0.089	2.540	0.995	0.962	0.0345	0.611
	0.2 mm	AC	-0.592	0.952	-0.055	-1.6	1.621	1.879	0.983	0.734	0.0826	0.966
		AT	-0.277	0.960	-0.0048	-0.056	2.359	2.571	0.998	0.959	0.0492	0.951
		T	-0.387	0.923	-0.0245	-0.374	1.962	2.422	0.978	0.781	0.0732	0.975
Ni^{2+}	106 μm	AC	-1.07	0.945	0.0107	0.472	1.618	1.318	0.995	1.433	0.0123	0.928
		AT	-19.87	0.928	0.0025	0.173	0.007	4.648	0.960	1.459	0.0096	0.942
		T	-19.67	0.869	0.0043	0.264	1.706	1.759	0.970	1.446	0.0108	0.954
	0.2 mm	AC	-19.94	0.803	0.0021	0.0149	1.919	3.558	0.940	1.451	0.0115	0.945
		AT	-29.19	0.745	0.0007	0.056	2.875	13.096	0.925	1.467	0.0077	0.981
		T	-23.96	0.709	0.0009	0.074	2.275	6.575	0.900	1.458	0.0107	0.957

Le facteur b détermine l'affinité de la surface pour les ions Ag^+ et Ni^{2+} . Une grande valeur de b indique une forte énergie de liaison adsorbant-adsorbant.

Nous constatons que les grandes valeurs sont obtenues avec les adsorbants traités.

Les valeurs du facteur d'hétérogénéité $\frac{1}{n}$ trouvées sont tous inférieurs à l'unité. Elles sont supérieures pour l'adsorbant traité, ceci nous amène à dire que les ions Argent et Nickel sont favorablement adsorbés par les noyaux de dattes particulièrement ceux traités chimiquement qui ont le coefficient K_f le plus élevé et $\frac{1}{n}$ le plus faible.

De plus, nous pouvons remarquer que l'isotherme de Freundlich semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du métal par les ND. En effet, le coefficient de corrélation est légèrement supérieur à ceux obtenus avec les modèles de Langmuir et Temkin.

III.3.2. Cinétique d'adsorption des métaux étudiés

La modélisation de la cinétique d'adsorption des métaux s'effectue par application de trois modèles qui sont: le modèle cinétique de pseudo-second ordre, de pseudo-premier ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Cette modélisation permet la compréhension du mécanisme d'adsorption.

III.3.2.1. pseudo-premier ordre

Elle obéit à l'équation $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$. Le développement de l'équation conduit à une nouvelle équation, non encore utilisée en cinétique hétérogène : $\ln(q_e / (q_e - q_t)) = K_1 t$. En portant $(q_e / (q_e - q_t))$ en fonction du temps (t), on obtient une droite dont la pente correspond à K_1 , la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption de surface de pseudo-ordre 1 qui sera l'ordonnée à l'origine tendant vers 0 (figure III-19 à III-22).

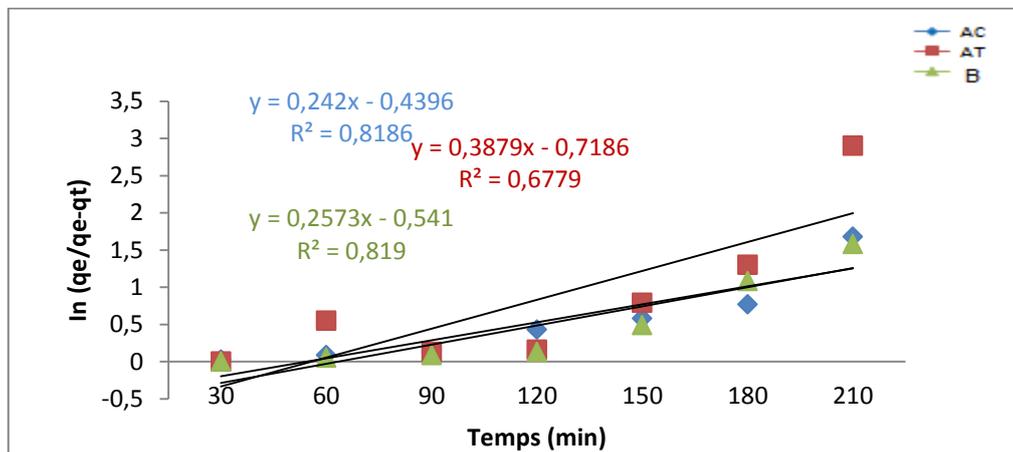


Figure III-19 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de contact des ions Ag^+ ($d=106\mu m$).

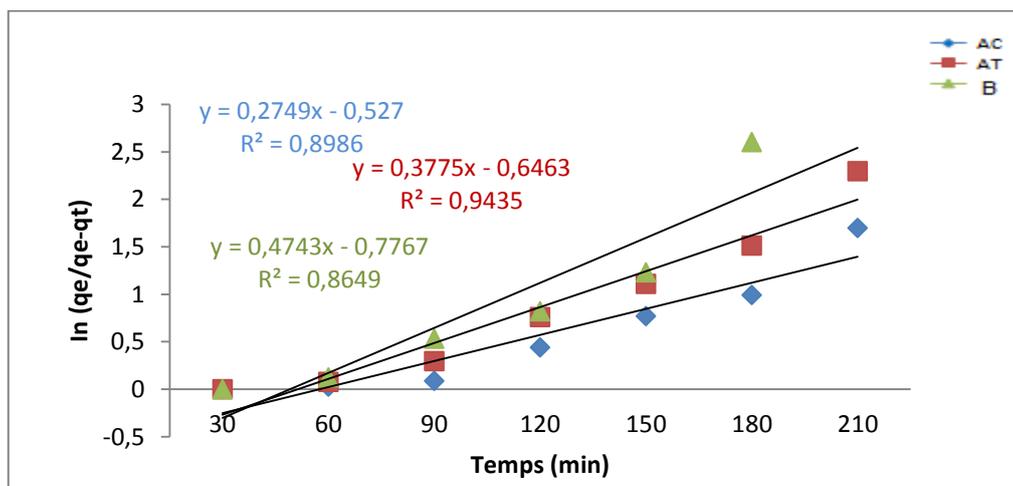


Figure III-20 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de contact des ions Ag^+ ($d=0.2 mm$).

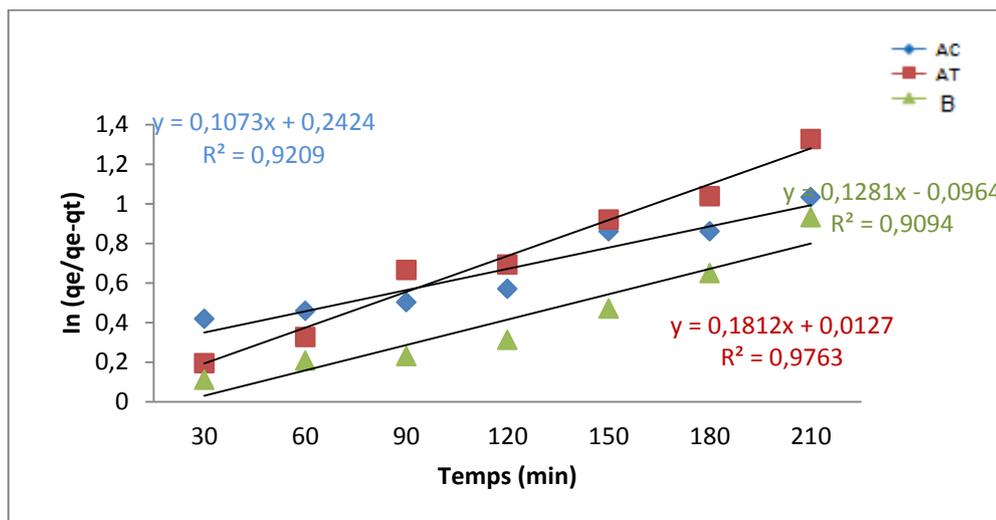


Figure III-21 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de contact des ions Ni²⁺ (d=106μm).

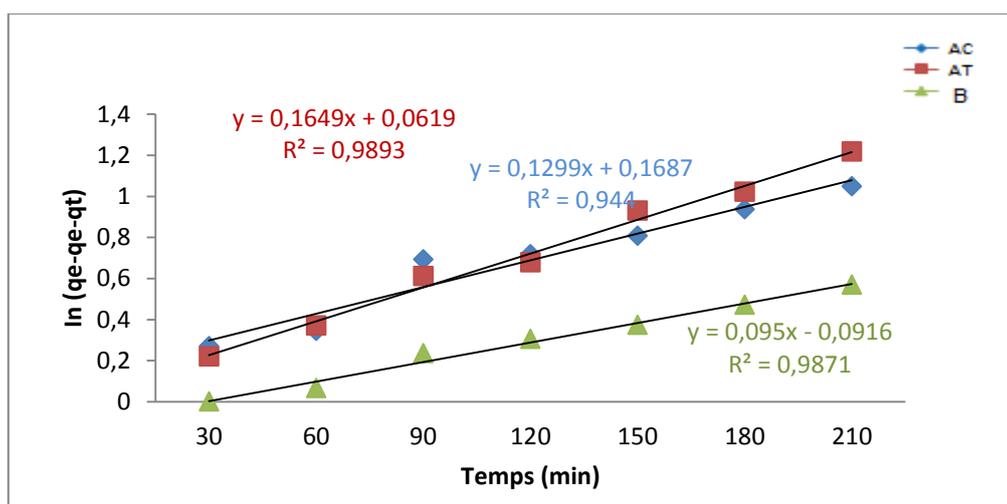


Figure III-22 : Application du modèle de Pseudo-ordre 1 en fonction du temps de contact des ions Ni²⁺ (d=0.2mm).

III.3.2.2. Pseudo-second ordre

L'équation de pseudo-second ordre obéit à $1/(q_e - q_t) = 1/q_e + K_2 t$. Quand cette équation linéaire est développée, elle nous conduit à une nouvelle approche qui sera : $q_t/q_e(q_e - q_t) = K_2 t$.

lorsqu'on porte $q_t/q_e(q_e - q_t)$ en fonction de t , on obtient une droite dont la pente correspond à K_2 et la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption de surface de pseudo-second ordre qui sera l'ordonnée à l'origine (figure III-23 à III-26).

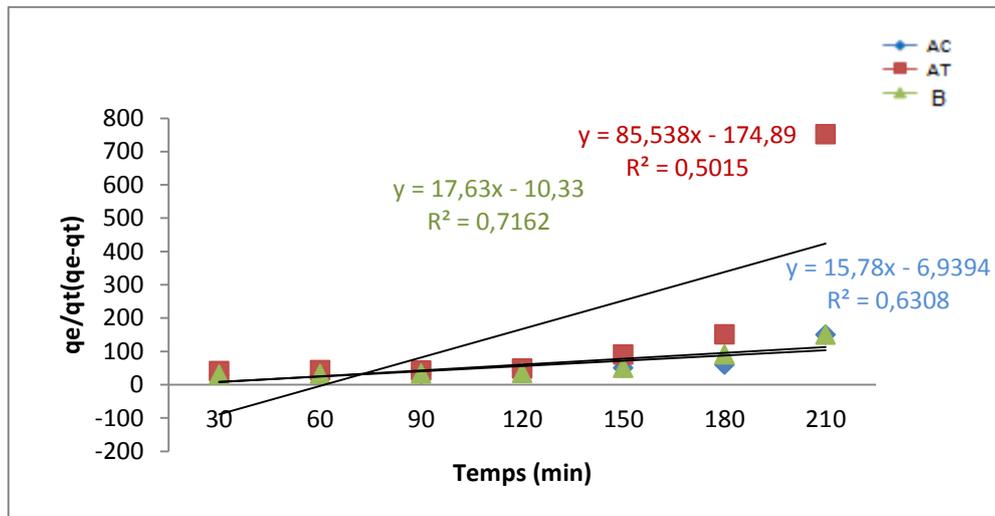


Figure III-23 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact des ions Ag^+ ($d=106\mu m$).

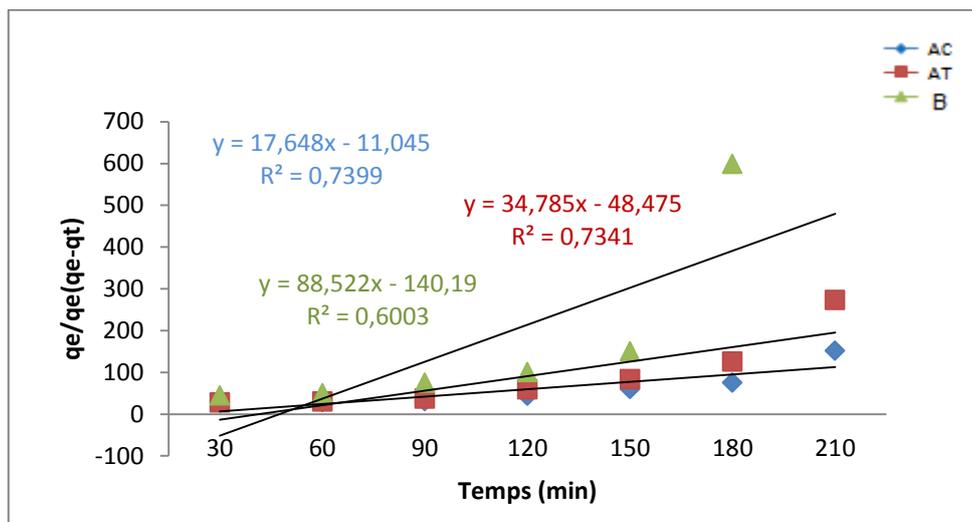


Figure III-24 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact des ions Ag^+ ($d=0.2mm$).

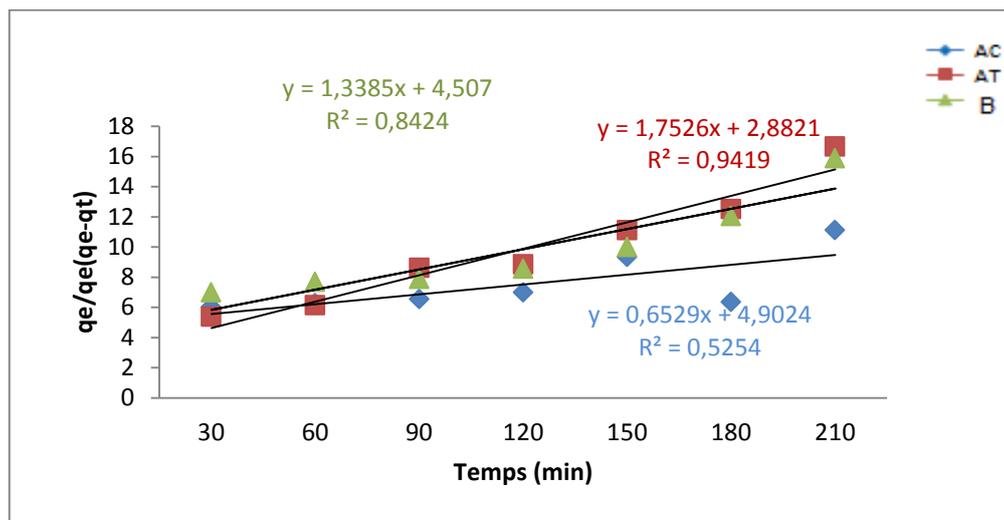


Figure III-25 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact des ions Ni²⁺ (d=106µm).

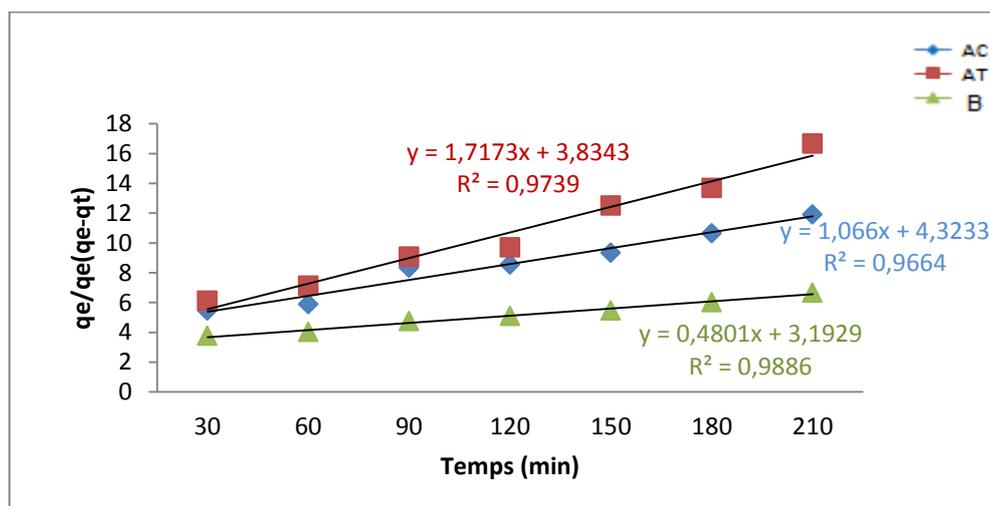


Figure III-26 : Application du modèle de Pseudo-ordre 2 en fonction du temps de contact des ions Ni²⁺ (d=0.2mm).

III.3.2.3. Diffusion intra-particulaire

Dans la diffusion intra-particulaire en portant q_e en fonction de $t^{1/2}$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de K_{di} et a où :

K_{di} : la constante de vitesse de diffusion d'intra-particulaire.

a : la constante en relation avec le mécanisme d'adsorption.

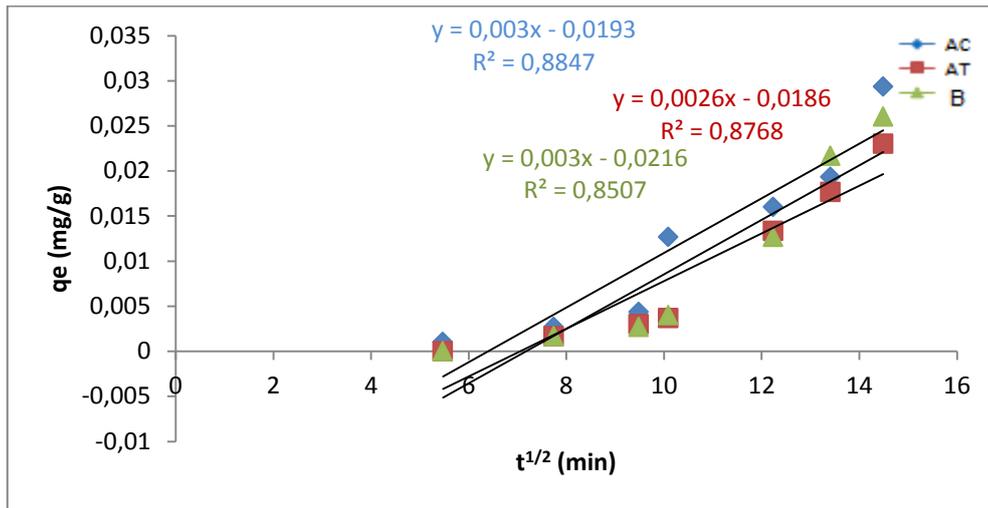


Figure III-27 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire des ions Ag^+ ($d=106\mu m$).

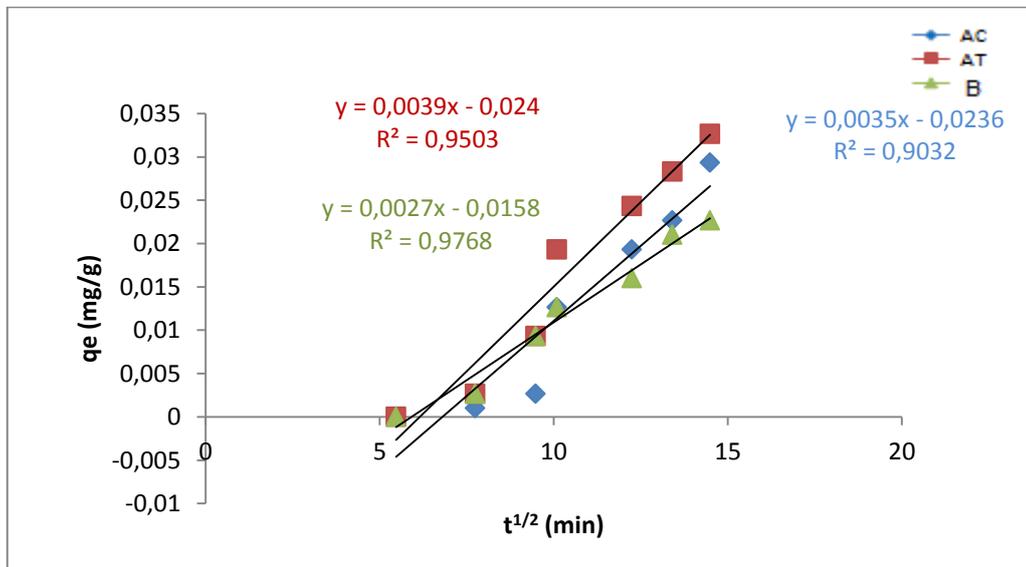


Figure III-28 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire des ions Ag^+ ($d=0.2mm$).

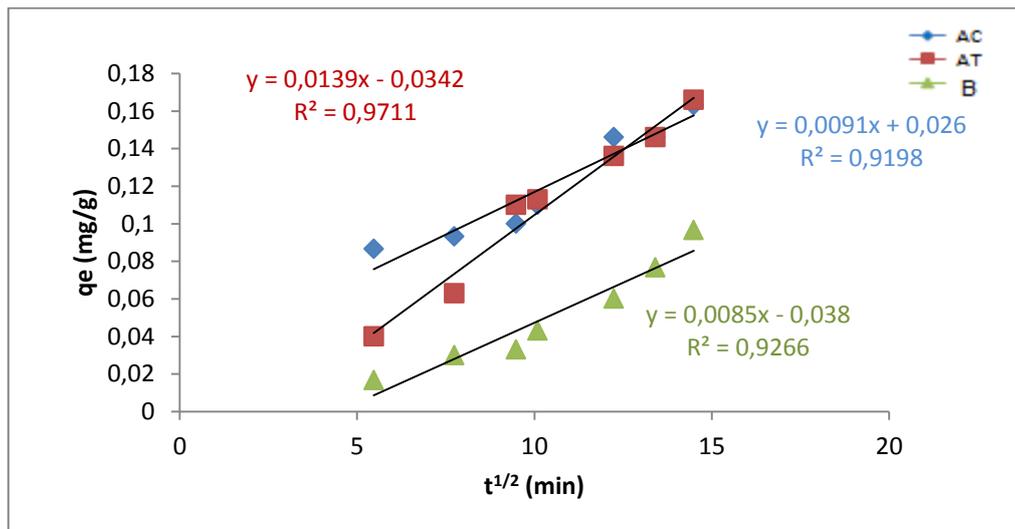


Figure III-29 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire des ions Ni²⁺ (d=106µm).

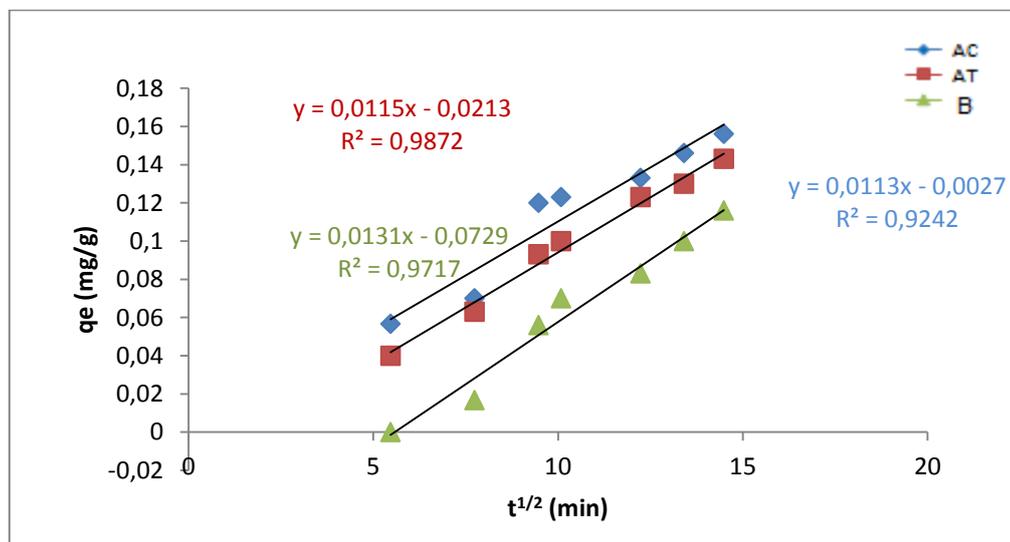


Figure III-30 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire des ions Ni²⁺ (d=0.2mm).

Le tableau III-4 présente les paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption des métaux étudiés pour différents diamètres.

Tableau III-4 : Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption des métaux étudiés.

			Pseudo-ordre1		Pseudo-ordre2		Diffusion intra particulaire	
			K_1 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	K_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	K_{di} (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
Ag ⁺	106 µm	AC	0.242	0.818	15.78	0.630	0.0030	0.884
		AT	0.387	0.677	85.53	0.501	0.0026	0.876
		T	0.257	0.819	20.84	0.825	0.0031	0.850
	0.2 mm	AC	0.274	0.898	17.64	0.739	0.0035	0.903
		AT	0.377	0.943	34.78	0.734	0.0039	0.950
		T	0.747	0.864	88.52	0.600	0.0027	0.976
Ni ²⁺	106 µm	AC	0.107	0.920	0.652	0.525	0.0091	0.919
		AT	0.181	0.976	1.752	0.941	0.0139	0.971
		T	0.128	0.909	1.338	0.842	0.0085	0.926
	0.2 mm	AC	0.129	0.944	1.066	0.966	0.0113	0.924
		AT	0.164	0.989	1.717	0.973	0.0115	0.987
		T	0.095	0.987	0.480	0.988	0.0131	0.971

D'après le tableau **III-4**, d'une part le modèle de diffusion intra particulaire se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour les six adsorbants utilisés pour le cas des ions Ag^+ et cela pour les deux diamètres étudiés, et d'autre part, le modèle de type pseudo ordre 1 se révèle le plus adapté pour les ions Ni^{2+} que les ions Ag^+ .

Le modèle intra-particulaire (cas des ions Ni^{2+}) et le modèle pseudo ordre 1 supposent que l'adsorption des ions Ag^+ et Ni^{2+} sont proportionnelles au nombre de site inoccupé sur la surface des adsorbants.

Le traitement chimique et thermique permettent de supposer qu'ils ont apporté une augmentation de la surface d'échange de l'adsorbant par une libération des groupements fonctionnels particulièrement carboxyliques et par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption.

Conclusion

Conclusion

L'adsorption est le procédé le plus employé dans le traitement des eaux usées. A cet effet, le charbon actif issu de noyaux de dattes forme un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des métaux lourds après leurs activations (chimique et thermique) dans des conditions optimales bien définies.

L'objectif de notre étude consiste à évaluer les performances de fixation des métaux lourds notamment les ions Ag^+ et les ions Ni^{2+} par le procédé d'adsorption sur des matières non classique, concrètement à partir des déchets végétaux qui sont les noyaux de dattes, ils ont été utilisés sous trois formes : forme brute ; traité chimiquement et thermiquement.

L'étude expérimentale consiste la réalisation de prise d'essais pour l'élimination de ces métaux au moyen des eaux polluées.

L'adsorption des métaux lourds est influencée par le pH pour les deux activations chimique et thermique et sous forme brute. Dans l'activation chimique, l'augmentation du pH engendre une augmentation de la capacité d'adsorption, par contre dans l'activation thermique, l'augmentation du pH engendre une diminution de la capacité d'adsorption par rapport à l'activation chimique.

Nous avons observé que la capacité d'adsorption des ions métalliques est plus importante pour les deux adsorbants traités chimiquement et thermiquement. Par contre, elle est moins importante pour l'adsorbant natif.

Ainsi elle est influencée par le temps de contact , donc la capacité d'adsorption des ions des métaux étudiés augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant (c'est une relation proportionnelle) et d'autres paramètres sont étudiés tels que l'effet de la granulométrie et la concentration en métaux lourds.

Les expériences d'adsorption montrent que les noyaux de dattes utilisés sont très efficaces dans l'élimination des métaux lourds en milieu aqueux. Les différentes activations de noyaux de dattes améliorent beaucoup sa capacité d'adsorption en comparaison avec les noyaux de dattes sous forme brute.

L'adsorption des métaux lourds a été décrite de façon satisfaisante par le modèle Langmuir, de Freundlich et de Temkin. Dans ce travail, l'adsorption des métaux lourds sur les noyaux de dattes est analysée en termes d'équilibre et approches cinétiques, afin de déterminer les conditions

Conclusion

opératoires, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre l'équilibre de l'adsorption, les cinétiques de fixation ont été étudiées sur les métaux lourds à des concentrations différentes et à température ambiante. A partir des profils cinétiques, nous remarquons une cinétique relativement rapide dès les premiers instants. Ce paramètre joue en faveur à l'utilisation du ND essentiellement pour les effluents de faible concentration.

Par ailleurs, Nous avons remarqué que la capacité d'adsorption des ions métalliques (Ag^+ , Ni^{2+}) sur les deux adsorbants traités est toujours supérieure à celle de l'adsorbant brute quel que soit la concentration initiale des ions Ag^+ et Ni^{2+} . La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du diamètre des adsorbants.

Dans le cas des ions Ni^{2+} , le modèle de type intra particulaire se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux, par contre dans le cas des ions Ag^+ , le modèle pseudo ordre 1 qui l'emporte, pour les trois adsorbants utilisés et que l'isotherme de type de Freundlich semble être adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du métal par les trois adsorbants (brute, traité).

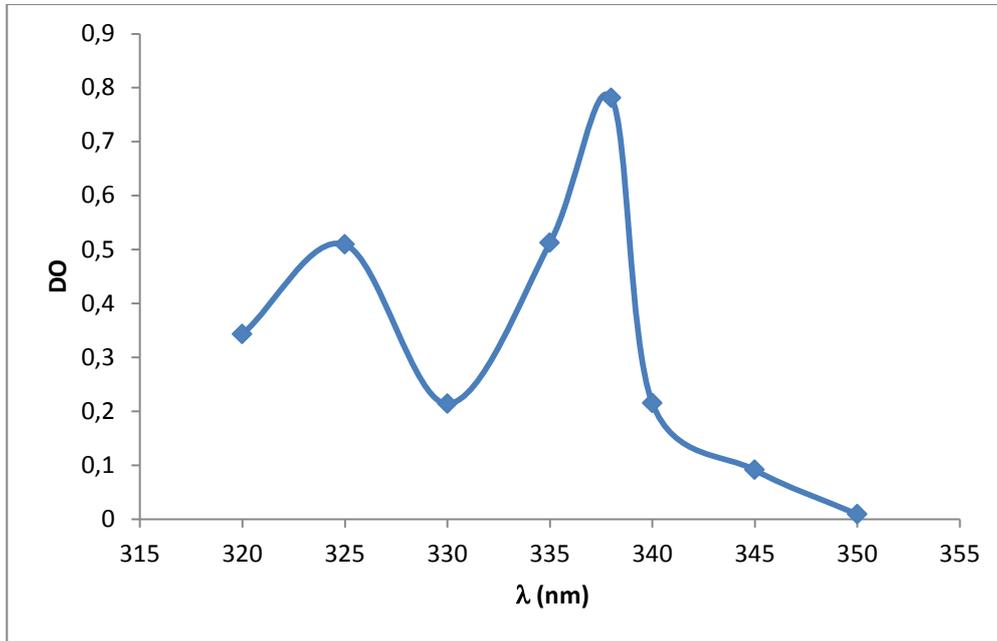
La technique DRX a montré que nos adsorbants présentent une structure amorphe. La caractérisation par spectrophotométrie infrarouge nous permis de mettre en évidence l'interaction entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules des métaux lourds.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir noyaux de dattes ou autres en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.

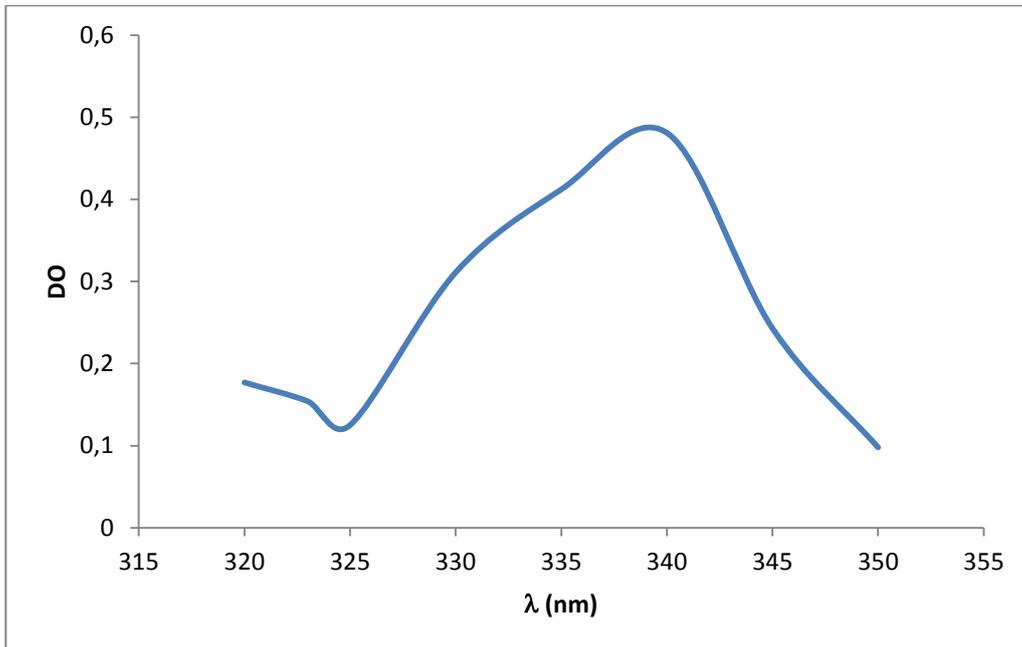
Annexes

Annexes

Annexes A1

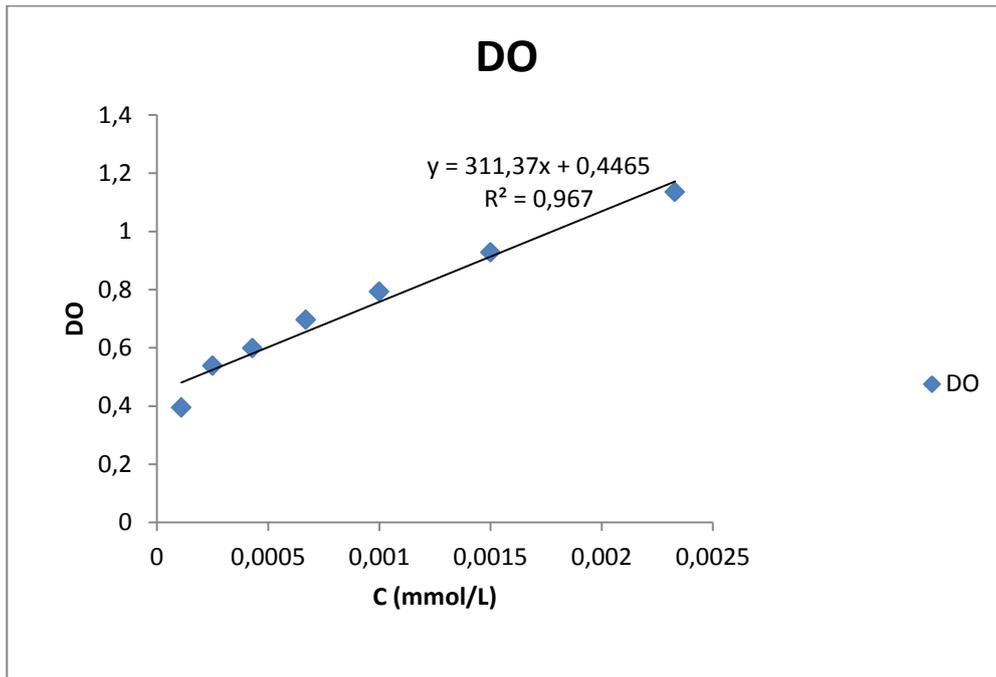


Détermination de la longueur d'onde maximale des ions Ag⁺.

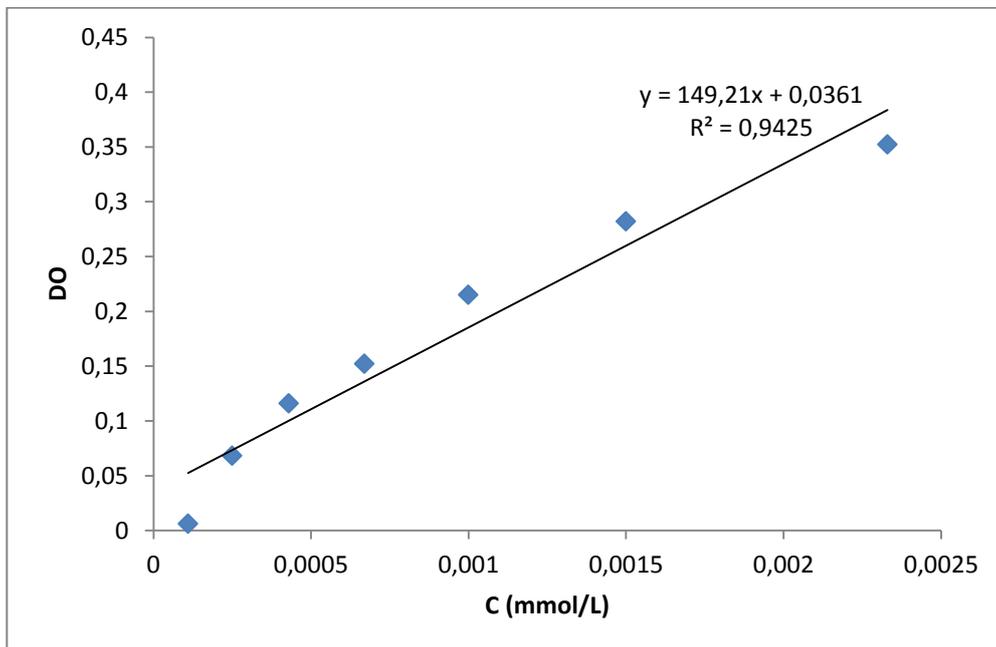


Détermination de la longueur d'onde maximale des ions Ni²⁺.

Annexe A2



Courbe d'étalonnage des ions Ag^+ .



Courbe d'étalonnage des ions Ni^{2+} .

Référence

Bibliographiques

Référence bibliographiques

1. **A.KLEIN.L, LAND.M, NASH.N, Watt.J, PCF, (1974)**, 46 (12), 2653-2662.
2. **Acourene.S, Ammouche.A, .Djaafri.K, (2006)**, « Valorisation des dattes communes et rebuts de dattes par la production du vinaigre, memoire d'ingenieur d'état en nutrition et technologie agroalimentaire, université de mentouri constantine », p9.
3. **Amirouche.L, OUTIOUA.S, (2011)**, « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, p 20.
4. **Arris.S, Chebira.A, (2008)**, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales », thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, p 26,
5. **Askeurn et Balaouane, (2006)**, « etude de la qualité physico-chimique, biochimique et microbiologique des noyaux de dattes en vue d'une meilleur valorisation ».
6. **Ayral.C, 2009**, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat, université de Toulouse, p 42.
7. **Belguedj.M, (2001)**, « Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud-Est Algérien, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger. P 289.
8. **Bendou.S, (2009)**, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, , p 32.
9. **Boucif.A, Allam, (2008)**, « Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre », mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, pp 13-14.
10. **Bouddar.C, Bouzid.L et Nait.H larbi, (1997)**, « Etude des fractions minérale et glucidique de la datte *Deglet-Nour* au cours de la maturation ». Mémoire d'Ingénieur, INA. El-Harrach. Alger p 60.
11. **Bounour.I, (2009)**. « Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain », mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, p 3.
12. **Buelguedj.M, (2001)**, «Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-Est Algérien». Revue annuelle, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger, p289.
13. **Cook.J.A and Furr.J.R, (1952)**, « Sugars in the fruits of soft, semi-dry and dry commercial date varieties ». Date Growers Inst. Rept. N° 29. p3-4.

14. **Darmendrail.D, Baize.D, Barbier.J, Freyssinet.P, Mouvet.C, Salpéteur.I, Wavrer.P, (1996)**, «Fonds géochimique naturel » État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518- FR, 93 p. (2000). De l'INSA Lyon. France.
15. **Diard, (1996)**. « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration ». Mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat.
16. **Dietrich.W.E and Montgomery.D.R, (1998)**, « Hillslopes, channels, and landscape scale: Cambridge ».
17. **Dinetto.M, (1997)**, « Dossier SAM – les métaux lourds » Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
18. **Djerbi.M, (1994)**, Précis de phéniculture, F.A.O, Rome. p 191.
19. **DOWSON.V.H.M et ATEN.A, (1963)**, Récolte et conditionnement des dattes. Collection F.A.O. Rome, cahier n°72, p397.
20. **Eckenfelder.W.W, (1982)**, « Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles » Tec & Doc, Edition.
21. **ERRAIS.E, (2011)**, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
22. **Espiard.E, (2002)**, Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc. Lavoisier, Paris. pp 147-155.
23. **Fischer.C et al, (2009)**, « Fabrication of high-aspect ratio silicon nanopillars and nanocones using deep reactive ion etching », Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronic and Nanometer Structures, **27**(6), pp. 2732-2736.
24. **Gao.T et al, (2011)**, « Fabrication of Superhydrophobic Wide-band "Black Silicon » by Deep Reactive Ion Etching", NEMS 2011 - 6th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems , art. no. 6017331 , pp. 209-212.
25. **Ghazi.F et Sahraoui.S, (2005)**, « Evolution des composés phénoliques et des caroténoïdes totaux au cours de la maturation de deux variétés de datte communes Tantboucht et Hamraia », Mémoire d'ingénieur en agronomie, El Harrach. p45
26. **Gilles.P, (2000)**, « Cultiver le palmier dattier » .Ed. CIRAS. p 110.
27. **Goudeau.J.C, (1985)**, « Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques ».
28. **Haddoum.S, Selatnia.S, (2005)**, « Biosorption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus) », mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, p28.
29. **Hannachi.S, Khitri.D, Benkhalifa.A et Brac de Perrière.R.A, (1998)**. Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. Ed. Anep. Rouiba, Alger. p225.

30. **Hazard.Mater.J, (2008)**, « Multi-component system using carbon aerogel as adsorbent », p153.
31. **Imad A., Ahmed A.W. and Ahmed K. (1995)**, Chemical composition of date varieties as influenced by the stage of ripening. *Food Chem.***54**: 305-309.
32. **Jean-Louis Chaussade, Gérard Mestrallet, (2 Mai 2005)**, « Mémento technique de l'eau ».
33. **journal officiel. Décret exécutif N° 93- 160 V, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 juillet 1993.**
34. **Kadirvelu.K, Goel.J, Rajagopal.C, (2008)**, « Sorption of lead, mercury and cadmium ions.
35. **Kendri.S, (1999)**, « Caractéristiques biochimiques de la biomasse "*Saccharomyces cerevisiae*" produite à partir des dattes "Variété Ghars" ». Mémoire d'Ingénierie. Département d'agronomie. Batna. p51.
36. **Kettab, (1992)**, « traitement des eaux », office des publications universitaires Alger.
37. **Lechab.F, (2010)**, « Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin ».Thèse de Magister, Dép de Technologie alimentaire, Univ :Boumerdès. p112.
38. **Leviel.V, Gobert.A, Guibert.B, (1989)**, « Direct observation of dopamine compartmentation in striatal nerve terminal by in vivo measurement of the specific activity of released dopamine ». *Brain Res.* 499, 205±213. 502–507.
39. **Masmoudi.N, (2000)**, « Essai de production de biomasse "*Saccharomyces cerevisiae*" à partir des dattes "Ghars" ». Mémoire d'Ingénieur. Département d'agronomie. Batna. p52.
40. **Mimane.G, Benghalem.A, Zaouaoui.M, Rabah.A, (2000)**, « Étude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée ». Université de Sidi Bel – Abes.
41. **Miquel.M, (2001)**, « Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé ». Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat.
42. **MUNIER.P, (1973)**, « Le palmier dattier » .coll. Techniques agricoles et productions tropicales. Ed. g. MAISONNEUVE et LAROSE, XXIV, France, p221.
43. **Naidja.L, (2010)**, « Elimination de colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p 23.
44. **Naseem.R.O, Tahir.S.S, (2001)**, « Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent ». *Water Res.* 35 (16), 3982 – 3986.

45. **O.M.S, (2000)**, « The Hazards to health of persistant substances in water » (April 1972) HELINSKI, p 159.
46. **Perspectives et limites, 2éme Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20.**
47. **Quek.S.Y, Wase.D.A.J, Forster.C.F, (1998)**, « The use of sago waste for the sorption of lead and copper. Water SA », Vol. 24, No 3, pp 251-256.
48. Recueil des séminaires, **Novembre (1985).**
49. **Reffas.A, (2010)**, « Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café », thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, p 48.
50. **Roque-Malherbe, (2007)**, « Adsorption and diffusion in nanoporous materials. Taylor & Francis ».
51. **Temkin.M and Pyzhev.V, (1940)**, « Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts ». Acta Physicochimica URSS, 12, 217-222.
52. **Toutain.G, (1979)**, « Eléments d'agronomie saharienne et la recherche au développement ». Imprimerie Jouve, Paris. p277. University Press, Cambridge, England.
53. **Vertigo, (Septembre, 2006)**, « la revue en science de l'environnement, vol N°2.
54. **Weber.W.J, Morris.J.C, Sanit.J, (1963)**, Eng. Div. Am. Soc. Civ. Engs 89, SA2, 31.
55. **Wingenfelder.U, Nowack.B and Furrer.G, (2005)**. « Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite ». Water Res., 39: 3287-3297.
56. **Yoo.J et al, (2009)**, « Black surface structure for crystalline silicon solar cell », Materials Science and Engineering B **159-160** (C), pp. 333-337.
57. **Zaidi.S.H et al, (2001)**, « Characterization of Random Reactive Ion Etched-Textured Silicon Solar Cell », IEEE Transactions on Electron Devices **48** (6), pp.1200-1206.

Résumé

Notre travail consiste à étudier l'adsorption des ions Ag^+ et Ni^{2+} sur un charbon actif issu des noyaux de dattes sous trois formes: natif; traité chimiquement par NaOH; traité thermiquement à 100 °C, La variété locale qui a fait l'objet de cette étude provient du sud-est algérien et plus exactement à Tolga (Biskra).

La capacité d'adsorption est mesurée en fonction de divers paramètres physico-chimiques: pH de la solution, temps de contact, différents diamètres et la concentration des ions métalliques Ag^+ et Ni^{2+} .

Les expériences ont montré que la capacité maximale des ions métalliques est obtenue pour un pH initial autour de 6 et que le traitement thermique et chimique apporte une amélioration relativement significative sur la capacité d'adsorption des ions Ag^+ et Ni^{2+} . Les données d'équilibre ont été modélisées par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Mots clés : Adsorption, noyaux de dattes, ions Ag^+ , ions Ni^{2+} , cinétique, isotherme.

ملخص

تطرقنا في هذا العمل الى تحقيق ادمصاص أيونات الفضة و النيكل على الفحم المنشط من نوات التمور وقمنا بثلاث مراحل : المعالجة الكيميائية مع هيدروكسيد الصوديوم، المعالجة الحرارية عند 100 درجة مئوية، صنف النواة التي تم اختيارها للقيام بدراسة هذا الموضوع من التمور المحلية بالضبط من تولغا (بسكرة).

وقد تم قياس قدرة الادمصاص اعتمادا على معايير فيزيائية مختلفة وهي درجة حموضة المحلول ، وقت الاتصال، في فترات مختلفة وتركيز أيونات معادن الفضة والنيكل

وأظهرت التجارب أن السعة القصوى لأيونات المعادن أعطت درجة حموضة أولية مقدرة بحوالي 6، وأن المعالجة الحرارية والكيميائية توفر تحسنا كبيرا نسبيا على مدى قدرة ادمصاص ايونات الفضة والنيكل.

والبيانات متوازنة على غرار النماذج انجميور، فروندليتش وتامكين.

كلمات مفتاحية : الادمصاص، نواة التمر، أيونات الفضة، أيونات النيكل، المعالجة الحرارية.

Abstract

Our work is to study the adsorption of the ions Ag^+ on activated carbon resulting from the core of dates under three forms: native; treated chemically and treated thermally .The local variety that was the subject of this study comes from south-east of Algeria, specifically from Tolga (Biskra).

The adsorption capacity is measured for various physico-chemical parameters: pH of the solution, contact time, different diameters, concentration of metal ions Ag^+ and Ni^{2+} .

The experimental runs showed that the maximum capacities of metal ions are obtained for an initial pH around 6 and that the chemical and thermal treatment bring significant improvement on the adsorption capacity of the ions Ag^+ and Ni^{2+} .

The data of balance were modeled by the isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin.

Key words: Adsorption, core of dates, ions Ag^+ , ions Ni^{2+} , isotherms.