



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE SAAD DAHLAB-BLIDA

Faculté de technologie

Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Option : Technologie Des Matériaux



Thème :

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA
BIOSORPTION DU CUIVRE SUR LES GRIGNONS
D'OLIVES**

Présenté par :

☞ **BOUCHAKOUR MOUSSA**
Assia

Encadré par :

☞ **Mdm .BOUTEMAK Khalida**

☞ **Mdm. TAOUALIT Nadjet**

Blida 2013

Remerciement

*On remercie ALLAH le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.
Ce travail a été effectué au laboratoire (306) département
De chimie industrielle faculté des sciences de l'ingénieur*

Mes reconnaissances s'adresse à Madame BOUTMAK Khalida ma promotrice et Co-promotrice Madame TAOULIT Nadjat, pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés tout le long mes étude.

Je remercie tous mes collègues sans oublier qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

J'on exprime mes sincères remerciements à Madame Chaaban Sari Mérieme et Madame Lahmare Yamina pour effectuer plusieurs analyses

Je remercie ma famille bien sur et merci à tous ceux que j'ai oublié

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère

Yamina et ma belle mère Fatima Zahrae

A mon père Mohamede, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Et mon beau père djilali, Que dieu les gardes et les protège.

A mes adorables sœurs Zohra, Mérieme, Ghania, Soumia, Alia, Amina

Hafida, Wahida, Farida, Ome Kalthom, Bakheta, Nassira et Wafaa.

A mes frères : Aissa, Ibrahim Youcef et surtout mon petit

Frère Ismail.

Mes beaux frères : Mohamede, Noure El Dinne , Abd El Kadere, Rabahe.

A mon mari : Bakhti Ali

A mes tantes surtout Anissa à qui je souhaite une longue et heureuse vie

A mes cousines : Amina, Soumia, El Alia, Aicha, Meriem, Asmae

A ma prof du MLS : Amina.

A toutes mes ami(e)s : Hadjer, Thasadithe, Asmae, Khiera, Wahiba,

Nabila, Imane, Nariman, Amina, Mérieme, Samira, Mérieme, Hadjar,

Saida, Salam, Samia, Nassiba, Somia, Imane, Hayat, Amina, tous mes amies du MLS Que je considère comme des sœurs.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

Je dédie ce mémoire

ASSIA

Sommer

Introduction

Générale.....	1
---------------	---

Etude bibliographique

CHAPITRE I : LES METAUX LOURDS

Introduction.....	3
1 Généralités.....	3
2 Impact toxicologique.....	4
2.1 Exposition.....	4
2.1.1 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique.....	4
2.1.2 Effets sur la santé.....	4
3 Techniques d'élimination des métaux lourds.....	6
3.1 Précipitation chimique.....	6
3.2 Filtration.....	6
3.3 Adsorption	6
3.4 Extraction liquide-liquide.....	6
3.5 Procédés biologiques.....	6
4 Cuivre (Cu).....	7
4.1 Généralités et sources.....	7
5 Conclusion	9

CHAPITRE II : LES GRIGNONS ET NOYAUX D'OLIVES

1 Grignons d'olive	10
1.1 Généralités	10
1.2 Composition chimique de grignons d'olives.....	10
1.3 Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.....	11
2 Noyaux d'olives.....	12
2.1 Composition des noyaux d'olive.....	12
2.2 Travaux antérieurs déjà réalisés sur l'utilisation des noyaux d'olives comme adsorbants.....	13
3 Conclusion.....	15

CHAPITRE III : LA BIOSORPTION DES METAUX LOURDS

Introduction

1 Mécanismes de biosorption	16
-----------------------------------	----

2	Isothermes de la biosorption.....	18
2.1	Isothermes de Langmuir.....	19
2.2	Isothermes de Freundlich.....	20
3	Régénération des métaux lourds.....	21
4	Conclusion.....	21
CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES		
	Introduction.....	22
1	Préparation des noyaux et des grignons d'olive	22
2	Caractérisations.....	22
2.1	Détermination de la distribution granulométrique.....	22
2.1.1	Calcul du coefficient d'uniformité.....	24
2.1.2	Calcul du diamètre moyen d_{moy}.....	24
2.2	Détermination du pH.....	25
2.3	Détermination de la teneur en humidité.....	25
2.4	Détermination de la teneur en cendre.....	25
2.5	Détermination de la porosité.....	26
3	Etude de la biosorption du cuivre sur les grignons d'olives.....	26
3.1	Produits et appareillage.....	26
3.1.1	Produits.....	26
3.1.2	Appareillage.....	27
3.2	Méthode de dosage.....	27
3.3	Préparation de la solution métallique.....	28
3.4	Etude des phénomènes de la biosorption.....	28
3.4.1	Effet de la concentration initiale du cuivre sur la sorption par les grignons d'olives.....	28
3.4.2	Détermination la cinétique de la biosorption (temps de contact).....	29
3.4.3	Détermination d'isothermes de la biosorption.....	29
4	Analyse par microscopie électronique à balayage des grignons d'olives (MEB).....	30

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1 Préparation des noyaux et des grignons d'olives.....	31
2 Caractérisations.....	31
2.1 Détermination de la distribution granulométrique	31
2.1.1 Calcul du coefficient d'uniformité.....	32
2.1.2 Calcul du diamètre moyen d_{moy}	32
2.2 Détermination du pH.....	32
2.4 Détermination de la teneur en cendre.....	32
2.5 Détermination de la porosité.....	33
3 Biosorption du cuivre sur les grignons d'olives.....	34
3.1 Effet de la concentration initiale du cuivre sur la sorption par les grignons d'olives.....	34
3.2 Détermination la cinétique de la biosorption.....	34
3.3 Modélisation de la cinétique de la biosorption.....	37
4 Détermination d'isothermes de la sorption.....	42
4.1. Isothermes de Langmuir	43
4.2. Isothermes de Freundlich.....	44
5 Aspect des grignons d'olives	46
6 Conclusion	47
CONCLUSION GENERALE.....	49
ANNEXE	
REFERENCE	

Liste des tableaux et figures

Tableau I.1 : Effets de certains métaux lourds sur la santé	5
Tableau II.1 : Composition chimique indicative de grignons d'olives	10
Tableau II.2 : La composition de grignons d'olives en hémicellulose, cellulose et lignine dans la littérature	11
Tableau II.3 : Composition chimique des différents composants de l'olive	12
Tableau V.3 : Résultats du CU et d_{moy} pour les deux adsorbants.	32
Tableau V.4 : Valeurs de pH pour différents solutions	33
Tableau V.5 : Teneur d'humidité pour les deux biomasses	33
Tableau V.6 : Teneur de la cendre pour les deux biomasses	33
Tableau V.7 : Porosité des deux biomasses	33
Tableau V.14 : constantes cinétiques d'adsorption du cuivre pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre	41
Tableau V.15 : Paramètres de Langmuir (q_{max} et K_L) et les coefficients de régression (R^2)	43
Tableau V.16 : Paramètres de Freundlich (q_{max} et K_F) et les coefficients de régression (R^2)	45

Figure I.1	Aspect du cuivre	7
Figure I.2	Spéciation du Cuivre dans des eaux naturelles d'après P. Behra et al.	8
Figure II.1	Différentes filières de valorisation des grignons d'olives	11
Figure II.2	Section transversale et composition physique de l'olive	13
Figure III.1	Effet du pH sur la biosorption du cuivre par les grignons d'olives prétraités à l'eau et à l'hexane	17
Figure VI.1	Tamiseur électrique et les tamis	23
Figure IV.2	Spectrophotomètre d'absorption atomique	27
Figure IV.3	Microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM 60-63 LV	29
Figure V.1	les noyaux d'olives et les grignons d'olives	31
Figure V.2	Distribution granulométrique des grignons d'olives	31
Figure V.3	Distribution granulométrique des noyaux d'olives	32
Figure V.5	Effet de la concentration initiale du cuivre sur la sorption par 1g de la biomasse	34
Figure V.6	Variation de la concentration d'équilibre des ions de cuivre en fonction du temps pour 0.5g de la biomasse	35
Figure V.7	Variation de la concentration d'équilibre des ions de cuivre en fonction du temps pour 1g de la biomasse	35
Figure V.8	Variation de la concentration d'équilibre des ions de cuivre en fonction du temps pour 1.5g de la biomasse	36
Figure V.9	Application du modèle du pseudo-premier ordre de 0.5 g de biomasse pour les ions du cuivre	38
Figure V.10	Application du modèle du pseudo-premier ordre de 1 g de biomasse pour les ions du cuivre	38
Figure V.11	Application du modèle du pseudo-premier ordre de 1.5g de biomasse pour les ions du cuivre	39
Figure V.12	Application du modèle du pseudo-deuxième ordre de 0.5g de biomasse pour les ions du cuivre	39
Figure V.13	Application du modèle du pseudo-deuxième ordre de 1g de biomasse pour les ions du cuivre	40

Figure V.14	Application du modèle du pseudo-deuxième ordre de 1.5g de biomasse pour les ions du cuivre.	40
Figure V.15	Isotherme de sorption d'ion du cuivre sur les grignons d'olive	42
Figure V.16	Isothermes linéarisés de Langmuir de l'adsorption du cuivre par les grignons d'olives.	43
Figure V.17	Isothermes linéarisés de Freundlich de l'adsorption du cuivre par les grignons d'olives	44
Figure V.18	Histogramme du rendement de biosorption des différentes concentrations du cuivre sur les différentes masses de la biomasse	45
Figure V.19	Moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) des grignons d'olives avant et après la biosorption	46

ملخص

عملنا هو دراسة لب الزيتون باعتبارها كتلة حيوية طبيعية لامتصاص النحاس الموجود في محلول مائي اصطناعي ذي تركيز و تكوين مماثل للمحاليل الملقاة من طرف معامل المعالجات السطحية.

لتحقيق هذا العمل ، قمنا أولاً بإعداد الكتلة الحيوية.

خصائص هذه الكتلة الحيوية هي كما يلي

*متوسط قطرها $1650 \mu\text{m}$.

*درجة الحموضة 4.6 ؛

*نسبة رطوبة من 1.868 % ؛

*نسبة الرماد 4.11 % ؛

*و مسامية عالية إلى حد ما، حوالي 0.59 .

قمنا بدراسة حركية الامتزاز الطبيعي للمعادن مثل النحاس باستعمال لب الزيتون بتركيزات أولية مختلفة من ايونات النحاس عند درجة حرارة 25 مئوية و درجة حموضة أولية حرة (حمضية) لمعرفة تأثير تركيز المعدن على قدرة الامتزاز الطبيعي باستخدام أيضا كتل مختلفة من لب الزيتون.

وأظهرت هذه الكتلة الحيوية قابلية عالية إلى حد ما بالنسبة للنحاس.

بالإضافة إلى دراسات حركية و توازن الامتزاز الطبيعي للمعدن، أجريت تحاليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح على بعض العينات من لب الزيتون المستخدمة قبل و بعد الاتصال مع محلول يحتوي على أيونات المعدن المدروس. تم اختبار معادلات Langmuir و Freundlich لوصف بيانات التوازن للامتزاز الطبيعي لمعدن النحاس.

و قد ثبت أن معادلة Freundlich هي الملائمة للحصول على الوصف الرياضي المناسب.

عندما استعملنا 20 و 5مغ/ل بلغت نسبة الامتزاز الطبيعي لمعدن النحاس من طرف لب الزيتون 100 % .

أما عندما يكون تركيز المعدن هو 40مغ/لتر ، فإن النسبة لا تتجاوز 67 % .

كلمات المفتاح هي: Langmuir و Freundlich , لب الزيتون ، الامتزاز الطبيعي، النحاس.

Résumé

Notre travail consiste à étudier les grignons d'olives naturels en tant qu'une biomasse pour la sorption du cuivre présent dans une solution aqueuse synthétique de concentration et de composition semblable à celle des solutions des rejets de traitement de surface (hydrométallurgiques).

Pour la réalisation de ce travail, nous avons procédé tout d'abord à la préparation de la biomasse. Les caractéristiques de cette biomasse sont comme suit:

- ✓ un diamètre moyen de 1650 μ m;
- ✓ un pH de 4.6;
- ✓ une teneur en humidité est de 1.868 %;
- ✓ une teneur des cendres est de 4.11 %;
- ✓ Et une porosité assez importante, elle est de l'ordre de 0,59.

L'étude des cinétiques de biosorption des métaux, ici le cuivre, par les grignons d'olives à différentes concentrations initiales en ions métalliques, a été étudiée à température de 25 °C et à pH initial de solution libre (acide) afin de voir l'influence de la concentration du métal sur la capacité de la biosorption en utilisant aussi différentes masses de grignons d'olives. La capacité de biosorption s'est révélée assez importante.

En plus des études de cinétique et d'équilibre de biosorption, des analyses par microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisés sur quelques échantillons de grignons d'olives utilisés avant et après contact avec la solution contenant l'ion métallique étudié.

Cette biomasse a montré une affinité assez importante pour le cuivre. Le temps de contact varie en fonction de la concentration initiale du métal. Les équations de Langmuir et de Freundlich ont été testées pour décrire les données d'équilibre de biosorption. Seul le modèle de Freundlich s'est avéré adéquat pour une description mathématique des isothermes de biosorption obtenues.

Le rendement de la biosorption atteint 100% pour les différentes masses de l'échantillon prises à partir d'une solution aqueuse contenant initialement 5mg/l puis 20mg/l de cuivre. Lorsque la concentration initiale en métal est de 40mg/l, le rendement de la sorption ne dépasse pas 67%.

Mots clés : *grignons d'olives, biosorption, cuivre, Langmuir, Freundlich.*

Abstract

Our work consists to study the natural olive cake as a biomass for the sorption of copper which is present in a synthetic aqueous solution with composition and concentration similar to those of discharges solutions of surface treatment stations (hydrometallurgical).

Correputs this work, we firstly process for the preparation of biomass. The characteristics of this biomass are as following:

- ✓ An average diameter of 1650 μ m;
- ✓ A pH of 4.6;
- ✓ Moisture content about 1.868 %;
- ✓ Ashes content of 4.11 %;
- ✓ And a High porosity, it is 0.59.

The kinetics of biosorption of metals, suhas copper, by olive cake at different initial concentrations of metal ions was studied at a temperature of 25 ° C and a free initial pH of solution (acid) to see the influence of the concentration on the metal on the ability of biosorption with using also different masses of the olive cake.

The biosorption capacity proved quite important.

In addition of the studies of kinetics and equilibrium biosorption, analysis by scanning electron microscope (SEM) on some of olive cake samples, before and after contact with the solution containing the metal ion.

This biomass showed a fairly high affinity for copper. The contact time varies depending on the initial concentration of the metal.

The equations of Langmuir and Freundlich were tested to describe the biosorption equilibrium data. Only the Freundlich model proved adequate for a mathematical description of the obtained biosorption isotherms.

The yield of biosorption reached 100 % for the different masses of the sample taken from an aqueous solution containing initially 5mg / l and 20mg / l of copper. When the initial metal concentration is 40mg / l, the yield of the sorption does not exceed 67 %.

Keywords : *olive cake, biosorption, Copper, Langmuir, Freundlich*

INTRODUCTION GENERALE

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé. Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique.

Parmi ces déchets les métaux lourds qui en concentration appropriée, de nombreux entre eux sont essentiels à la survie. Par contre, en quantité excessive, ils peuvent être toxiques. Même une faible exposition à ces métaux, si elle est chronique, peut avoir de graves répercussions sur l'environnement et la santé.

Du fait qu'il est impossible de dégrader ou de détruire les métaux lourds, ils ne sont décomposés et s'accumulent dans le corps humain; ils se concentrent dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles.

Le cuivre, provenant de nombreuses applications industrielles, est un danger potentiel pour l'homme et l'environnement. Plusieurs composés contenant du cuivre sont classés dans la liste des produits cancérigènes et peuvent induire beaucoup de types de cancer. Il devient donc indispensable de trouver et de mettre au point de nouveaux procédés de traitement des effluents industriels contenant du cuivre.

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, l'adsorption et les procédés membranaire [1].

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.). L'adsorption des métaux lourds a fait l'objet de plusieurs recherches.

Une nouvelle alternative consiste à utiliser des combustibles à base de biomasse comme source naturelle d'énergie renouvelable tout en restant en accord avec les normes environnementales.

Parmi ces sources naturelles, on cite les sous produits de l'industrie oléicole, tels que les grignons et les noyaux d'olives qui sont considérés aussi comme de bons biosorbants des métaux grâce à leur composition lignocellulosique.

La biosorption qui est une méthode biologique de récupération des métaux, a été suggérée comme une alternative efficace et économique de traitement des effluents.

Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène de sorption du cuivre, sur les grignons et noyaux d'olives que nous avons préparé en passant par un lavage, séchage et calcul granulométrique des grignons et noyaux d'olives dans différentes conditions opératoires.

Le mémoire est subdivisé en deux parties:

- ✓ La première partie est une synthèse bibliographique dans laquelle, nous présenterons les métaux lourds et leur impact sur l'environnement, des généralités sur les noyaux et les grignons d'olives, leurs compositions, leurs utilisations et les travaux dont ils ont fait objet. Par la suite, le troisième chapitre exposera des généralités sur la biosorption et décrira le mécanisme de biosorption.
- ✓ La seconde partie est une étude expérimentale relative aux matériels et méthodes. Cette partie sera consacrée dans un premier temps à une caractérisation physico-chimique des grignons et des noyaux d'olives dans laquelle, la préparation, la distribution granulométrique, détermination du pH, taux d'humidité, teneur en cendres et la porosité seront exposés. Dans un second temps, une étude de la biosorption du cuivre sur les grignons d'olives (source naturelle), sera déterminée.

A partir de l'interprétation des résultats expérimentaux, nous aboutirons à une conclusion générale qui nous permettra d'avoir des perspectives liées à ce travail.

Chapitre I : Les métaux lourds

Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A des concentrations élevées, ils présentent une toxicité plus ou moins forte.

La présence des métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables [2].

Les métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes et de leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [3].

I.1. Généralités

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

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 ,
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium; ($Z=11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn) [6].

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. En annexe 1, les normes des rejets des métaux lourds sont données. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer [4].

I.2. Impact toxicologique

I.2.1. Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation à des polluants aériens, à la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

I.2.2. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton.

Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité.

I.2.2. Effets sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement [5]. Le tableau I.1 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé [6].

Tableau I.1 : Effets de certains métaux lourds sur la santé [6].

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) ; Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.
Cadmium	Potentiel toxique élevé Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; Le cadmium sont classés cancérogènes
Chrome	Chromates endommagent le système respiratoire pour les expositions à long terme ; Trouble dermatologiques, anémie ; Composés avec du chrome responsable d'eczéma ; Cr cancérogène (groupe A1 : cancer prouvé chez l'homme)
Cuivre	Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; Composés du nickel sont cancérogènes (groupe A1) pour le nez, poumon
Plomb	Entraine l'anémie à forte dose ; Perturbe le système nerveux et les reins ; Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
vanadium	Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches
Zinc	Pas d'effet cancérogène du zinc par voie orale ou par inhalation ; Mais, le chromate de zinc est cancérogène

I.3. Techniques d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous dans les eaux ; on a recourt à des procédés comme l'adsorption, la séparation par membrane, l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation-floculation et la filtration [7].

I.3.1. Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des floccs formés qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation.

I.3.2. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux.

Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et particules colloïdales, les floccs seront retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle-ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse).

I.3.3. Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant.

Un bon pouvoir adsorption est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques.

I.3.4. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible dans l'eau. Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer au milieu chlorhydrique par la trisocétyleamine.

I.3.5. Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelé biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature.

Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables [7].

I.4. Cuivre (Cu)

I.4.1. Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29.

Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique est l'argent [8]. Sa couleur rougeâtre le diffère au même titre que l'or par la couleur généralement grise des métaux (figure I.1).

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible. Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [13] ; on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel [8].



Figure I.1 : Aspect du cuivre

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion Cu^{2+} jusqu'à un pH de 6 unités. Pour la plupart des eaux neutres, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et CuCO_3 sont également importants [10], le second est plus important entre pH 7 et 8 (figure I.3). Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre (Cu^{2+}) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques [11].

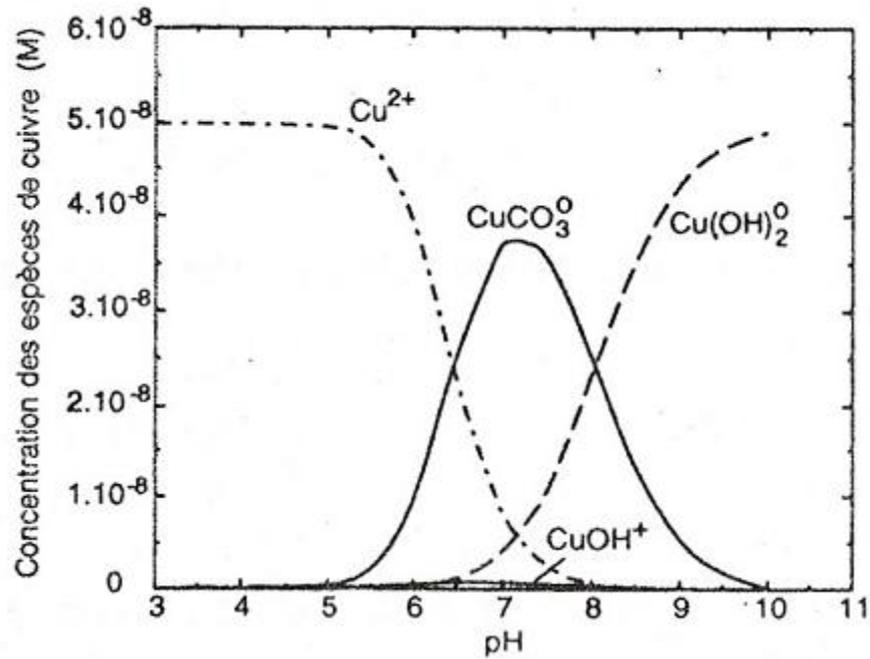


Figure I.2 : Spéciation du Cuivre dans des eaux naturelles d'après P. Behra et al.

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, étant donné que des pièces datant de 8700 avant J.-C. ont été trouvées. En 2004, la production mondiale de cuivre est de 16.015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37.3%), les États-Unis (8%, dont 62 % en Arizona), le Pérou (7.1%) et l'Indonésie (5.7%). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 t an⁻¹ [12].

Ses vertus bactéricides et antifongiques et sa ductilité ont aussi, comme pour le plomb (qui est lui bien plus toxique), justifié son utilisation dans les canalisations d'eau et dans certains pays pour les toitures et gouttières. Sa résistance à la corrosion et sa toxicité empêchant la prolifération et la fixation d'algues et d'organismes marins a encouragé ses usages dans la marine, sous forme de cuivre ou plus souvent de laiton (clous, hublots, serrures, charnières, etc.). Les sels de cuivre, comme le sulfate ou l'oxychlorure, présentent des propriétés fongicides mises à profit pour la viticulture et l'agriculture [11].

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène [13, 14]. Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant [15]. Le cuivre est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'homme,

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ($10 \mu\text{g l}^{-1}$) pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques.

I.5. Conclusion

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité surtout pour le plomb, le mercure, le cadmium, et le cuivre.

Chapitre II : grignons et noyaux d'olives

II.1. Grignons d'olive

II.1.1. Généralités

Les grignons d'olives sont disponibles en quantités importantes dans de nombreux pays méditerranéens. Selon le procédé d'extraction et l'équipement des huileries, il est possible de distinguer trois types de grignons :

- Les grignons bruts : c'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive.
- Les grignons épuisés : produit après une seconde extraction avec un solvant chimique tel que l'hexane. Il est caractérisé par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il a été déshydraté pour permettre le processus de l'extraction.
- Les grignons issus des huileries modernes utilisant le procédé d'extraction en chaîne continue ou super pressent.

II.1.2. Composition chimique de grignons d'olives

La composition chimique de grignons varie en fonction des variétés d'olives triturées. Le tableau II.1 donne une indication sur cette composition.

Tableau II.1: Composition chimique indicative de grignons d'olives.

Matière sèche (MS)	Matière minérales (MM)	Matière azotées totales (MAT)	Cellulose brute (CB)	Matières grasses (MG)
75-80%	3-5%	5-10%	35-50%	8-15%

Plus simplement, on peut considérer que le grignon est composé par une fraction riche en lignine provenant des fragments de noyaux, et l'autre renfermant principalement des glucides, comme la cellulose et l'hémicellulose et dans une moindre mesure, des protéines et de l'huile résiduelle qui dépend de la technique d'extraction.

Le tableau II.2 montre que la lignine représente entre le tiers et la moitié de la masse des grignons d'olives.

Tableau II.2 : La composition de grignons d'olives en hémicellulose, cellulose et lignine dans la littérature.

Auteurs	Hémicellulose %	Cellulose %	Lignine %
Demirbas, 2004	23.6	24	48.5
Jauhiainen et al., 2005	44		45
Garcia-ibanez et al., 2006	21.5	24.3	38

II.1.3 Différentes filières de valorisation des grignons d'olives

Les données de la littérature qui décrivent toutes les possibilités de valorisation des grignons sont nombreuses, la figure II.1 reprend toutes ces filières.

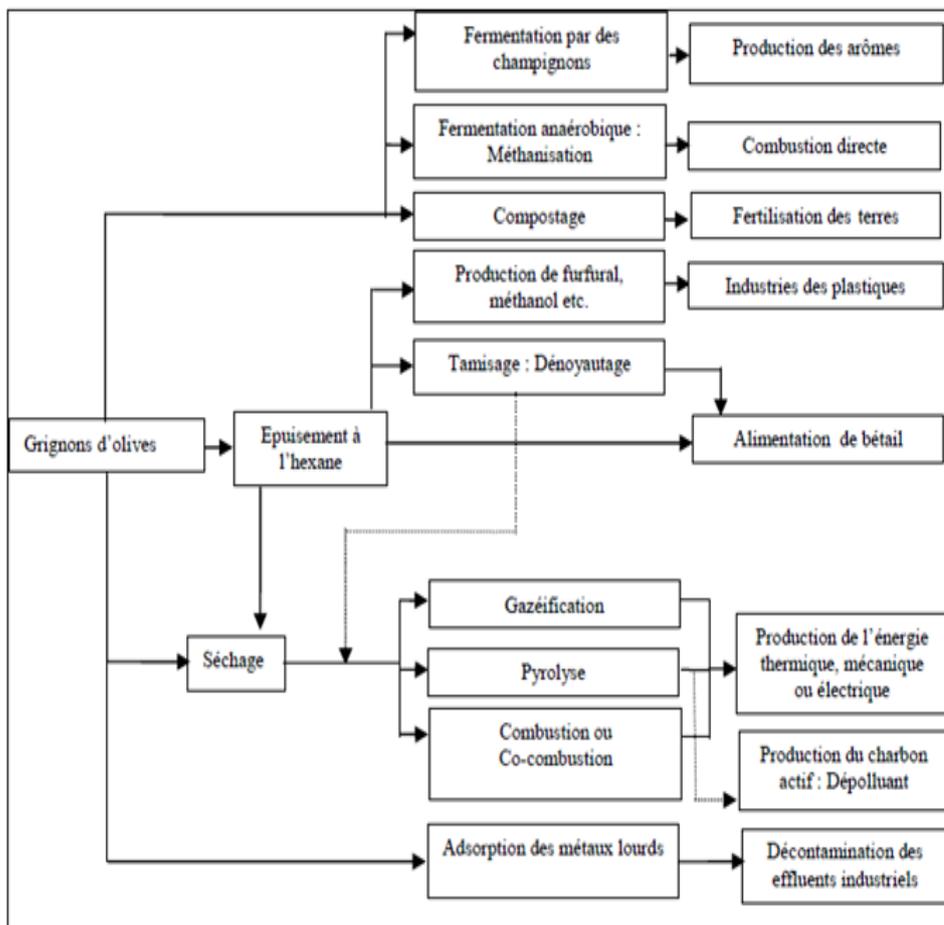


Figure II.1 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives

La première étape de valorisation des grignons bruts, quand ils ne sont pas destinés à la fermentation, est l'extraction de l'huile résiduelle par solvant. Cette technique permet la récupération d'au moins 6% d'huile alimentaire appelée souvent « huile de grignons ». Les grignons épuisés constituent, entre autre une matière première pour la production du furfural.

La biosorption des métaux lourds et de phénols par les grignons d'olives est une technologie alternative dans le traitement des eaux usées [16]. Cette technique remplace les méthodes conventionnelles qui sont très chères et peu efficaces [17].

A conclure que les grignons d'olives ont une capacité élevée de rétention de plusieurs métaux à savoir, le cadmium, le plomb, le zinc, le cuivre etc. Cela dit, la valorisation thermique des grignons d'olives constitue l'alternative la plus pertinente pour la réduction de ces sous-produits oléicoles.

II.2 Noyaux d'olives

Les noyaux d'olives sont des produits de récupération. Jusqu'à présent, ces noyaux avaient peu de valeur économique. Une certaine quantité sert à alimenter les chaudières ou à chauffer les maisons, mais la majorité est rejetée et est source de pollution, soit parce qu'elle est contaminée par des champignons (moisissures), ou par des substances toxiques rejetés dans l'environnement.

II.2.1 Composition des noyaux d'olives

L'olive est une drupe, dont la peau (épicarpe) est recouverte d'une matière cireuse imperméable à l'eau, avec une pulpe (mésocarpe) charnue riche en matière grasse. D'abord verte, elle devient noir à maturité complète. Le noyau très dur, osseux, est formé d'une enveloppe (endocarpe) qui se sclérifie l'été à partir de la fin juillet, et contient une amande avec deux ovaires, dont l'un est généralement stérile et non fonctionnel: cette graine (rarement deux) produit un embryon, qui donnera un nouvel olivier si les conditions sont favorables.

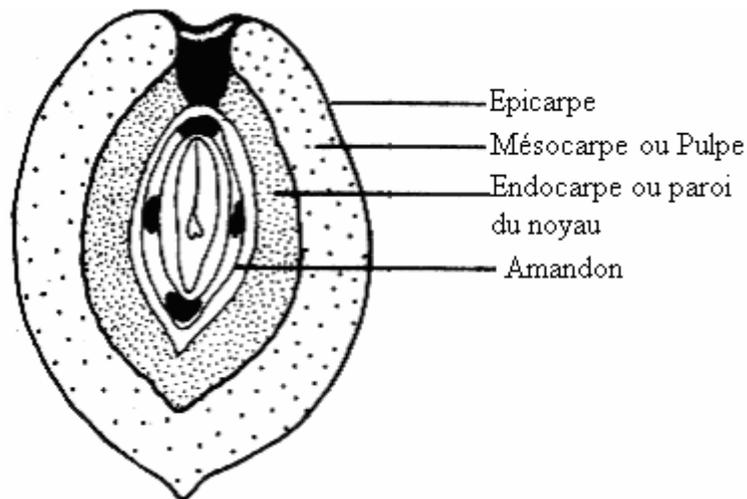


Figure II.2 : Section transversale et composition physique de l'olive

Le tableau suivant (tableau II.3) représente quelques composés chimiques des différents composants de l'olive.

Tableau II.3 : Composition chimique des différents composants de l'olive. [18]

Partie	Matières azotée total	Matière grasse	Cellulose brut	Matière minérales	Extractif non azoté
Epicarpe	9.8	3.4	2.4	1.6	82.8
Mésocarpe	9.6	51.8	12.0	2.3	24.2
Endocarpe (noyau et amande)	1.2	0.8	74.1	1.2	22.7

II.2.2 Travaux antérieurs déjà réalisés sur l'utilisation des noyaux d'olives comme adsorbants

L'adsorption des métaux lourds et l'adsorption sur un charbon préparé à base de noyaux d'olives ont fait l'objet de plusieurs recherches, les plus récentes sont exposées ci-après.

- En 2000, Kadirvelu et coll. [19] ont étudié l'adsorption des métaux lourds (Hg, Pb, Cd, Ni, et le Cu) sur un charbon activé préparé de noyaux d'olives par une activation chimique. Ils ont montré que 73% des ions de Cu^{2+} , 100% des ions de Hg^{2+} , de Pb^{2+} et de Cd^{2+} et 92% de Ni^{2+} ont été éliminés pour des pH respectifs 5, 3.5, 4, 4 et 3.5. Les isothermes sont de type I.
- En 2001, B Khalil et coll. [20] ont préparé du charbon actif à partir des noyaux d'olives en utilisant deux méthodes ;la première est la méthode chimique qui repose sur l'imprégnation des noyaux dans H_3PO_4 suivi d'une pyrolyse de 300-700°C, la deuxième est la méthode physique qui passe par une pyrolyse avec de la vapeur (d'eau ou de CO_2) à compléter à

600-700°C, suivi d'une activation à la vapeur (d'eau ou de CO₂) à 850°C. Les charbons activés obtenus sont utilisés pour la décomposition de H₂O₂. Les résultats montrent que la préparation des charbons actifs par la méthode physique est la plus efficace, vu qu'elle donne une meilleure décomposition.

- En 2002, Fernandez [21] a préparé deux charbons actifs provenant de deux matériaux de déchets végétaux différents, durs (les noyaux d'olives) et mous (les pulpes de pommes). Le but a été de déterminer les principales caractéristiques des charbons préparés à savoir la caractérisation de leur porosité, de leurs groupes fonctionnels à la surface et d'arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure microporeuse et les différents paramètres utilisés pour leurs fabrication, puis de les utiliser dans la purification des eaux contaminées de phénol. Les résultats ont montré que les isothermes d'adsorption obtenus sont de type I et que les charbons de noyaux d'olives ont une capacité d'adsorption plus élevée que celles des pulpes de pommes.
- En 2004, Alvim et coll [22]. ont imprégné du charbon actif préparé à partir de noyaux d'olives pour évaluer son efficacité dans l'élimination du benzène de l'atmosphère en utilisant un catalyseur à oxydation complète. Pour cela, ils ont choisis des oxydes métalliques moins chers pour les utiliser comme espèces actives : CoO, Co₃O₄ et CrO₃. Les résultats trouvés montrent que le pourcentage d'adsorption atteint est de 90%, lorsque Co₃O₄ a été utilisé comme solution d'imprégnation.
- En 2006, Pérez et coll [23] ont trouvé que le charbon activé obtenu par voie chimique par carbonisation et activation des noyaux d'olives, en présence de KOH est très efficace pour l'élimination des métaux lourds et d'autres polluants des eaux. La comparaison de leurs résultats avec ceux d'autres chercheurs qui ont utilisés le charbon actif commercial a montré que le pouvoir d'adsorption du charbon actif préparé par les noyaux d'olives est plus élevé que le pouvoir d'adsorption des autres charbons actifs commerciaux. Les isothermes d'adsorption sont de type I.
- En 2010, A. CHOUCHE. a contribué à la valorisation physicochimique des grignons d'olives, qui a été dédiée à l'étude de l'adsorption du nickel et du cuivre. L'étude de piégeage de ces métaux dans les cendres a révélé que le nickel et le cuivre se volatilisent peu ou ne se volatilisent pas.

II.3. Conclusion

Les noyaux d'olives et les grignons d'olives sont des sous produits naturels d'origine végétale issus essentiellement de procédés tels que la préparation d'huile d'olive et l'obtention d'olives dénoyautées pour le commerce. Ces déchets sont des matériaux carbonés habituellement utilisés dans différents domaines, pour l'alimentation animale, pour la fabrication de quelques produits cosmétiques et depuis quelques années, ces derniers sont utilisés comme combustible aussi bien dans l'industrie qu'à des fins domestiques.

Vu leur structure carbonée et leur abondance, des recherches ont été effectuées sur l'utilisation des noyaux d'olives et les grignons pour la préparation de charbons utilisés dans le domaine de traitement des eaux, elles sont utilisées comme des biomasses pour l'adsorption à l'état naturel (biosorption) des métaux lourds

Chapitre III : La biosorption des métaux lourds

Introduction

Face aux nombreuses techniques de traitement d'effluents industriels aqueux chargés en métaux lourds (précipitation, osmose inverse, procédés électrochimiques), les procédés qui utilisent des biomatériaux peuvent constituer une alternative potentiellement intéressante.

De nombreux auteurs ont étudié la biosorption des métaux lourds à l'aide des grignons d'olives traités (grignons d'olives épuisés par solvant ou lavés par l'eau) ou de grignons provenant de différents processus d'extraction de l'huile d'olive [24, 25, 26, 27, 28].

III.1 Mécanismes de biosorption

Dans ce paragraphe, il s'agit de présenter les mécanismes de biosorption ainsi que les moyens de régénération des métaux à partir des grignons contaminés. Nous présentons dans ce qui suit les différents travaux afin de comprendre les mécanismes de la biosorption par les grignons d'olives.

- Fiol N et al, [25] ont trouvé que la biosorption des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution initiale. Pour des pH acides compris entre 1,5 et 2,5, aucune biosorption a été observée quelque soit le métal étudié. En revanche, pour des solutions dont le pH initial est situé entre 4 et 7, le pourcentage de sorption des métaux augmente considérablement. Au delà de 5 unités pH, la biosorption est maximale pour tous les métaux et ne varie plus.
- Pagnanelli F., Toro L., Veglio F., [24] ont étudié la biosorption de cadmium, de cuivre, de plomb, de mercure et de zinc par des grignons d'olives prétraités. Pour ce faire, ils ont préparé des grignons d'olives lavés deux fois par l'eau distillée ou par de l'hexane. Ces échantillons ont été séchés, broyés et stockés dans des récipients fermés. La taille de ces particules varie de 0,045 mm jusqu'à 2 mm. D'après le diagramme de distribution de la taille, la majorité des échantillons ayant une dimension des particules entre 0,5 mm et 1 mm représente 39 %. Des essais de biosorption des grignons d'olives (10 g. L⁻¹) en batch ont été conduits à différents pH (4 et 5), à température ambiante et pendant une heure. La figure III.3 représente l'effet du pH sur la biosorption de cuivre par des grignons d'olives lavés à l'hexane.

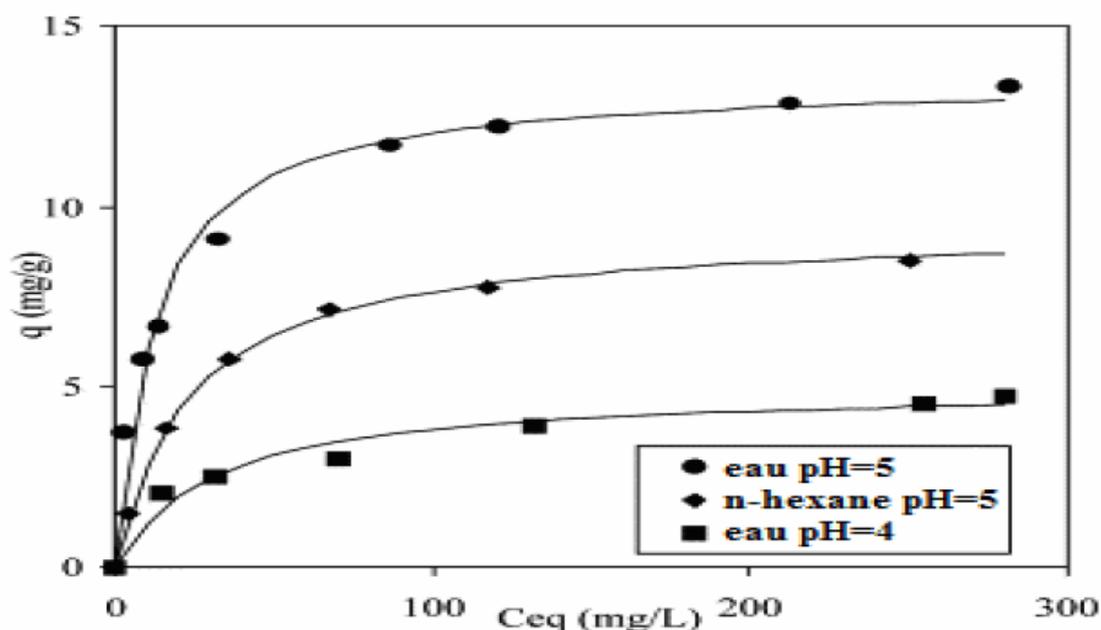


Figure III.1 : Effet du pH sur la biosorption du cuivre par les grignons d'olives prétraités à l'eau et à l'hexane [24].

Ces auteurs ont constaté que la capacité de biosorption du cuivre par les grignons d'olives lavés par l'eau distillée augmente avec l'augmentation de pH de 4 à 5. L'effet du pH sur cette dernière biomasse peut être attribué non seulement à la compétition entre les cations Cu^{2+} et HO^{3+} pour les sites actifs dans le mécanisme d'échange d'ions mais surtout aux propriétés de complexation des formes dissociées de groupes hydroxyles et carboxyliques issus des grignons d'olives.

- L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié par Nuhoglu Y., Malkoc E., [26]. Ils ont travaillé sur la biosorption du nickel par des grignons d'olives lavés ayant une taille comprise entre 0,15 mm et 0,25 mm. Des essais ont été effectués à différentes vitesses d'agitation (180, 360 et 480 tours par minutes). La vitesse d'agitation influence la biosorption. Une augmentation de la vitesse d'agitation favorise le transfert de matière (des éléments métalliques) en solution. En effet, quand la vitesse augmente de 180 à 480 tours par minute, le pourcentage de capture des ions du Ni^{2+} augmente de 61,3% à 81,2% et la capacité de biosorption augmente de 6,13 à 8,12 $mg.g^{-1}$ [26]. Egalement, l'influence de la concentration initiale a été étudiée par plusieurs auteurs.
- Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M., [27] ont étudié l'adsorption du chrome à différentes concentrations par des grignons d'olives et à différentes températures. Les essais ont été effectués sur des grignons d'olives lavés à l'eau distillée plusieurs fois et séchés par la suite

à température ambiante. La matrice adsorbante (0,15–0,25mm) a été mise en agitation avec différentes concentrations du chrome (50 à 200 mg.L⁻¹) sous 360 tours par min pendant 180 min. Après filtration, la concentration résiduelle du chrome dans la solution est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Ce protocole est répété à différentes températures (25°C, 45°C et 60°C. L'augmentation de la capacité de biosorption des grignons d'olives avec l'augmentation de la concentration des ions du Chrome est due à la grande disponibilité des ions du Cr⁶⁺ dans la solution, pour la biosorption. En outre, une concentration initiale élevée de chrome augmente la différence de potentiel d'échange pour surmonter les résistances de transfert de masse d'ions métalliques entre les phases aqueuses et solides qui résultent de plus forte probabilité de collision entre les ions du Cr⁶⁺ et les adsorbants. L'augmentation de capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale peut être due à une plus grande interaction entre les ions métalliques et l'adsorbant. Les grignons d'olives offrent un nombre fini de surface des sites de liaison.

III .2 Isothermes de la biosorption

La biosorption est souvent un processus décrit en termes d'isothermes. Ces dernières représentent la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité adsorbée à une température constante. Les isothermes sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'absorption des métaux sur des adsorbants [29].

Plusieurs isothermes d'adsorption, sont à l'origine utilisées pour l'adsorption de gaz, et ont été facilement adoptées pour corréler les équilibres de biosorption dans le cas des métaux lourds sur les biomasses. Les modèles les plus connus sont ceux de Freundlich, Langmuir, Redlich-Paterson.

Deux modèles d'adsorption sont les plus largement décrits dans la littérature : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Ils permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant (le grignon d'olives) et l'élément adsorbé (le métal).

III.2.1 Isothermes de Langmuir

La représentation linéaire de l'équation de l'isotherme de Langmuir est:

- Equation thermodynamique de Langmuir:

$$q_e = q_{\max} * b * C_e / (1 + b) * C_e \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où q_e est la quantité du métal adsorbé par unité de masse de grignons d'olives à l'équilibre (mol. g^{-1} ou mg. g^{-1}), q_{\max} est la quantité maximale d'adsorption par unité de masse des grignons d'olives (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}), C_e concentration d'équilibre du métal dans la solution (mg. L^{-1}) et b est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'absorption (L.mg^{-1} ou L.mol^{-1}) par la relation (III.2) :

$$b = b_0 e^{(-\Delta H/RT)} \quad (\text{Eq. III.2})$$

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses ci-dessous Fabriano J. et al [30]:

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de grignons d'olives.
- Chacun de ces sites peut adsorber un seul métal; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par les grignons d'olives.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les métaux en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

Al-Anber Z.H., Matouq M.A.D., [31] ont utilisé le modèle de Langmuir afin de comprendre le mécanisme de biosorption du cadmium par les grignons d'olives. Des essais ont été menés sur des grignons préalablement lavés plusieurs fois par de l'eau distillée chaude et par de l'eau froide.

Ensuite, ils ont été séchés à 100°C pendant 24 h. Une solution de cadmium à 100 mg. L^{-1} (pH = 6) a été ajoutée aux 0,05g, 0,1g, 0,2g et 0,3g des grignons d'olives (0,1 mm). Ce mélange a été mis en agitation dans un agitateur thermostaté pendant 24 h avec une vitesse de 100 tours par minute. Les expériences ont été réalisées sur trois isothermes de température 28°C , 35°C et 45°C .

III.2.2 Isothermes de Freundlich

➤ Equation empirique de Freundlich:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n_F}$$

(Eq. III.3)

Où K et $1/n_F$ sont des constantes empiriques indicatives de la capacité de l'adsorption et de l'intensité de biosorption, respectivement.

q_e est la quantité du métal adsorbé par unité de masse de grignons d'olives à l'équilibre (mol. g^{-1} ou mg. g^{-1}), C_e est la concentration d'équilibre du métal dans la solution (mol. L^{-1})

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique (III.4), soit :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n_F * \ln C_e$$

(Eq. III.4)

Cette équation empirique à deux paramètres K_F et $1/n_F$ (coefficients de Freundlich), tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés. D'une manière générale, une adsorption favorable tend à avoir la constante de Freundlich, n_F , entre 1 et 10 Febrianto J et al., [30].

Al-Anber Z.H., Matouq M.A.D., [28] ont appliqué aussi le modèle de Freundlich aux résultats expérimentaux de l'adsorption de cadmium par les grignons d'olives.

Plusieurs modèles cinétiques d'adsorption par les grignons d'olives ont été établis pour décrire la cinétique d'adsorption et l'étape cinétiquement limitant des processus. Ils comprennent les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, la relation d'Adam-Bohart-Thomas etc. [30]

Les deux premiers modèles sont les plus utilisés pour étudier la cinétique de biosorption des métaux lourds.

En fait, la cinétique de la biosorption, exprimée en termes de vitesse de capture des ions, contrôle le temps de contact des adsorbats à l'interface solide/liquide. Elle est l'un des aspects les plus importants de l'opération de définition de l'efficacité d'un processus.

Traditionnellement, le pseudo-premier ordre était le plus utilisé pour décrire la cinétique de biosorption.

Cependant, au cours de ces dernières années, le modèle pseudo-second ordre a été considéré comme étant parmi le plus approprié, en examinant le coefficient de corrélation R^2 (0,99) Blazquez G et al., [26].

III.3 Récupération des métaux lourds

Certains auteurs ont étudié le devenir des grignons d'olives contaminés par les métaux [24]; [31]; [32].

La récupération de ces métaux peut être effectuée par la combustion des grignons d'olives contaminés et par conséquent le métal peut être concentré dans les cendres. Autrement, ces métaux peuvent être régénérés par voie chimique tout en donnant des effluents concentrés en métaux.

Cette dernière voie est la voie la plus envisageable dans la régénération des métaux d'échantillons contaminés. Cette technique consiste à extraire les métaux piégés par le matériau par une solution acide à une concentration définie. Elle a comme but la réutilisation de la biomasse décontaminée dans plusieurs cycles d'adsorption-désorption.

III.4 Conclusion

D'après la littérature les grignons d'olives se comportent comme toute biomasse classique (bois, paille de maïs) quelle que soit l'atmosphère. Plusieurs auteurs ont étudié la capture des métaux par des grignons d'olives prétraités (à l'eau ou à l'hexane) tout en variant plusieurs paramètres tels que le pH, la concentration initiale, la granulométrie etc. En effet, l'augmentation de la taille des particules diminue le pourcentage de biosorption. Cependant, l'augmentation du pH de 4 à 7 favorise la biosorption des métaux. En outre, la capacité d'adsorption augmente avec l'accroissement de la concentration initiale et de la température. Pour comprendre les mécanismes d'adsorption, deux modèles d'isothermes ont été utilisés Langmuir et Freundlich.

Le modèle de Langmuir paraît meilleur que celui de Freundlich pour la biosorption de cadmium par les grignons d'olives. Ainsi, le modèle de second ordre est le plus approprié à décrire la cinétique d'adsorption pour ce métal.

Le devenir des grignons contaminés par les métaux a été la problématique de nombreuses recherches afin de régénérer les métaux adsorbés. Deux méthodes de régénération de ces polluants ont été abordées (chimique et thermique). La voie chimique, la plus utilisée, génère des solutions acides riches en métaux. A titre d'exemple, les grignons d'olives ont montré une affinité de biosorption constante du plomb après dix cycles d'adsorption/désorption. Bien que cette voie de régénération ait été bien étudiée, la voie thermique n'a pas été encore effectuée pour les grignons d'olives.

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène d'interface, le simple contact d'un liquide contenant un soluté avec un adsorbant provoque dans ce liquide une diminution de concentration. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve agitée soit utilisé pour obtenir une purification de certains types d'eaux polluées.

Dans ce contexte, nous allons étudier l'adsorption du cuivre Cu^{2+} sur les noyaux et grignons d'olives. De ce fait, une caractérisation physico-chimique des sous produits naturels d'origine végétale : les grignons et les noyaux d'olives, sera réalisée.

La connaissance de ces caractéristiques est nécessaire pour caractériser notre matériau et pour contribuer à la compréhension de plusieurs phénomènes. Nous présentons quelques-unes de ces caractéristiques les plus importantes.

Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées. Notre étude expérimentale comporte les parties suivantes :

- Les caractérisations physico-chimiques des échantillons.
- L'Etude de la biosorption de Cuivre sur les grignons d'olives.

IV.2 Préparation des noyaux et des grignons d'olives

- **Mode opératoire [33]**

Le matériau est lavé avec de l'eau légèrement acidifiée avec du HCl puis laissé sécher à l'air libre. Une solution aqueuse de H_2SO_4 10% est mélangée en proportion 1:1 avec les noyaux et grignons d'olives pendant 24 heures. Une fois nettoyé et lavé avec de l'eau distillée, on laisse le matériau séché à température ambiante pendant plus de 6 heures, puis à 110°C pendant 24 heures dans une étuve. Ensuite les noyaux et les grignons d'olives sont moulus et tamisés pour obtenir une dimension finale entre 0.5 et 1 mm

IV.2 Caractérisations

IV.2.1 Détermination de la distribution granulométrique

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant les échantillons.

On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu par ce même tamis. On réalise le tamisage pour fractionner l'échantillon

d'après la taille des grains qui le constituent. La figure IV.1 représenté le tamiseur électrique et les tamis.



Les tamis



Tamiseur électrique

Figure IV.1 Tamiseur électrique et les tamis

a) Matériels utilisés

- Un tamiseur électrique.
- Plusieurs tamis des dimensions suivantes : 0,315 ; 0,5 ; 0,63 ; 1 ; 1,6 ; 2mm.
- Un échantillon de masse égale à 100 g (les grignons, les noyaux d'olives).
- Une balance.
- Des assiettes.
- Un pinceau.

b) Mode opératoire

L'essai consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon en utilisant une série de tamis, emboîtés les un sur les autres dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas.

Le matériau étudié (les grignons, noyaux d'olives $m=100\text{g}$) est versé en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique pendant trois heures.

La vibration fait descendre les grains à travers les tamis jusqu'à ce qu'ils soient bloqués par le tamis de la maille correspondante au diamètre du grain.

Le refus du tamis ayant la plus grande maille est pesé. Soit m_1 la masse de ce refus. Le refus du tamis immédiatement inférieur est pesé avec le refus précédent. Soit m_2 la masse du deuxième refus. Cette opération est poursuivie pour tous les tamis pris dans l'ordre des ouvertures décroissantes.

Le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé.

Sans oublier de brosser le tamis avec un pinceau pour ramasser les grains bloqués dans les ouvertures des tamis.

IV.2.1.1. Calcul du coefficient d'uniformité

Il s'agit du rapport entre deux diamètres apparents, définis de telle sorte que la taille de 60%, et respectivement 10%, des particules soit inférieure, d_{60} et d_{10} étant la valeurs lues en abscisse pour les points de la courbe granulométrique correspondant à des ordonnées de 60% et 10% (Eq IV.1):

$$\text{CU} = d_{60}/d_{10}$$

(Eq IV.1)

Ce coefficient constitue un indice d'uniformité de la courbe granulométrique ou d'irrégularité de la distribution de la taille des particules. L'uniformité d'une courbe est alors généralement déterminée par rapport à la référence suivante :

$\text{CU} < 2 \quad \Rightarrow$ la granulométrie est dite uniforme.

$\text{CU} \geq 2 \quad \Rightarrow$ la granulométrie est dite varié.

Il s'agit d'un indice très sélectif. La courbe granulométrique d'un sol uniforme est en effet très pentue entre les ordonnées de 10 et 60%.

CU : coefficient d'uniformité

d_{60} : diamètre de 60% de l'échantillon

d_{10} : diamètre de 10% de l'échantillon

De la courbe $T\% = f(d)$.

IV.2.1.2. Calcul du diamètre moyen d_{moy}

Pour calculer le diamètre moyen d_{moy} , on utilise la méthode graphique (figure V.2, V.3). Le diamètre moyen représente 50% des noyaux d'olives et est représenté par le point d'intersection des deux courbes $T\% = f(d)$ et $A_i = f(d)$,

IV.2.2 Détermination du pH

La détermination du pouvoir biosorbant est obtenue en mettant des solutions aqueuses en contact avec le matériau à un pH fixe ; d'où la nécessité de quantifier l'apport en acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

➤ **Mode opératoire**

Dans un litre d'eau distillée, on introduit 1g de l'échantillon de façon à le mouiller totalement. Le mélange est laissé au repos pendant 24 heures, puis on mesure son pH à l'aide d'un pH mètre à la température ambiante.

IV.2.3 Détermination de la teneur en humidité

En pratique, tous les solides par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se chargent d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le corps de la substance, se font piéger dans la structure, même à la surface du corps. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètres.

➤ **Mode opératoire**

Dans un creuset on pèse 5 g de l'échantillon. Ensuite on le met dans une étuve à 105°C pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le repese. La formule suivante (Eq IV.2) permet de calculer le taux d'humidité relatif de l'échantillon

$$\text{H}\% = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{Eq IV.2})$$

P₁: Le poids du creuset remplis avant séchage en (g).

P₂: Le poids du creuset remplis après séchage en (g).

IV. 2.4 Détermination de la teneur en cendre

Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ.

➤ **Mode opératoire**

Un échantillon de 1g de notre matière (grignons d'olives / noyaux d'olives) est séché à l'étuve pendant 12 heures puis placé dans un creuset de porcelaine [34]. Ce creuset est introduit dans le four. On le chauffe pendant une heure jusqu'à 1000°C. Une fois que la

carbonisation est terminée, on laisse refroidir le four et on pèse le creuset. Le taux de la cendre est calculé par la formule suivante (Eq IV.3):

$$\% \text{cendre} = \frac{P1 - P0}{P1} \times 100 \quad (\text{Eq IV.3})$$

P_0 : Le poids du creuset remplis avant carbonisation en (g).

P_1 : Le poids du creuset remplis après carbonisation en (g).

IV.2.5 mesure la porosité

La porosité est une des propriétés essentielles des adsorbants. Elle est due à la présence de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions dans la structure des solides. La porosité influence la diffusion des molécules à l'intérieur du solide.

➤ Mode opératoire [34]

Dans une éprouvette de 10ml, on met un volume du solide de masse M_1 , on ajoute du méthanol M_2 jusqu'à atteindre le volume de 2ml dans l'éprouvette. La porosité (ε) est déterminée par la formule suivante (Eq IV.4):

$$\varepsilon = \frac{V1}{V2} = \frac{[(\frac{M2 - M1}{\rho_{\text{méth}}}) - V2]}{Vt} \quad (\text{Eq IV.4})$$

Où :

M_1 : la masse de l'éprouvette rempli de solide (g).

M_2 : la masse de l'éprouvette rempli de solide et de méthanol (g).

V_2 : volume du méthanol absorbé par le solide.

V_t : volume total dans l'éprouvette.

$\rho_{\text{méth}}$: densité du méthanol.

IV.3 Etude de la biosorption du cuivre sur les grignons d'olives

IV.3.1 Produits et appareillage

IV.3.1.1 Produits

- Nitrate de Cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Marque PANREAC QUIMICA).
- L'eau distillée
- Les grignons d'olive

- Les noyaux d'olive
- Acide sulfurique H₂SO₄ (10%)

IV.3.1.2 Appareillage

- Balance analytique de marque (KERN ALS 220-4N).
- Erlen mayer en pp (polypropylène) (utiliser comme réacteur).
- pH mètre (HANNA PH 211).
- Secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type: 850).
- Spectrophotomètre Absorption Atomique (PYE UNICAM SP9).
- Etuve (WST 5020).
- Agitateur magnétique
- Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).

IV. 3.2 Méthode de dosage

La méthode de dosage que nous avons utilisé est la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. Cette technique analytique est basée sur une mesure pratiquée sur des éléments à l'état d'atomes libre grâce à une température élevée. L'élément est dosé en mesurant l'intensité des raies émises. Le choix de cette méthode, nous a été dicté pour sa précision et la disponibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme PYE UNICAM SP9 au niveau du laboratoire CRND. Le spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme est équipé d'une lampe à cathode creuse de cuivre, d'un ensemble nébuliseur brûleur air-acétylène et d'un enregistreur. Les lectures sont effectuées à la longueur d'onde 217,9 nm et courant du lombe = 3 mA. (Figure IV.2)



Figure IV.2 : spectrophotomètre d'absorption atomique

IV.3.3 Préparation de la solution métallique

Pour préparer la solution mère contaminée de cuivre, on pèse 3.8 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qu'on dissout dans un volume d'eau distillée afin d'obtenir une concentration $C_0 = 1\text{g/l}$ [35]. A partir de cette solution mère, on prépare les solutions filles à des concentrations respectives de : 5mg/l, 10mg/l, 20 mg/l, 30mg/l, 40 mg/l, en métal.

Une fois toutes les solutions: mère et filles sont préparées, elles sont analysées par spectrophotomètre absorption atomique.

Par la suite, nous avons établi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution, (fig V.4 Voir annexe 2) les résultats représenté dans le tableau V.8 (annexe 2).

IV.3.4 Etude des phénomènes de la biosorption

IV.3.4.1 Effet de la concentration initiale du cuivre sur la sorption par les grignons d'olives

Pour la détermination du temps de contact, dans le réacteur on introduit un volume de 1L de la solution synthétique de Cu^{2+} de concentrations successives et respectives de: 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 30mg/l, 40mg/l, 50mg/l, 60mg/l, 70mg/l, 80mg/l, 90mg/l, 100mg/l à un pH de 5,5.

Ensuite, on ajoute une masse de la biomasse (les grignons d'olives) de 1g.

La température est maintenue constante à 25°C et le mélange est agité à 300 tr/min.

Des prélèvements sont effectués après 180min, puis filtrés sur du papier filtre et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

IV.3.4.2 Détermination la cinétique de la biosorption (temps de contact)

➤ **Protocole expérimental [36]**

Pour la détermination du temps de contact, dans le réacteur on introduit un volume de 1L de la solution synthétique de Cu^{2+} de concentrations successives et respectives de: 5 mg/l, 20 mg/l, 40 mg/l à un pH de 5,5.

Ensuite, on ajoute des masses successives de la biomasse (les grignons d'olives) de 0.5g, 1g et 1.5g. La température est maintenue constante à 25°C et le mélange est agité à 200 tr/min.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps de: 10min, 20min, 30min, 60 min, 90min, 120min, 150 min, 180min, puis filtrés sur du papier filtre et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

IV.3.4.3 Détermination d'isothermes de la biosorption

➤ **Protocole expérimental**

Dans le même dispositif expérimental, on introduit une solution de 1l à concentration de 40mg/l du cuivre; puis, on ajoute 0.1g, 0.25g, 0.5g, 0.75g, 1g, 1.25g, 1.5g, 2g de l'adsorbant. Le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min et maintenu à une température de 25°C. Lorsque l'équilibre est atteint, on effectue des prélèvements après 180 min et filtrés puis, analysés.

➤ **Calcul de la quantité adsorbée "méthode du reste"**

La méthode du reste est souvent appliquée pour déterminer et calculer les quantités adsorbées sur les surfaces des solides. Si une masse m exprimée en grammes du solide est en contact avec un volume V (cm^3) d'une solution de concentration initial C_i et si C' est la concentration en équilibre, la capacité d'adsorption du solide exprimée en (mg/g) est donnée par la relation suivante (Eq IV.5)

$$Q = X/m = (C_i - C_e) V / m$$

(Eq IV.5)

IV.4 Analyse par microscopie électronique à balayage des grignons d'olives (MEB)

Dans le but d'une meilleure compréhension des phénomènes de sorption et afin d'observer le comportement de grignon vis –à-vis le métal. Les échantillons ont été prélevé avec précaution et ils ont été prise au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM 60-63 LV (Fig IV.3), sous une tension électrique de 10 kV. Chacun des échantillons des deux types de membranes a été alors fixé sur un support au moyen d'un film de carbone puis métallisé avec de l'or pendant 4 fois 20 s dans un pulvérisateur atomique cathodique. Cette étude permet d'observer l'état de la biomasse avant et après sorption.



Figure IV.3 : microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM
60-63 LV

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Préparation des noyaux et des grignons d'olives

La préparation des noyaux d'olives et des grignons d'olives selon le mode opératoire représentera dans le paragraphe IV.1 à donné un matériau sec, d'une couleur marron clair homogène pour les grignons d'olives et marron foncé pour les noyaux d'olives (figure V.1)



Les grignons d'olives

Les noyaux d'olives

Figure V.1 : les noyaux d'olives et les grignons d'olives

V.2 Caractérisation

V.2.1 Détermination de la distribution granulométrique

- Grignons d'olives

Les résultats du tamisage sont regroupés dans le tableau V.1 (annexe 2) et illustrés sur la figure V.2 qui donne la distribution granulométrique des grignons d'olive avec la masse totale de l'échantillon : $m_t = 100g$

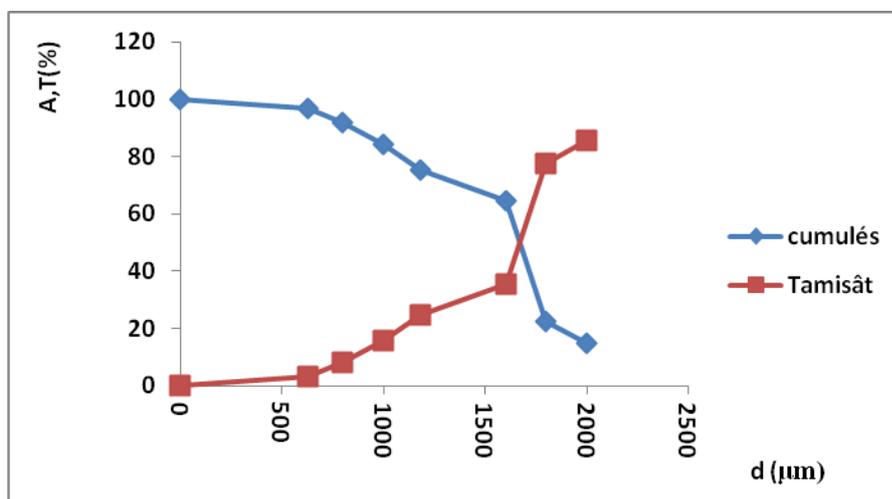


Figure V.2 : Distribution granulométrique des grignons d'olives

- **Noyaux d'olives**

Les résultats du tamisage sont regroupés dans le tableau V.2 (annexe 2) et illustrés par la figure (V.3) qui donne la distribution granulométrique des noyaux d'olives.

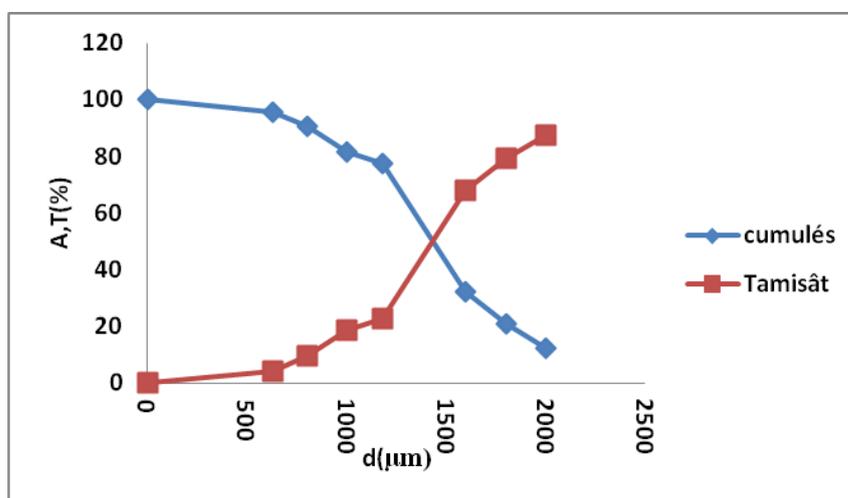


Figure V.3 : Distribution granulométrique des noyaux d'olives

V.2.1.1. Calcul du coefficient d'uniformité

Les résultats sont obtenus en utilisant le protocole déjà décrit dans le paragraphe IV.2.1.1 pour les deux échantillons. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.3

V.2.1.2. Calcul du diamètre moyen d_{moy}

Le même protocole que celui du paragraphe IV.2.1.2 qui a été utilisé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.3 de ci-dessous pour les deux biomasses.

Tableau V.3 : Résultats du CU et d_{moy} pour les deux adsorbants.

biomasse	d_{60} µm	d_{10} µm	CU	d_{moy} µm
Noyaux d'olives	1700	392	4.03	1650
Grignons d'olives	1350	370	3.64	1400

V.2.2 Détermination du pH

Les résultats sont représentés dans le tableau V.4 en utilisant le protocole du paragraphe V.2.2 pour le calcul.

Tableau V.4 : Valeurs de pH pour différents solutions

Biomasse	Masse (g)	pH de l'eau distillée	pH de la solution
Noyaux d'olive	1g	6.48	4.12
Grignons d'olive	1g	6.48	4.6

V.2.3 Détermination de la teneur en humidité

Nous avons calculé la teneur en humidité en utilisant l'équation IV.2. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Teneur d'humidité pour les deux biomasses

Adsorbant	P ₁ (g)	P ₂ (g)	H%
Noyaux d'olives	28.40	27.91	1.755
Grignons d'olives	29.01	28.29	2.481

V.2.4 Détermination de la teneur en cendre

D'après le protocole de la partie IV.2.4, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Teneur de la cendre pour les deux biomasses

biomasse	P ₀ (g)	P ₁ (g)	H%
Noyaux d'olives	26.461	25.46	3.77%
Grignons d'olives	25.236	24.198	4.11%

V.2.5 Détermination de la porosité

Le calcul de la porosité a été déterminé selon l'équation IV.4. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Porosité des deux biomasses

Biomasses	M ₁ (g)	M ₂ (g)	V ₂ (ml)	V _t (ml)	$\rho_{\text{méth}}$ (g/cm ³)	ε
Noyaux d'olives	44.847	45.976	0.22	2	0.79	0.49
Grignons d'olives	45.847	46.976	0.24	2	0.79	0.59

V.3 Sorption du cuivre sur les grignons d'olives

V.3.1 Effet de la concentration initiale du cuivre sur la sorption par les grignons d'olives

Afin de voir l'effet de la concentration initiale du métal sur la sorption du cuivre par les grignons d'olives. Différentes concentrations en cuivre allant de 1mg/l jusqu'à 90mg/l ont été prises. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.9 (annexe2) et illustrés sur les figures V.5.

Nous remarquons que la meilleure sorption du cuivre est obtenue quand la concentration initiale en cuivre est de 40mg/l.

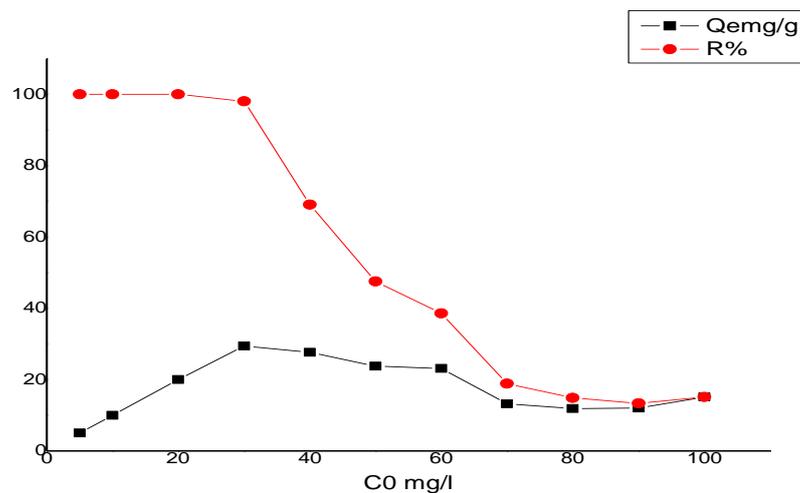


Figure V.5 : Effet de la concentration initiale du cuivre sur la sorption par 1g de la Biomasse.

V.3.2 Détermination de la cinétique de la biosorption

Les résultats sont présentés dans les tableaux V.10, V.11 et V.12 (annexe 2) et illustrés sur les figures V.6, V.7, V.8.

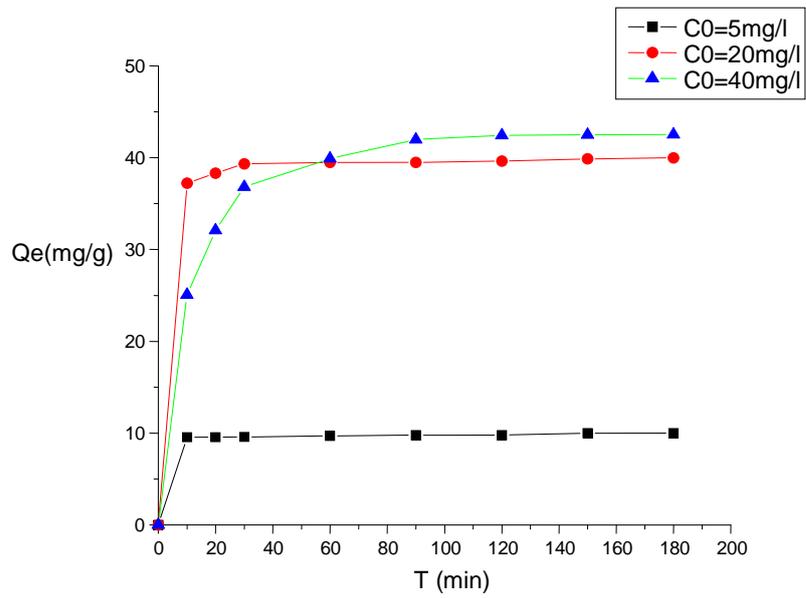


Figure V.6 : Variation de la concentration d'équilibre des ions de Cuivre en fonction du temps pour 0.5g de la biomasse.

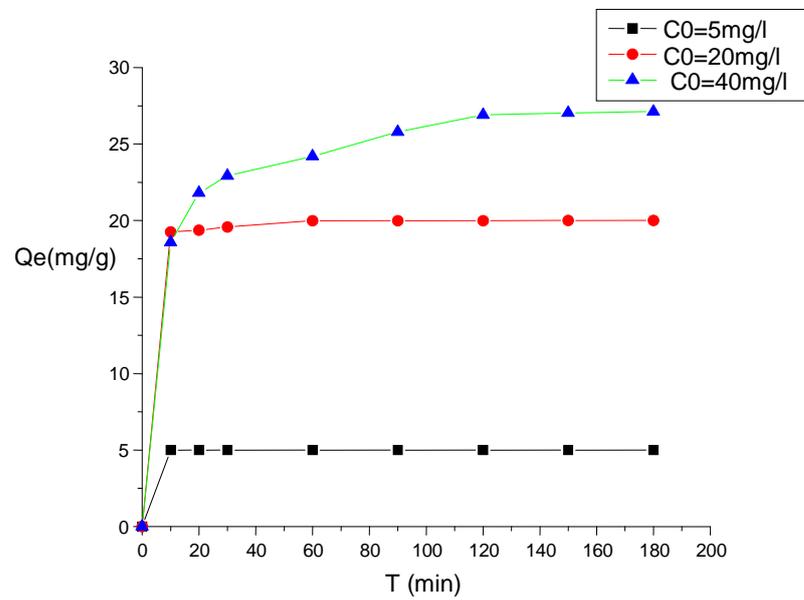


Figure V.7 : Variation de la concentration d'équilibre des ions de Cuivre en fonction du temps pour 1g de la biomasse.

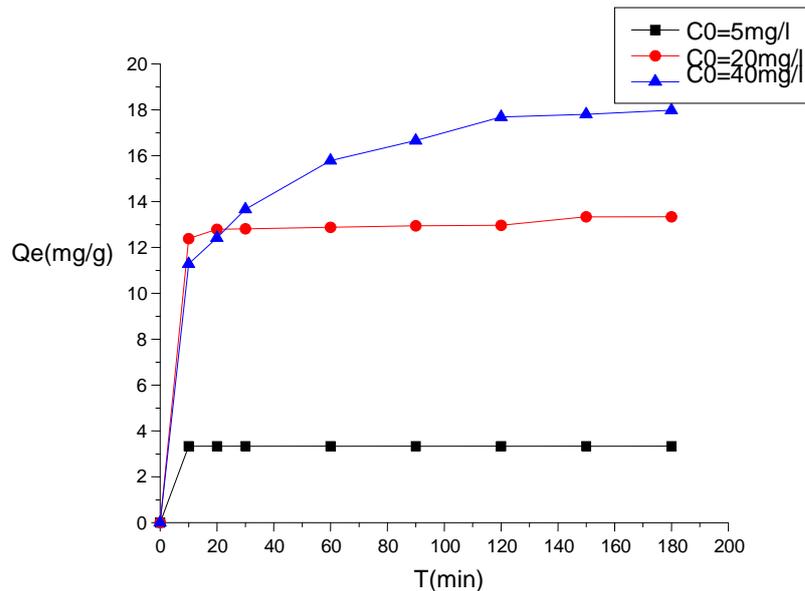


Figure V.8: Variation de la concentration d'équilibre des ions de Cuivre en fonction du temps pour 1.5g de la biomasse.

❖ Discussion des résultats obtenus

Le processus de biosorption du cuivre en fonction du temps s'effectue en deux étapes pour les trois figures. Une première étape qui se caractérise par une rapide sorption du cuivre, suivie par une phase plus lente jusqu'à l'atteinte du pseudo-équilibre. L'étape rapide est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur les grignons d'olives et avec la progression d'occupation et la saturation de ces sites, la sorption devient moins efficace.

Il est intéressant de signaler qu'à partir de temps d'équilibre pour les trois concentrations et les différentes masses, la quantité du métal retenue par la biomasse est approximativement constante. En effet, l'équilibre est atteint au bout de :

- **Pour la quantité de la biomasse = 0.5g.**
 - ✓ 10 min pour la concentration initiale de 5 mg/l.
 - ✓ 60 min pour la concentration de 20 mg/l.
 - ✓ 120 min pour la concentration de 40 mg/l.
- **Pour la quantité de la biomasse = 1g.**
 - ✓ 10 min pour la concentration initiale = 5mg/l
 - ✓ 30 min pour la concentration initiales 20 mg/l
 - ✓ et 150 min pour C₀= 40 mg/l

- **Pour la quantité de la biomasse = 1.5g**
- ✓ 10 min pour la concentration initiale de 5 mg/l.
- ✓ 10 et 120 min respectivement pour $C_0=20$ mg/l, $C_0=40$ mg/l.

A partir des résultats précédents, on peut calculer le rendement d'adsorption R_{ads} (%) (eqt V.1).

$$\text{Rads (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{éqt V.1})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale d'ion du cuivre en (mg/l).

C_e : concentration d'ion du cuivre à l'équilibre dans la solution en (mg/l).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant V.13 (annexe 2):

Au vu des résultats, on remarque que le rendement maximal de la biosorption atteint 100% pour une concentration initiale de 5 mg/l en cuivre.

V.3.3 Modélisation de la cinétique de la biosorption

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Nous avons utilisé dans cette étude les lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre. Nous avons représenté les résultats sur des figures allant de V.9 jusqu'à V.14 respectivement pour 0.5g, 1g et 1.5g d'adsorbant.

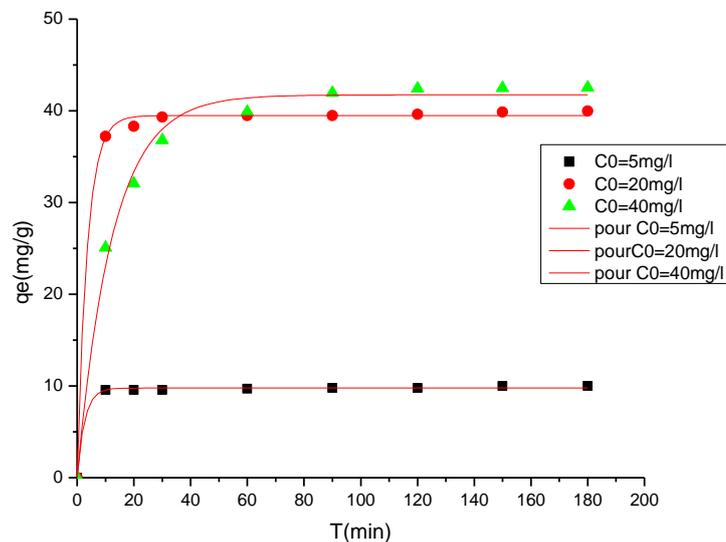


Figure V.9 : Application du modèle du pseudo-premier ordre de 0.5g de biomasse pour les ions du cuivre

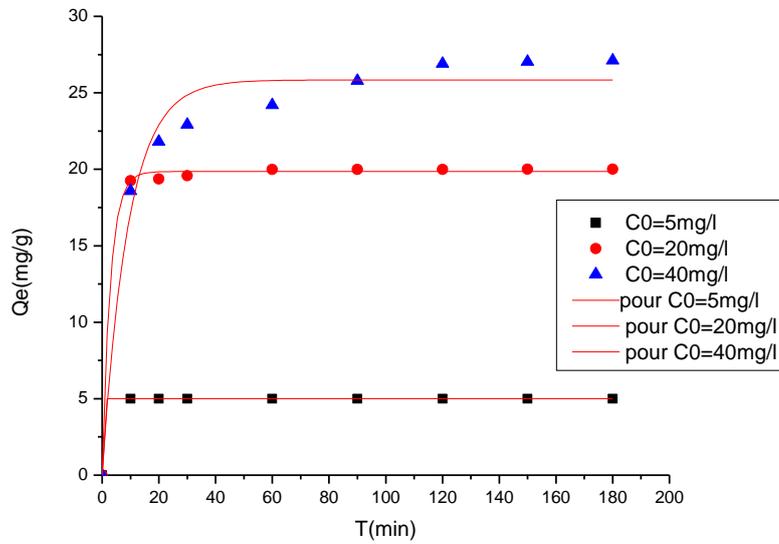


Figure V.10 : Application du modèle du pseudo-premier ordre de 1 g de biomasse pour les ions du cuivre

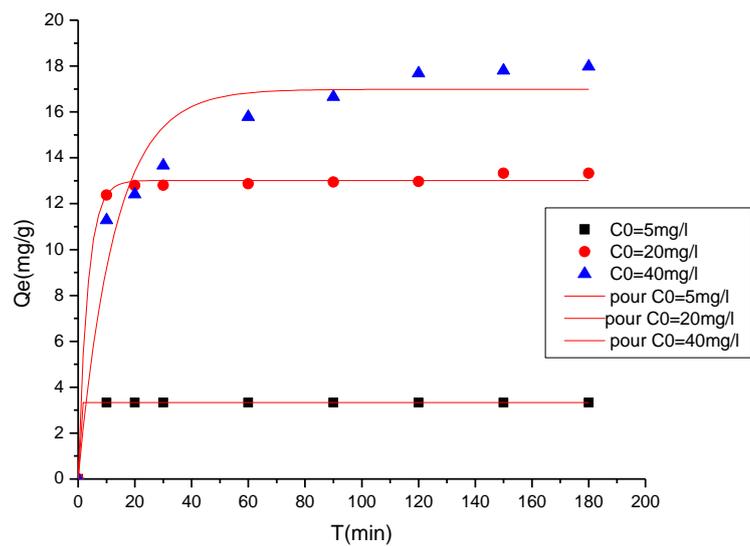


Figure V.11 : Application du modèle du pseudo-premier ordre de 1.5g de biomasse pour les ions du cuivre

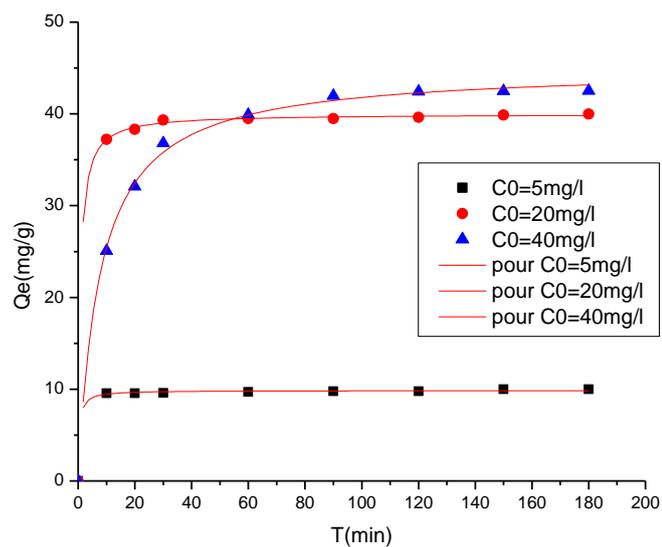


Figure V.12: Application du modèle du pseudo-deuxième ordre de 0.5g de biomasse pour les ions du cuivre

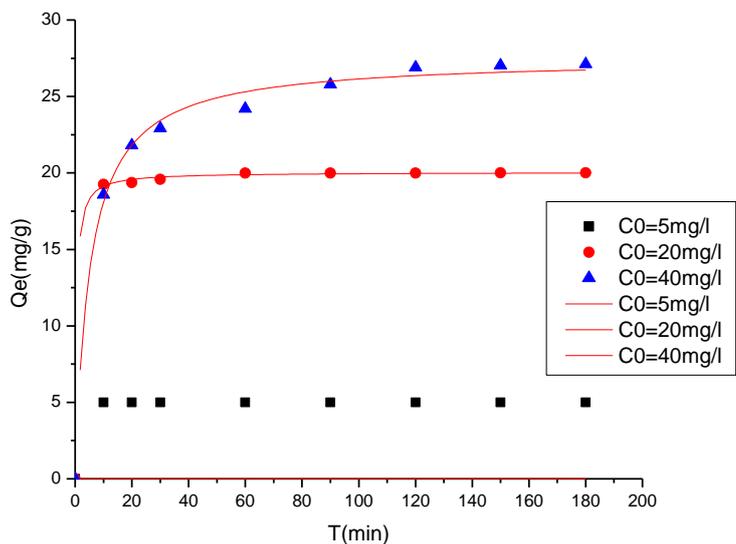


Figure V.13 : Application du modèle du pseudo-deuxième ordre de 1g de biomasse pour les ions du cuivre

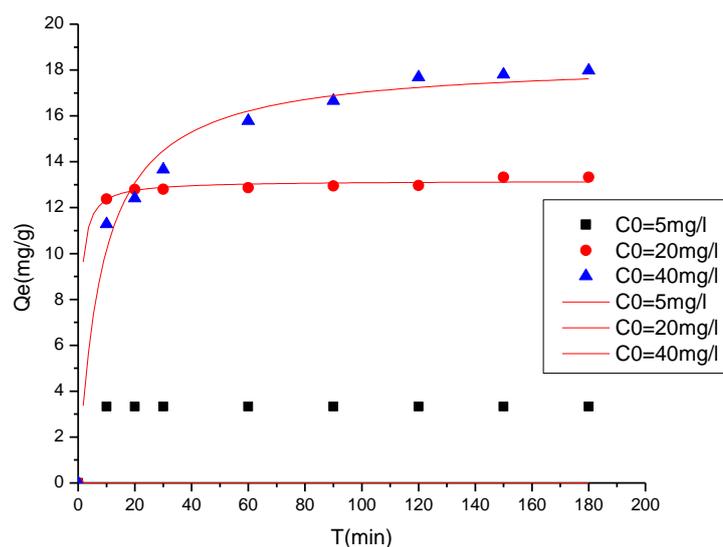


Figure V.14 : Application du modèle du pseudo-deuxième ordre de 1.5g de biomasse pour les ions du cuivre.

Le tableau V.14 représente les constantes cinétiques d'adsorption du cuivre pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Tableau V.14 : constantes cinétiques d'adsorption du cuivre pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Concentration de cuivre	Modèle du pseudo-premier ordre					
	Quantité de biomasse 0.5g		Quantité de biomasse 1g		Quantité de biomasse 1.5g	
	K1 (min ⁻¹)	R ²	K1 (min ⁻¹)	R ²	K1 (min ⁻¹)	R ²
5mg/l	0.378	0.997	3.60	1	3.850	1
20mg/l	0.28	0.998	0.348	0.998	0.299	0.997
40mg/l	0.080	0.991	0.108	0.93	0.77	0.949

Concentration de cuivre	Modèle du pseudo-deuxième ordre					
	Quantité de biomasse 0.5g		Quantité de biomasse 1g		Quantité de biomasse 1.5g	
	K2 (min ⁻¹)	R ²	K2 (min ⁻¹)	R ²	K2 (min ⁻¹)	R ²
5mg/l	0.235	0.447	ND	0	ND	0
20mg/l	0.033	0.957	0.103	0.83	0.027	0.717
40mg/l	0.0028	0.991	0.0069	0.956	0.0066	0.925

➤ Discussion

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques de sorption relatives aux trois concentrations de cuivre pour les trois quantités de biomasse individuellement sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-première ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,94.

Par ailleurs, les valeurs de constantes de vitesse K1 sont élevées.

D'après les essais effectués, nous avons remarqué que les meilleurs résultats sont obtenus avec une concentration initiale en cuivre $C_0=40\text{mg/l}$ et une biomasse de 1g pour cela ces deux résultats sont utilisés pour la suite du travail.

V.4 Détermination des isothermes de sorption

La variation de la capacité de la sorption des ions Cu^{2+} sur les grignons d'olives est représentée sur la figure V.15.

La figure V.15 représente l'isotherme d'adsorption $Q_e = f(C_e)$

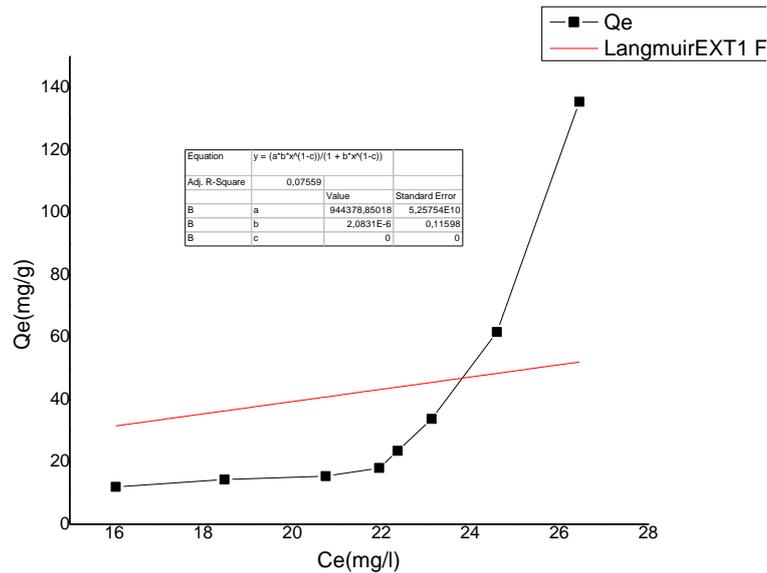


Figure V.15: Isotherme de sorption du cuivre sur les grignons d'olive

Discussion

Cette représentation graphique montre que l'allure de ces isothermes s'approche beaucoup plus du type S selon la classification de Giles et al, indiquant une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

V.4.1. Isothermes de Langmuir

La représentation linéaire de l'équation de l'isotherme de Langmuir est:

➤ **Equation thermodynamique de Langmuir (eqt V.2) :**

$$q_e = q_{\max} * b * C_e / (1 + b) * C_e \quad (\text{eqt V.2})$$

La figure V.16 présente la forme linéaire des isothermes de Langmuir (C_e/q_e) en fonction de C_e , à température ambiante. Les valeurs obtenues de q et de K_L sont reportés dans le tableau V.15.

Tableau V.15 : Paramètres de Langmuir (q_{\max} et K_L) et les coefficients de régression (R^2)

Température	K_L ($l \cdot g^{-1}$)	q_{\max} ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
25°C	0,07	2.083	0,207

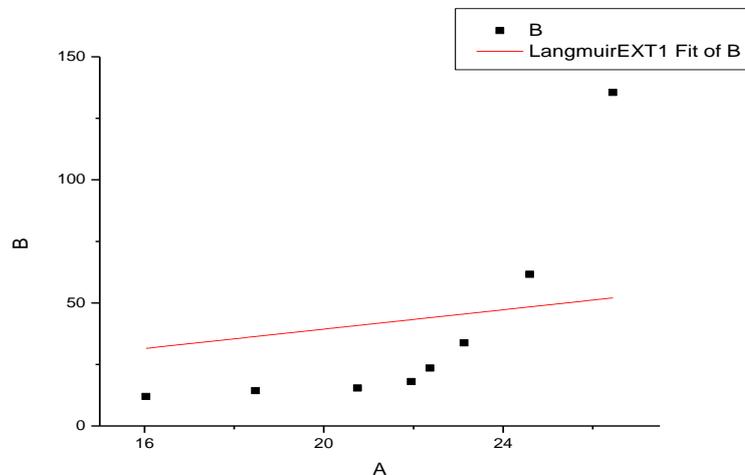


Figure V.16 Isothermes linéarisés de Langmuir de l'adsorption du cuivre par les grignons d'olives.

Les résultats expérimentaux montrent une mauvaise concordance avec le modèle de Langmuir. Le coefficient R^2 est éloigné de 1.

V.4.2. Isothermes de Freundlich

➤ Equation empirique de Freundlich (eqt V.3):

$$q_e = K_F * C_e^{1/n_F} \quad (\text{eqt V.3})$$

Où K et $1/n_F$ sont des constantes empiriques indicatives de la capacité de l'adsorption et de l'intensité de biosorption, respectivement.

q_e : la quantité du métal adsorbé par unité de masse de grignons d'olives à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$).

C_e est la concentration d'équilibre du métal dans la solution (mg/l).

La figure V.17 représente la forme linéaire des isothermes de Freundlich (C_e/q_e) en fonction de C_e , à température ambiante. Les valeurs obtenues de $1/n_F$ et de K_F sont reportées dans le tableau V.16

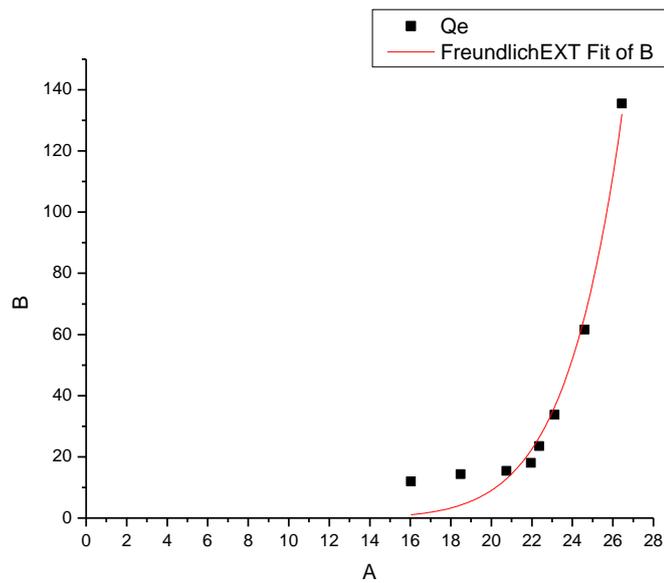


Figure V.17 : Isothermes linéarisés de Freundlich de la sorption du cuivre par les grignons d'olives.

Tableau V.16 : Paramètres de Freundlich (q_{\max} et K_F) et les coefficients de régression (R^2)

Température	K_F ($l \cdot g^{-1}$)	$1/n_F$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$)	R^2
25°C	2.906	9.60	0.972

D'après les résultats du tableau V.15, les grignons d'olives ont une bonne affinité d'adsorption du cuivre.

D'autre part, les valeurs des coefficients de régression obtenus à partir du modèle de Freundlich sont meilleures que celles de Langmuir .dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes.

- ❖ La figure V.18 représente l'histogramme du rendement pour les différentes masse et concentrations.

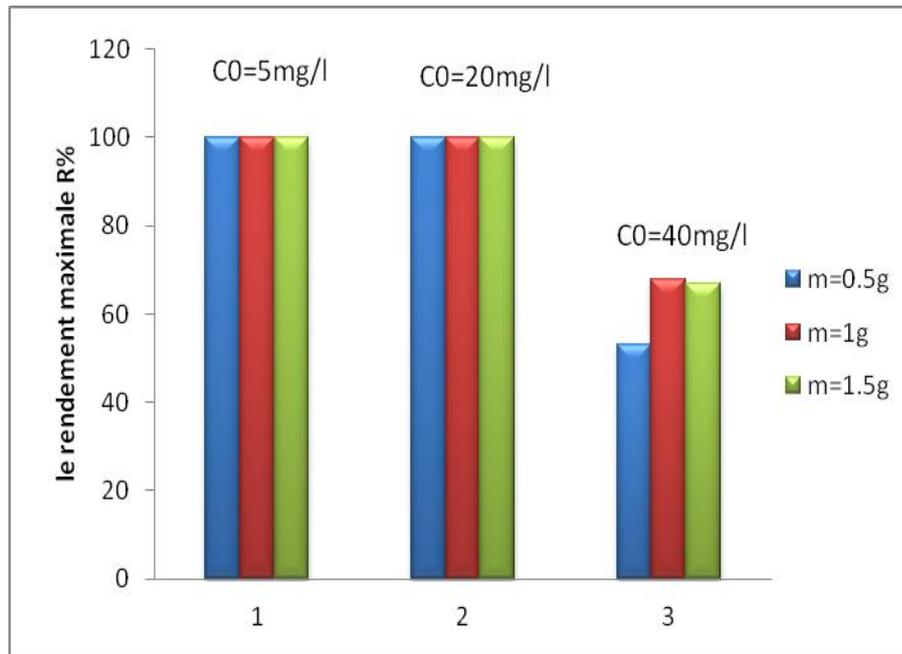


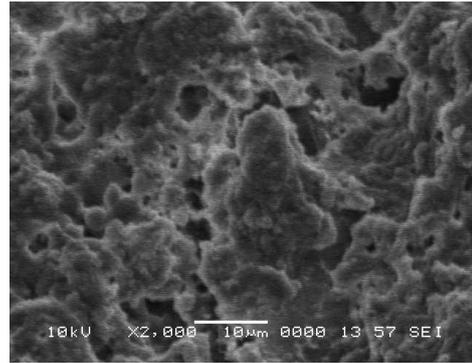
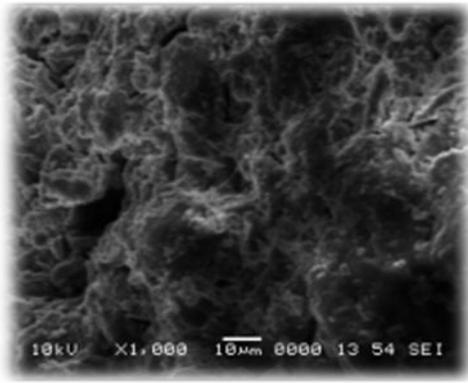
Figure V.18 : Histogramme du rendement de biosorption des différentes concentrations du cuivre sur les différentes masses du grignon d'olives

Résultats et discussions

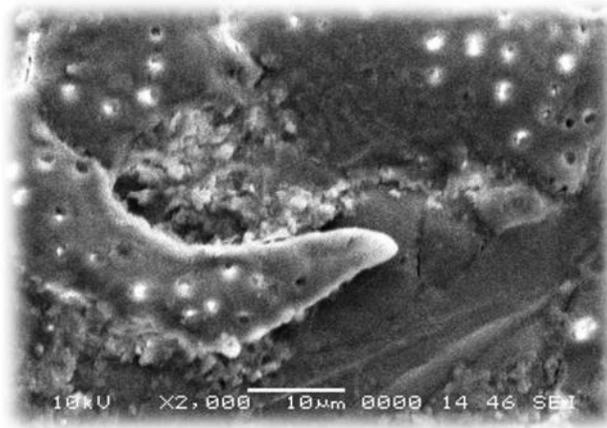
L'histogramme montre que les rendements d'adsorption augmentent à chaque fois qu'on minimise la concentration initiale. Le rendement atteint 100% pour les deux concentrations initial 5mg/l, 20mg/l pour les trois différentes masses, par ailleurs le rendement = 67.8% pour 1g de la biomasse.

V.5 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les photos illustrées sur la figure V.19 sont prises au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) des grignons d'olives avant et après la biosorption.



(a)Avants la biosorption des ions du cuivre (b) Après la biosorption des ions du cuivre 40mg/l



© Après la biosorption des ions du cuivre 5mg/l

Figure V.19 : Structure du grignon d'olive observé au microscope électronique à balayage (MEB) avant et après la biosorption.

Le mécanisme de sorption du cuivre sur les grignons s'explique selon certains auteurs [36] par le fait qu'ils sont constitués de nombreux groupes polyvalents fixes fonctionnels anioniques et cationiques (tels que des groupes carboxyliques, hydroxyle et méthoxy). Cette composition particulière permet aux déchets solides d'olives de capter les ions métalliques dans des solutions par différents mécanismes: la complexation, la chélation, l'adsorption physique, l'échange d'ions et l'interaction électrostatique. Ces auteurs ont constaté que la capacité de biosorption du cuivre par les grignons d'olives lavés par l'eau distillée augmente avec l'augmentation de pH de 4 à 5. L'effet du pH sur cette dernière biomasse peut être attribué non seulement à la compétition entre les cations Cu^{2+} et H_3O^+ pour les sites actifs dans le mécanisme d'échange d'ions mais surtout aux propriétés de

complexation des formes dissociées de groupes hydroxyles et carboxyliques issus des grignons d'olives.

V.6 Conclusion

L'étude des caractéristiques des noyaux et grignons d'olives nous a permis de faire les constatations suivantes : d'après l'analyse granulométrique, l'échantillon présente une distribution granulométrique variable de l'ordre du micromètre avec un diamètre moyen de particules de 1400 μm pour les noyaux et 1650 μm pour les grignons et un coefficient d'uniformité égale à 3.64, 4.03 respectivement pour les noyaux et grignons d'olives.

Le pH est acide, il est égal à 4.12 pour noyaux et 4.6 pour les grignons, la teneur en humidité n'est pas très importante, elle est égale à 1.755 % pour noyaux et 2.481% pour grignons. La teneur en cendre est égale 3.77% pour les noyaux et 4.03% pour l'autre matériau.

La porosité apparente elle est important pour les deux adsorbants ,0.49 pour noyaux et 0.59 pour le deuxième adsorbant et les résultats expérimentaux ont montré que les grignons d'olives ont une affinité d'adsorption pour le cuivre. La cinétique de biosorption de ces métaux suit le modèle de pseudo première ordre.

Des mécanismes de physisorption contrôlent la biosorption du cuivre. Pour aboutir à une meilleure compréhension du mécanisme de biosorption, des modèles de calcul d'adsorption de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués aux données expérimentales. Les isothermes d'adsorption du cuivre sont plus correctement décrites par le modèle de Freundlich que par celui de Langmuir.

Les grignons d'olives ont une capacité acceptable à dépolluer des effluents industriels riches en cuivre en comparaison avec d'autres biomasses.

Pour améliorer les performances de biosorption des grignons d'olives, des prétraitements chimiques ou thermiques ou un broyage supplémentaire de la matrice solide peuvent être envisagés. Nous suggérons, également, l'utilisation de plusieurs lits des grignons d'olives afin d'augmenter le pourcentage d'adsorption de ces métaux.

CONCLUSION GENERALE

L'étude réalisée dans ce travail concerne de préparation d'un matériau adsorbant d'origine végétale dur ou biomasse, les grignons et noyaux d'olives, puis de l'utiliser pour l'adsorption du cuivre contenu dans les effluents issus des ateliers de traitement de surface (bains de décapage, de dégraissage, de traitement et de rinçage).

De ce fait, la partie expérimentale a englobé trois parties. Dans un premier temps, ont été présentées, quelques caractéristiques physico-chimiques des grignons et noyaux d'olives utilisés pour cette étude, il en ressort que :

- Le diamètre moyen des noyaux utilisés est de 1400 μm , 1650 μm pour les grignons ;
- Le pH est acide et égale à 4.12 pour les noyaux et 4.6 pour l'autre ;
- La teneur en humidité égale à 1.868 % ;
- La teneur en cendre est 3.77% pour les noyaux, 4.11% pour les grignons ;
- La porosité est de 0.49 pour les noyaux, 0.59 pour les grignons. Elle est importante pour les deux adsorbants.

Nous avons ensuite étudié l'adsorption du cuivre sur les grignons d'olives naturels pour pouvoir comparer les résultats, différentes masses d'adsorbant et différentes concentrations initiales d'adsorbats ont été choisies.

Les essais d'adsorption du cuivre sur les grignons d'olives naturels ont été effectués en mode statique et nous ont permis de constater que l'adsorption est représentée par une isotherme de type S, cette isotherme montre des capacités d'adsorptions assez importantes. Le temps de contact varis avec la concentration initiale de la solution en métal. Ce dernier est d'autant plus long que la concentration est forte.

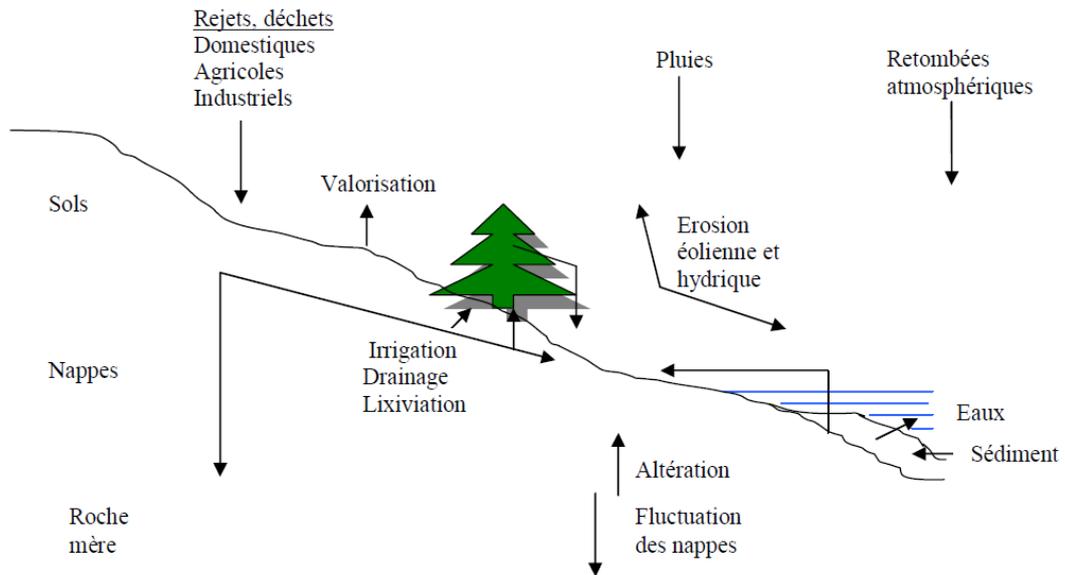
Les rendements d'adsorption des grignons d'olives atteignent 100 % pour une concentration de 5mg/l et 20mg/l pour les trois masses d'adsorbat.

Ceux, obtenus avec une concentration initiale en Cuivre de 40mg/l, dépassent 50 %, avec les trois différentes masses d'adsorbats.

La détermination du temps d'équilibre d'adsorption du cuivre sur les grignons d'olives naturels, a été effectuée pour différentes concentrations en cuivre: 5mg/l, 20 mg/l, 40 mg/l avec 0.5g d'adsorbant, avec 1g, et 1.5g. Les temps d'équilibres correspondants sont respectivement : 10 min, 60 min, 120 min, 10 min 20min, 150min, entre 0et 10min, 120min, 120min. Par comparaison avec les temps d'équilibre d'adsorption du cuivre sur les grignons naturels, on remarque qu'il n'y a pratiquement pas de changement.

Cette technique alternative est envisagée pour remplacer les techniques conventionnelles dans le domaine de traitement des eaux industrielle et notamment au niveau de l'étape de prétraitement des affluent contenant des espèces métallique, tel que les bains des traitements surface ateliers.

ANNEXE 1



Cycle globale des métaux lourds

ANNEXE 2

Tableau V.1. Résultats du tamisage de fraction de grignon d'olive

Ouverture de tamis (μm)	Refus par tamis ai (g)	Refus cumulé Ai (g)	Refus cumulé Ai %	Tamisât T %
2000	14.654	14.654	14.654	85.346
1800	7.631	22.285	22.285	77.715
1600	42.38	64.665	64.665	35.335
1180	10.784	75.449	75.449	24.551

1000	8.625	84.074	84.074	15.926
800	7.636	91.71	91.71	8.29
630	5.19	96.9	96.9	3.1
0	3.09	99.99	99.99	0.01

Tableau V.2. Résultats du tamisage de fraction de noyaux d'olive

Ouverture de tamis (µm)	Refus par tamis ai (g)	Refus cumulé Ai (g)	Refus cumulé Ai %	Tamisât T %
2000	12.364	12.364	12.364	87.636
1800	8.332	20.696	20.696	79.304
1600	11.366	32.062	32.062	67.938
1180	45.329	77.391	77.391	22.609
1000	4.180	81.571	81.571	18.429
800	8.921	90.492	90.492	9.508
630	5.327	95.819	95.819	4.181
0	4.114	99.933	99.933	0.067

Tableau V.8 : Résultats l'absorbance en fonction de la concentration de la solution

C ₀	0	10	20	30	40
Abs (nm)	0	0.063	0.114	0.168	0.219

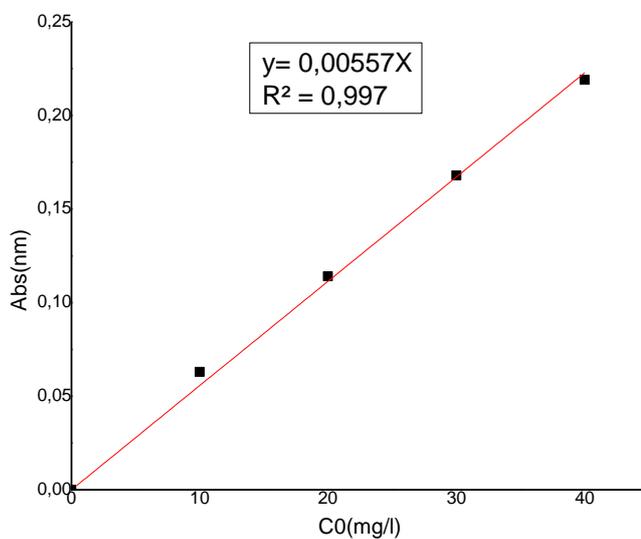


Figure (V.4) Courbes d'étalonnage du Cuivre

Tableau V.9 : Effet de la concentration initiale du cuivre sur la sorption par 1g de biomasse

C_0 (mg/l)	C_{rest}	Q_e	R%
5	0	5	100
10	0	10	100
20	0	20	100
30	0,589	29,411	98,03
40	12,362	27,638	69,09
50	26,236	23,764	47,52
60	36,862	23,138	38,56
70	56,805	13,19	18,842
80	68,087	11,913	14,89
90	77,986	12,014	13,34
100	84,875	15,125	15,12

Tableau V.10 : Variation de la concentration d'équilibre des ions de cuivre en fonction du temps pour 0.5g la masse d'adsorbant.

t (min)	C_{res1} (mg/l)	Q_{e1} (mg/g)	C_{res2} (mg/l)	Q_{e2} (mg/g)	C_{res3} (mg/l)	Q_{e3} (mg/g)
0	0	0	0	0	0	0
10	0.221	9,558	1.393	37,214	27.465	25,07
20	0.216	9,568	0.845	38,31	23.955	32,09
30	0.212	9,576	0.338	39,324	21.6	36,8
60	0.155	9,689	0.261	39,478	20.055	39,89
90	0.116	9,768	0.260	39,479	19.015	41,97
120	0.112	9,776	0.188	39,624	18.785	42,43
150	0	10	0.0715	39,857	18.755	42,49
180	0	10	0.016	39,967	18.735	42,53

C_{res1} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 5$ mg/l

C_{res2} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 20$ mg/l

C_{res3} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 40$ mg/l

Q_{e1} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 5$ mg/l

Q_{e2} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 20$ mg/l

Q_{e3} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 40$ mg/l

Tableau V.11 : Variation de la concentration d'équilibre des ions de cuivre en fonction du temps pour 1 g la masse d'adsorbant.

T(min)	C_{res1} (mg/l)	Q_{e1} (mg/g)	C_{res2} (mg/l)	Q_{e2} (mg/g)	C_{res3} (mg/l)	Q_{e3} (mg/g)
0	0	0		0	0	0
10	0	5	0.744	19,256	21.426	18,574
20	0	5	0.636	19,364	18.2	21,8
30	0	5	0.421	19,579	17.07	22,93
60	0	5	0.008	19,992	15.8	24,2
90	0	5	0.006	19,994	14.217	25,783
120	0	5	0.005	19,995	13.094	26,906
150	0	5	0	20	12.97	27,03
180	0	5	0	20	12.88	27,12

C_{res1} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 5$ mg/l

C_{res2} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 20$ mg/l

C_{res3} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 40$ mg/l

Q_{e1} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 5$ mg/l

Q_{e2} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 20$ mg/l

Q_{e3} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 40$ mg/l

Tableau V.12 : Variation de la concentration d'équilibre des ions de cuivre en fonction du temps pour 1.5 g la masse d'adsorbant.

T (min)	C_{res1}	Q_{e1}	C_{res2}	Q_{e2}	C_{res3}	Q_{e3}
---------	------------	----------	------------	----------	------------	----------

	(mg/l)	(mg/g)	(mg/l)	(mg/g)	(mg/l)	(mg/g)
0	0	0	0	0	0	0
10	0	3.33	1.43	12,38	23.08	11,28
20	0	3.33	0.812	12,792	21.385	12,41
30	0	3.33	0.792	12,805	19.504	13,664
60	0	3.33	0.693	12,871	16.33	15,78
90	0	3.33	0.59	12,94	15.01	16,66
120	0	3.33	0.557	12,962	13.48	17,68
150	0	3.33	0	13.33	13.3	17,8
180	0	3.33	0	13.33	13.23	17,98

C_{res1} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 5$ mg/l

C_{res2} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 20$ mg/l

C_{res3} (mg/l) : la concentration restant pour $C_0 = 40$ mg/l

Q_{e1} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 5$ mg/l

Q_{e2} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 20$ mg/l

Q_{e3} : la quantité adsorbée pour $C_0 = 40$ mg/l

Tableau V.13 : Calcul du rendement maximal d'adsorption pour différentes concentrations d'ion du cuivre des différentes masses :

Masse d'adsorbant (g)	0.5g			1g			1.5g		
	La C_0 (mg/l)	20	40	5	20	40	5	20	40
Le C_e (mg/l)	0	0.016	18.735	0	0	12.88	0	0	13.23
R%	100	99.9	53.16	1	1	67.8	1	1	66.9

Tableau V.15 : Variation de la capacité d'adsorption des grignons d'olive fonction de la concentration d'équilibre Cu^{2+} à 25°C

M(g)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
0,1	26,451	135,49
0,25	24,598	61,608

0,5	23,129	33,742
0,75	22,367	23,51
1	21,951	18,049
1,25	20,754	15,396
1,5	18,479	14,347
2	16,031	11,984

$M(g)$: masse d'adsorbant

C_e (mg/l): la concentration d'équilibre du cuivre

Q_e (mg/g) : la quantité adsorbée