



Université de Blida1
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Domaine SNV
Département Biologie et Physiologie Cellulaire
Filière : Hydrobiologie Marine et Continentale

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Restauration des milieux aquatiques

Thème:

**Contribution à la valorisation des noyaux de dattes et des grignons
d'olives comme charbon actif dans l'adsorption des métaux lourds :
Essais sur les eaux issues des rejets industriels**

Présenté par :

Mr BEDJIL El Djilali

Soutenu le 30 Juin 2016 devant le jury composé de :

Mme EL MAHDI I.	MAA	Université de Blida1	Présidente
Mme RADI N.	MAA	Université de Blida1	Examinatrice
Mme HAMAIDI F.	MCA	Université de Blida1	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce n'est pas difficile de remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail, mais le hic est de bien choisir les mots puisque les formules sont nombreuses et les expressions multiples. Je commencerais par remercier le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour achever cet humble travail.

Je remercie particulièrement ma promotrice Mme F. HAMAI, MCA à l'université de Blida pour ses bonnes orientations et ses bons conseils et aussi pour la confiance qu'elle m'a allouée.

J'exprime ma gratitude à Mme I. EL MAHDI, MAA à l'université de Blida pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je remercie vivement Mme N. RADI, MAA à l'université de Blida de s'être intéressée à ce travail et pour sa participation au jury.

Mes remerciements vont également à tous les cadres de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie de la Gendarmerie Nationale (INCC/GN), qui m'ont aidé à la réalisation de différentes analyses, aussi pour les cadres du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) et du Laboratoire Régional Centre (LRC) de Ben Aknoun et surtout Monsieur HOUAS Omar pour son aide précieuse.

Je remercie aussi, mes camarades de classe qui ont su m'accueillir lors de mes premiers pas à l'université de Blida et qui ont attisé en moi la flamme de la réussite et du travail et m'ont aidé à persévérer.

Enfin, on dit souvent qu'il faut garder les plus proches pour la fin. Je crois que ce manuscrit n'aurait certainement jamais vu le jour sans le soutien moral de ma femme qui a su être patiente, temporiser mes révoltes, supporter mon absence et m'apporter le réconfort jusqu'à l'achèvement de ce travail. Je lui en suis extrêmement reconnaissant et j'espère que j'aurai la même patience et le même dévouement envers elle lorsqu'elle en aura besoin.

DEDICACES

A mes très chers parents

*A ma petite famille, ma précieuse femme et mes chers enfants
(Ayoub, Jénine, Lya et Siradj)*

A mes chers frères et sœur

A toute ma famille et ma belle famille

A tous ceux qui me sont chers

A ma promotrice pour son abnégation

A mes amis

A toute ma promotion de master

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIE	
I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURD	3
I.1. Définition	3
I.2. Origines	3
I.3. Effet sur la santé et l'environnement.....	4
I.3.1. Effet sur la santé	4
I.3.2. Effet sur l'environnement	5
I.4. Normes et réglementations en Algérie	5
I.5. Procèdes d'élimination des métaux lourds	6
II. GENERALITES SUR L'ADSORPTION.....	7
II.1. Définition.....	7
II.2. Types d'adsorption	7
II.2.1. La physisorption.....	7
II.2.2. La chimisorption	7
II.3. Cinétique d'adsorption	8
II.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	8
II.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	9
II.4. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds	9
II.4.1. Le pH.....	9
II.4.2. La température	9
II.5. Isothermes d'adsorption	10
II.5.1. Isotherme de type I.....	10
II.5.2. Isotherme de type II.....	10
II.5.3. Isotherme de type III	10
II.5.4. Isotherme de type IV	10
II.5.5. Isotherme de type V	10
II.6. Modélisation des isothermes.....	11
II.6.1. Modèle de Langmuir	11
II.6.2. Modèle de Freundlich.....	11
III. GENERALITES SUR LES ADSORBANTS.....	13
III.1. Grignons d'olives.....	13
III.1.1. Olivier ou <i>Olea europaea sativa</i>	13
III.1.2. Valorisation des grignons	13
III.2. Les noyaux de dattes	13
III.2.1. Palmier dattier ou <i>Phoenix dactylifera</i>	13
III.2.2. Valorisation des noyaux de dattes.....	14
III.3. Le charbon actif ou <i>Carbo vegetabilis</i>	15
III.3.1. Aperçu sur le charbon actif utilisé	15
III.3.2. Texture du charbon actif.....	15

PARTIE EXPERIMENTALE

I.	MATERIEL ET METHODES	16
I.1.	Matériel	16
I.2.	Méthodes	16
I.2.1.	Préparation de la matière première	16
I.2.2.	Carbonisation (calcination)	16
I.2.3.	Activations chimiques	17
I.2.4.	Lavage	17
I.2.5.	Séchage	17
I.2.6.	Caractérisation du charbon actif valorisé	18
I.2.7.	Etude de la capacité d'adsorption des adsorbants obtenus	20
I.2.8.	Essais d'adsorption des métaux	20
I.2.9.	Etude cinétique	21
I.2.10.	Modélisation des isothermes d'adsorption	21
I.3.	Etude de cas (essais d'adsorption sur des échantillons d'eau issus d'une tannerie et d'une industrie de peinture rejetant dans l'oued El Harrach)	22
I.3.1.	Description des échantillons	22
I.3.2.	Mode opératoire	22
II.	RESULTATS ET DISCUSSION	23
II.1.	Caractérisation du charbon valorisé	23
II.1.1.	Surface spécifique	23
II.1.2.	Analyse par FTIR	23
II.1.3.	Analyse par MEB	25
II.2.	Etude des paramètres d'adsorption des métaux lourds	28
II.2.1.	Le temps de contact	28
II.2.2.	La concentration initiale	30
II.2.3.	Le pH	31
II.2.4.	La température	32
II.3.	Etude de la cinétique d'adsorption	34
II.3.1.	La cinétique d'adsorption pour le plomb	34
II.3.2.	La cinétique d'adsorption pour le chrome	35
II.4.	Modélisation des isothermes d'adsorption	36
II.4.1.	Application pour le plomb	36
II.4.2.	Application pour le chrome	37
II.5.	Etude de cas	39
II.5.1.	Pour les effluents de la tannerie (chargés en Cr)	39
II.5.2.	Pour les effluents de l'industrie de peinture (chargés en Pb)	39
	CONCLUSION	40
	REFERENCES	41
	ANNEXES	46

LISTE DES ABREVEATIONS

ABRÉVEATION	SIGNIFICATION
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDS	Détecteur d'Electrons Secondaires
EDAX	Analyse par Energie Dispersive de rayon X
SAA	Spectromètre d'Absorption Atomique
CAC	Charbon actif commercial
GON	Grignons d'olive naturels
GO Nat	Grignons d'olives naturels
GO	Grignons d'olives
GO 700	Grignons d'olives carbonisés à 700 °C
GO 700 2h	Grignons d'olives carbonisés à 700 °C après adsorption
ND	Noyaux de dattes
NDN	Noyaux de dattes
ND Nat	Noyaux de dattes naturels
ND 700	Noyaux de dattes carbonisés à 700 °C
ND 700 2h	Noyaux de dattes carbonisés à 700 °C après adsorption
ETM	Elément trace métallique
STEPs	Stations d'épurations

LISTE DES FIGURES

Désignation	Intitulé	N° de page
Figure 1	Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine	4
Figure 2	Chaîne trophique contaminée par les métaux lourds.	5
Figure 3	Différents types d'isothermes d'adsorption	11
Figure 4	Distribution géographique du palmier dattier dans le monde	14
Figure 5	Flow-Sheet de la préparation de charbon actif à base de grignons d'olive et de noyaux de dattes utilisés	18
Figure 6	Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge	51
Figure 7	Schéma des différents compartiments du spectrophotomètre d'absorption atomique.	20
Figure 8	Spectre IR de ND Nat et ND 700	24
Figure 9	Spectre IR de GO Nat et GO 700	24
Figure 10	Spectre IR des trois adsorbants : ND 700, GO 700 et CAC	24
Figure 11	Composition chimique du GON	26
Figure 12	Composition chimique du GO 700 après adsorption	26
Figure 13	Composition chimique du NDN	26
Figure 14	Composition chimique du ND 700 après adsorption	26
Figure 15	Composition chimique du CAC	27
Figure 16	Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbat-adsorbant.	28
Figure 17	Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbat-adsorbant.	28
Figure 18	Rendement d'adsorption du Pb par les GO et les ND	29
Figure 19	Rendement d'adsorption du Cr par les GO et les ND	29
Figure 20	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux par les GO.	30
Figure 21	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux par les ND.	30
Figure 22	Influence du pH sur l'adsorption des métaux par les GO.	31
Figure 23	Influence du pH sur l'adsorption des métaux par les ND.	31
Figure 24	Influence de la température sur l'adsorption des métaux par les GO.	33
Figure 25	Influence de la température sur l'adsorption des métaux par les ND.	33
Figure 26	Application du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.	34
Figure 27	Application du pseudo second ordre pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.	34
Figure 28	Application du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.	35
Figure 29	Application du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.	35
Figure 30	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.	36
Figure 31	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.	37
Figure 32	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.	37
Figure 33	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.	37
Figure 34	Rendement d'adsorption des différents adsorbants sur les effluents de la tannerie	39
Figure 35	Rendement d'adsorption des différents adsorbants sur les effluents de l'industrie de peinture.	39

LISTE DES PHOTOS

Désignation	Intitulé	N° de page
Photo 1	Dispositif d'activation chimique du charbon actif valorisé	17
Photo 2	Microscope Electronique à Balayage	18
Photo 3	GON (20µm)	25
Photo 4	GO 700°C (20µm)	25
Photo 5	GO 700°C 2h (30µm)	25
Photo 6	NDN (20µm)	26
Photo 7	ND 700°C (20µm)	26
Photo 8	ND 700°C 2h (20µm)	26
Photo 9	CAC (20µm)	27
Photo 10	CAC (10µm)	27

LISTE DES TABLEAUX

Désignation	Intitulé	N° de page
Tableau I	Métaux émis par chaque industrie: (+) émis (-) non émis.	3
Tableau II	Métaux toxiques dans les effluents industriels.	4
Tableau III	Effets majeurs toxiques et écotoxiques	4
Tableau IV	Relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine	47
Tableau V	Définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.	47
Tableau VI	Fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.	47
Tableau VII	Spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation.	47
Tableau VIII	Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds.	6
Tableau IX	Composition chimiques des composants de l'olive mûre	48
Tableau X	Composition biochimique des noyaux de dattes.	48
Tableau XI	Principales variétés de dattes algériennes et leur localisation.	48
Tableau XII	Superficie et production phoenicicole en Algérie	48
Tableau XIII	Fiche technique du charbon actif commercial	49
Tableau XIV	Classement et caractéristiques des pores du charbon actif	49
Tableau XV	Surface spécifique des différents charbons actifs valorisés	26
Tableau XVI	Composition des adsorbants valorisés par FTIR	26
Tableau XVII	Composition chimique du GON	49
Tableau XVIII	Composition chimique du GO 700°C après adsorption	50
Tableau XIX	Composition chimique du NDN	50
Tableau XX	Composition chimique du NDN 700°C après adsorption	50
Tableau XXI	Composition chimique du CAC	51
Tableau XXII	Paramètres cinétiques de l'équation du pseudo –second ordre	36
Tableau XXIII	Résultats de modélisation des isothermes de LANGMUIR et FREUNDLICH	38
Tableau XXIV	Résultats d'analyses des échantillons d'Oued el Harrach.	39

INTRODUCTION

L'Algérie est confrontée à des défis écologiques complexes, liés à son développement rapide, qui constitue une menace pour la santé, la salubrité publique, la pérennité des écosystèmes fragiles et la capacité des générations futures à disposer des ressources nécessaires pour satisfaire leurs besoins socio-économiques (MATE, 2014).

Du fait de leur toxicité vis à vis de l'environnement, les effluents industriels chargés en métaux lourds doivent être traités pour respecter les seuils imposés par la réglementation, avant leur rejet dans le milieu naturel.

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

On estime que les entreprises industrielles génèrent annuellement plus de 220 millions de m³ d'eaux usées à l'échelle nationale. Ces effluents industriels contribuent de façon notable à la pollution des cours d'eaux, des barrages et des eaux marines côtières.

Il est à signaler que, les capacités d'épuration des effluents industriels existantes représentent environ 20 millions de m³/an, soit quelque 10% du volume d'eaux résiduares générées (MATE, 2003).

Par conséquent d'importants investissements ont été consentis dans le but de développer différentes méthodes d'élimination et de récupération de ces espèces métalliques présentes dans les effluents (DUVERNEUIL, 1997).

Cette étude a deux objectifs aussi important l'un que l'autre, dans une démarche de recherche applicable au traitement des eaux usées en utilisant les matériaux naturels valorisés localement et issus de l'activité agricole.

Le premier objectif, d'ordre environnemental et économique, il s'agit de valoriser les déchets alimentaires (grignons d'olives et noyaux de dattes) dont les quantités sont appelées à augmenter au vu de la politique nationale agricole en matière de valorisation de la culture de l'olivier et de dattier.

Le deuxième objectif, c'est d'étudier le potentiel d'utilisation de matériaux naturels (noyaux de dattes et les grignons d'olives) pour le traitement d'effluents industriels chargés en substances toxiques à savoir les métaux lourds (plomb et chrome).

Il est à signaler, que les grignons d'olives et noyaux de dattes, ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption des métaux lourds, des colorants et autres contaminants.

Ce travail est constitué de deux parties:

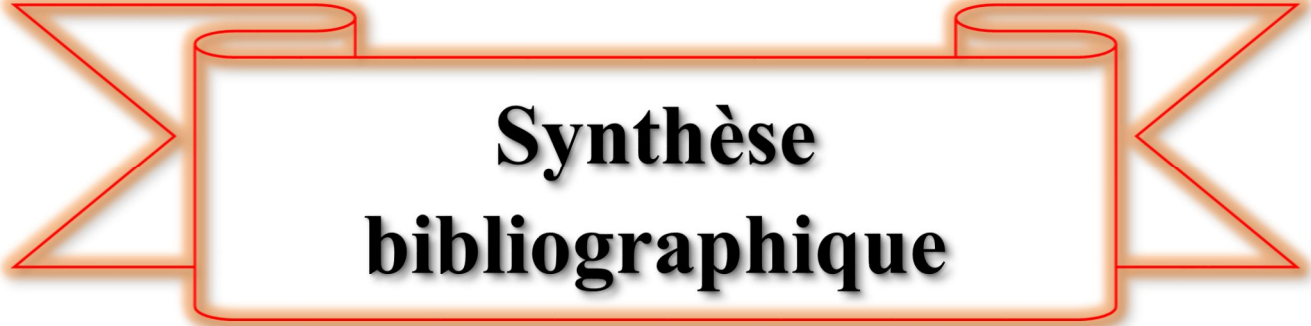
La première partie est une synthèse bibliographique concernant les métaux lourds, l'adsorption et les adsorbants valorisés.

La deuxième partie est dédiée à l'expérimentation dont un chapitre consacré aux matériel et méthodes utilisés pour la réalisation de l'expérience qui portera sur :

- Les étapes de la préparation et de la caractérisation physicochimiques des matériaux ;
- Les essais d'adsorption du plomb et du chrome qui vont être étudié en milieu dispersé (batch) sur les matériaux préparé précédemment, aussi nous allons étudier l'influence des paramètres d'exploitation sur le potentiel d'adsorption à savoir, le temps de contact adsorbant-adsorbât, la concentration initiale des métaux lourds, le pH ainsi que la température ;
- Des modèles de cinétiques et d'isothermes d'adsorption basés sur des équations mathématiques, sont appliqués pour ajuster les données expérimentales ;
- Enfin, nous allons procéder à l'application de la méthode dans la récupération des métaux lourds véhiculés par les effluents issus d'industries (tannerie et industrie de peintures) rejetés dans l'oued El Harrach.

Le deuxième chapitre réservé aux résultats de ces essais accompagné d'interprétation et de discussion.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats pertinents de cette contribution avec une proposition de quelques perspectives.



**Synthèse
bibliographique**

I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

Les métaux sont des composants naturels pouvant être présents dans les trois composantes de l’environnement qui sont l’air, l’eau et le sol, mais en général en quantités très faibles.

La classification des métaux lourds est souvent discutée, car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (par exemple le bore), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c’est le cas de l’arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indifféremment des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l’appellation « éléments traces métalliques » (ETM) est préférable à celle de métaux lourds (AZIRI, 2012).

I.1. Définition

D’après DI BENEDETTO (1997), les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l’objectif de l’étude à réaliser. D’un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme:

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds sont associés aux notions de pollution et de toxicité. Parmi lesquels, on retrouve: 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).

I.2. Origines

Les métaux lourds existent naturellement à de petites quantités, mais avec l’activité humaine et le développement industriel, ces quantités deviennent élevées. Chaque industrie génère ses propres métaux qui sont émis dans l’environnement (**tableau I et II**) (AGARWAL, 2009).

Tableau I: Métaux émis par chaque industrie: (+) émis (-) non émis (AGARWAL, 2009).

Source	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
Minière et traitement des minerais	+	+	-	+	-	+	-	+
Métallurgie	+	+	+	+	+	+	+	+
Industrie chimique	+	+	+	+	+	+	-	+
Industrie des alliages	-	-	-	-	+	-	-	-
Industrie de peinture	-	+	+	-	+	-	-	+
Industrie de verre	+	-	-	-	+	+	-	-
Papeterie	-	-	+	+	+	+	+	-
Tannage du cuire	+	-	+	-	-	+	-	+
Teinture de textile, imprimerie	+	+	-	+	+	+	+	+
Engrais chimique	+	+	+	+	+	+	+	+
Chlore-alkali	+	+	+	-	+	+	-	+
Raffinage de pétrole	+	+	+	+	+	+	-	+
combustion	+	+	+	+	+	+	+	-

I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

Tableau II: Métaux toxiques dans les effluents industriels (AGARWAL, 2009).

Métal	L'industrie manufacturière
Arsenic	Engrais phosphaté, peinture, et textile
Cadmium	Engrais phosphaté, galvanoplastie, colorant et peinture
Chrome	Placage de métal, tannage, caoutchouc, photographie
Cuivre	Placage, électrique
Plomb	Peinture, Batterie
Nickel	galvanoplastie, fer, Acier
Zinc	Galvanisation, Placage, Fer, Acier
Mercure	Chlore-alkali, chimique, instruments scientifiques

I.3. Effet sur la santé et l'environnement

Après la libération de ces métaux lourds dans l'environnement suite à leur emploi direct ou comme sous-produits, ils peuvent se retrouver dans l'air; dans les eaux; dans les sols et les sédiments et dans les organismes végétaux et animaux et même l'homme.

De plus, chacun de ces compartiments de l'environnement peut à son tour entraîner la contamination d'une autre boîte. **La figure 1**, illustre ainsi de façon très simplifiée le cycle des éléments traces métalliques depuis leurs émissions jusqu'à l'exposition humaine (GOUZY & DUCOS, 2008). En effet, une des particularités de ces éléments est d'entraîner des effets majeurs sur la santé humaine (caractère toxique des substances) et/ou sur les écosystèmes (caractère écotoxique des substances) en cas d'exposition.

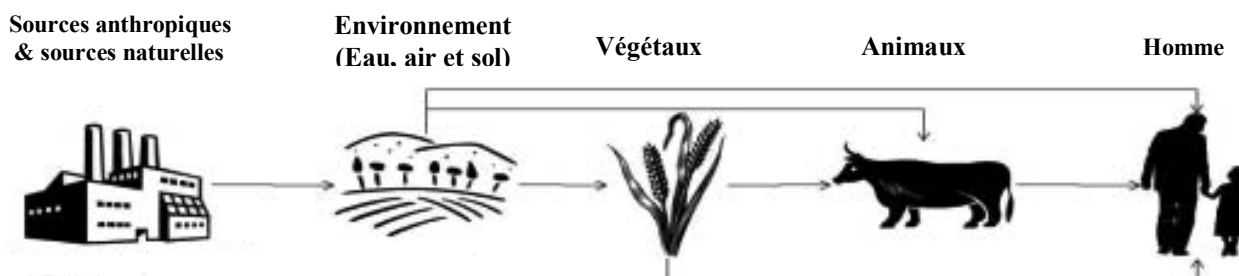


Figure 1: Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine (GOUZY & DUCOS, 2008).

I.3.1. Effet sur la santé

Le tableau suivant résume l'impact des métaux lourds sur la santé.

Tableau III: Effets majeurs toxiques et écotoxiques.

Élément trace métallique	Effet (s)
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommages sur le foie, affections respiratoires, troubles rénaux
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI), troubles dermatologiques, anémie
Cu	Peu toxique envers les animaux, écotoxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés

I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

Hg	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers.
Pb	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Se	Essentiel à faibles doses, Toxique à doses élevées
Zn	Ecotoxique pour les végétaux à de fortes teneurs

(SPARKS, 1998 ; DI BENEDETTO, 1997).

I.3.2. Effet sur l'environnement

Selon GHODBANE *et al*, (2008), les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution :

- La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests éco-toxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophique différents. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire (**figure 2**) (BERTHELIN & BOURRELIER, 1998).

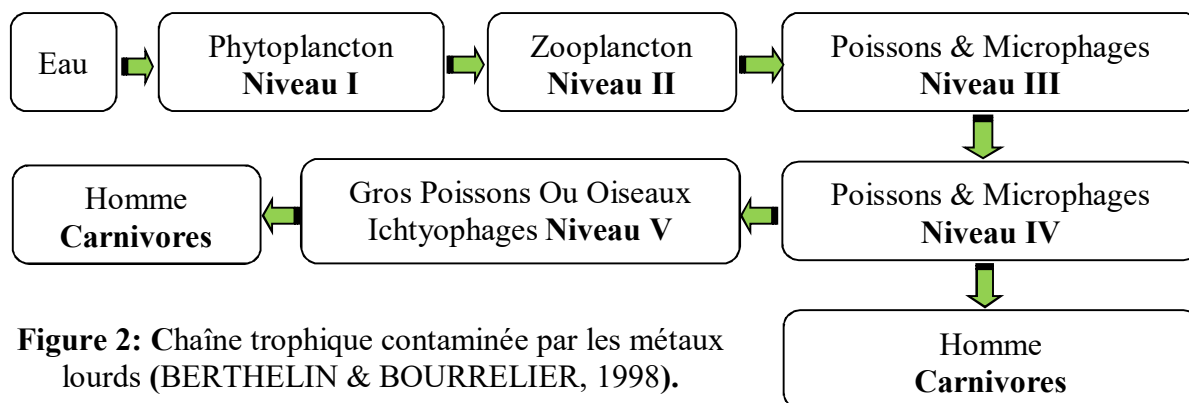


Figure 2: Chaîne trophique contaminée par les métaux lourds (BERTHELIN & BOURRELIER, 1998).

I.4. Normes et réglementations en Algérie

Les effets néfastes des métaux lourds sur l'environnement et la santé publique ont conduit les pouvoirs publics à limiter leur émission dans les différents milieux récepteurs. La réglementation change d'un pays à un autre suivant leurs propres normes.

Les autorités algériennes ont fixé des valeurs limites pour une liste des métaux lourds qui peuvent affecter différents types d'eau à savoir: l'eau de consommation humaine, les eaux de surface et souterraines, les effluents liquides industriels ainsi que pour les eaux destinées à l'irrigation, comme montre les **tableaux IV, V, VI et VII** (Voir annexes).

I.5. Procèdes d'élimination des métaux lourds

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, les plus utilisées sont :

- Adsorption ;
- Filtration par membrane ;
- Echange d'ions ;
- Electrocoagulation-floculation ;
- Fixation biologique ;
- Précipitation chimique.

Le **tableau VIII** montre que chaque métal à ses propres techniques d'élimination et on remarque que l'adsorption à prouver son effet pour l'ensemble des métaux lourds.

Tableau VIII: Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds.

	Hg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co
Préchloration									
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-
Filtre à sable	***	***	***	***	***		-	***	-
Echangeurs d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**

(ANONYME1, 1998).

- : pas d'effet ;
- * : peu d'effet ;
- ** : suffisant pour répondre aux normes en vigueur ;
- *** : excellent.

II. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Le terme d'adsorption a été introduit pour la première fois par KAYSER en 1881, pour décrire un phénomène de condensation de gaz sur une surface solide, phénomène découvert plus tôt par FANTANE et SCHEELS vers 1711 (BERNARDET, 2005). Les applications modernes de l'adsorption commençant avec la décoloration de solution au 18^{ème} siècle. Les adsorbants sont industriellement produits au début du 20^e siècle et voient un développement très rapide sous la forme de granules de charbon actif pour éliminer les gaz toxiques utilisés durant la première guerre mondiale.

II.1. Définition

L'adsorption correspond à une interaction entre la molécule adsorbable et la surface d'un solide. Ce phénomène est accompagné d'une orientation des molécules en surface. Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique (HAWARI & MULLIGA, 2005).

II.2. Types d'adsorption

La force de cette adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées, au solide varient proportionnellement selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types; déjà connues depuis longtemps, il s'agit de l'adsorption chimique ou chimisorption et de l'adsorption physique ou physisorption (METIDJI, 2011).

II.2.1. La physisorption

L'adsorption physique (ou physisorption) facilement réversible, est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, de type force de Van Der Waals. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière (HAWARI & MULLIGA, 2005).

II.2.2. La chimisorption

Au contraire, l'adsorption chimique se réalise avec formation de liaisons de valence entre les molécules d'adsorbat et les groupements chimiques présents à la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption, le phénomène pouvant être irréversible. Elle met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées – comme dans le cas d'une réaction chimique – et modifie les propriétés du solide et de la molécule (ROUQUEROL *et al.*, 2003).

Cette efficacité d'adsorption peut être évaluée en réalisant les cinétiques et les isothermes d'adsorption.

II.3. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Selon SUN et MEUNTER (2003), il est admis que le processus d'adsorption, se produit principalement en trois étapes :

- le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat à la surface de la particule d'adsorbant ;
- le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
- l'adsorption proprement dite, considérée comme extrêmement rapide.

La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption (q_t) (mg/g) en fonction du temps. Elle est calculée selon l'équation suivante (HAMEED, 2009) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad (\text{Equation 1})$$

Où :

C_0 et C_t (mg/l): représentent les concentrations de l'adsorbat, respectivement à l'état initial « 0 » et à l'instant « t » (min);

V : est le volume de la solution (L);

m : représente la masse de l'adsorbant (g).

II.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo 1, la vitesse d'adsorption des métaux est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la relation suivante (OZACAR et SENGIL, 2003):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Equation 2})$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1});

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (2) pour les conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{Equation 3})$$

II.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo –deuxième -ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante (HO et MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{(Equation 4)}$$

Où :

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- second -ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre

En intégrant l'équation (4) et en appliquant les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{(Equation 5)}$$

II.4. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds

II.4.1. Le pH

Il joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions (LIONS, 2004).

La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique. Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydoréduction. Les conditions d'oxydoréduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes (BLANCHARD, 2000) :

- Changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même ;
- Changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément lui-même pour former un complexe ;
- Formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace par exemple hydroxyde.

II.4.2. La température

Entre 10 et 30°C, la température n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux (SERPAUD *et al.*, 1994).

Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes (LIONS, 2004).

II.5. Isothermes d'adsorption

A température constante, la relation qui lie la quantité de gaz adsorbé à sa pression est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption. De nombreux travaux ont été consacrés au développement d'expressions mathématiques qui caractérisent les isothermes de physisorption. Les plus fréquemment utilisées sont les équations de Freundlich, de Langmuir ou de Brunauer, Emmett et Teller (BET). (FRIEDLI, 2002). Selon CHITOUR (2004), on distingue cinq types d'isotherme :

II.5.1. Isotherme de type I

Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbant et en adsorption chimique. Il est généralement obtenu dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

II.5.2. Isotherme de type II

C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.), 1938, la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie jusqu'à la condensation capillaire.

II.5.3. Isotherme de type III

La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (quantité du soluté). Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

Les types II et III sont généralement observés dans le cas des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores.

Généralement, ces trois types d'isotherme sont réversibles. La désorption suit la même courbe que l'adsorption.

II.5.4. Isotherme de type IV

Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète.

II.5.5. Isotherme de type V

Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cela traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbant et le solide étant faible.

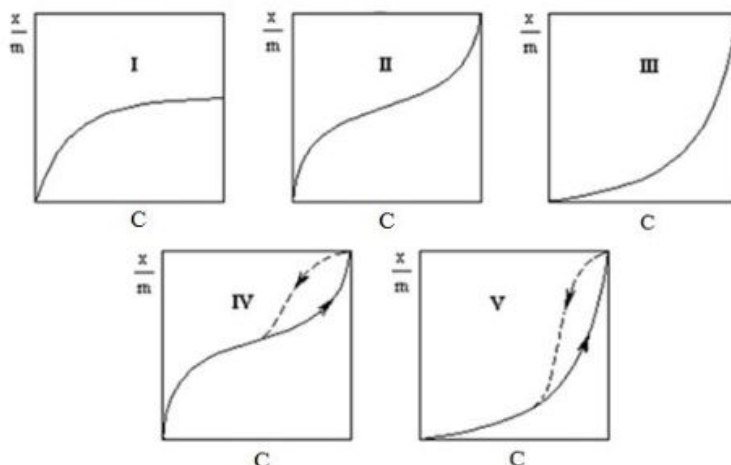


Figure 3: Différents types d'isothermes d'adsorption (CHITOUR, 2004).

II.6. Modélisation des isothermes

II.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de LANGMUIR est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de LANGMUIR est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. L'isotherme est donnée par l'équation (LANGMUIR, 1916 et 1918) :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{(Equation 6)}$$

Avec:

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l) ;

b : constante d'équilibre (L/mg).

II.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante (FREUNDLICH, 1906 et 1926):

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{Equation 7})$$

Avec:

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l);

K_f : capacité d'adsorption (L.g⁻¹);

n : intensité d'adsorption.

III. GENERALITES SUR LES ADSORBANTS

III.1. Grignons d'olives

III.1.1. Olivier ou *Olea europaea sativa*

La culture des oliviers, ainsi que la production et l'utilisation d'huile d'olive ont été des pratiques bien connues et établies dans la région méditerranéenne il y a plus de 7000 années (EVAGELIA *et al*, 2004). D'après le Conseil Oléicole International (COI, 2004), on peut compter environ 750 millions d'oliviers plantés de par le monde, dont 98% qui sont répartis autour du bassin méditerranéen où plus de 97% d'huile d'olive est produite. Les trois premiers producteurs sont: l'Espagne, l'Italie et la Grèce, suivi par la Turquie, la Tunisie et avec une production moins importante le Portugal, le Maroc et l'Algérie (EVAGELIA *et al*, 2004).

En Algérie, l'olivier compte environ 32 millions d'arbres (BENSEMMANE, 2009 ; MENDIL, 2009), répartie sur une superficie d'environ 328.884 hectares (FAOSTAT, 2013), soit 34,09% du verger arboricole national. Les variétés principales rencontrées sont : le Chemlal (50%), l'Azeradg (5%), le Bouchouk et le Limli (2%), sont cultivés en Kabylie. Dans l'Oranie, la Sigoise (20%) est la variété prépondérante. A côté de ces variétés locales, on dénombre aussi des espèces introduites d'Espagne, de France et d'Italie, comme le Cornocobra, le Luque et le Frantoïo (DAOUDI, 1994).

III.1.2. Valorisation des grignons

L'utilisation des grignons d'olive comme combustible a représenté et représente encore dans la majorité des pays, l'application la plus courante. En réalité le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne (2950 kcal/kg). Ils sont également utilisés pour l'alimentation du bétail et comme fertilisants (NEFZAOU, 1991). Aux USA, les grignons d'olive sont utilisés principalement pour le nettoyage de certaines surfaces métalliques par sablage (BENSADALLAH, 2005). La préparation des grignons d'olive en charbon actif a fait l'objet de plusieurs recherches (BELKBIR, 2007), (UBAGO-PEREZ *et al*, 2006), (GHARIB et OUDERNI, 2005), (ILEY *et al*, 1973), l'utilisation de ce charbon a été beaucoup étudiée pour l'adsorption des métaux lourds (AZIRI, 2012), (FIOL *et al*, 2006) et (BLAZQUEZ, 2005).

III.2. Les noyaux de dattes

III.2.1. Palmier dattier ou *Phoenix dactylifera*

Le palmier dattier joue un rôle économique, social et écologique très important pour les peuples des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, par la production des dattes et par les divers usages de ses sous-produits au profit des oasiens et de leurs cheptels.

III. GENERALITES SUR LES ADSORBANTS

En effet, les palmiers apportent de la nourriture (fruits, sucres, boissons), certains matériaux de construction (stipe, feuilles) et des fibres à utilisation diverses (habillement, objets de décors,...) (BESBES *et al.*, 2005).

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes (HANNACHI *et al.*, 1998), les principales variétés cultivées sont : Deglet Nour est la variété commerciale par excellence. Les autres variétés communes sont : Ghars, Degla Beida et Mech Degla (DJOUAB, 2007). (Voir **Tableau XI** en annexe)

En Algérie, les variétés de dattes dominantes en Algérie sont : Degla Beida, Mech Degla et Deglet Nour.

Les principaux producteurs de dattes dans le monde sont situés dans le Moyen-Orient et l’Afrique du Nord (**Figure 4**).

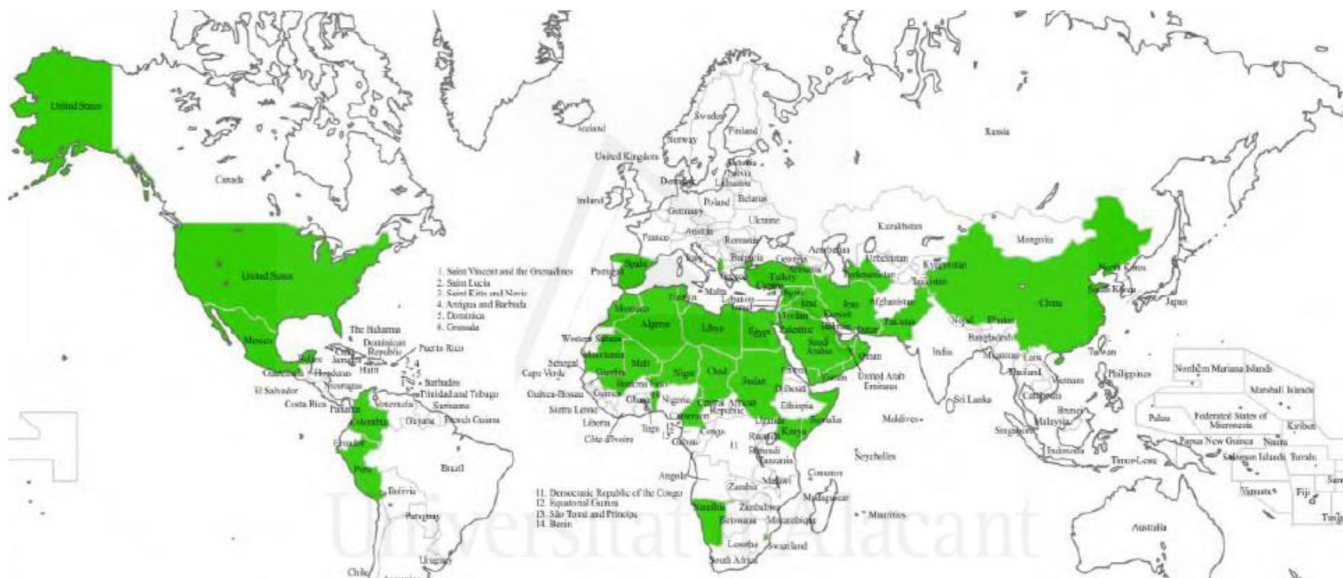


Figure 4: Distribution géographique du palmier dattier dans le monde (SAKIN ABDRABO, 2013).

Selon la 1^{ère} édition du Salon International de la Datte de Biskra « **SIDAB** » organisé du 21 au 24 mars 2015 à Biskra, en Algérie, les régions phoenicicoles se situent généralement au sud de l’Atlas Saharien et couvrent 16 wilayas, la wilaya de Biskra étant la première région phoenicicole. (**Tableau XII**).

III.2.2. Valorisation des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes : nouvelle matière première: La valorisation des noyaux des dattes permet d’élaborer plusieurs produits et dérivés entre autres: café, produits cosmétiques (huile et khôl) et aliments pour bétail (TOUZI, 2015).

III.3. Le charbon actif ou *Carbo vegetabilis*

III.3.1. Aperçu sur le charbon actif utilisé

Nous avons utilisé un charbon actif récupéré de la station de traitement des eaux potables relevant de la Société des Eaux d'Alger (SEAL) de HELAIMIA (Boudouaou), il porte l'appellation commerciale de « **PULSORB PWX HAV** » et il est fabriqué par la société « CHEMVIRON CARBON ».

Le produit utilisé est un charbon actif en poudre (CAP) activé à la vapeur, spécialement développé pour le traitement de l'eau potable. D'origine végétale, il est produit à partir de houille bitumineuse strictement sélectionné sous des conditions de température élevée. La fiche technique du produit jointe en annexe (**Tableau XIII**).

Le charbon actif fait partie d'une gamme de substance présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500 m² par gramme de charbon. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico chimique est utilisé dans les filières d'eau pour fixer les substances difficile à éliminer par un traitement classique et pour éliminer les substances humiques (responsable de la couleur), les goûts, les odeurs, les phénols, et les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables (LAURENT, 1994).

III.3.2. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif est voisine à celle du graphite. Elle se représente sous forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon. Dans le **tableau XIV** en annexes, on trouve la classification des pores selon DUBININ.

Les macropores n'a aucun rôle dans le processus d'adsorption tandis que les micropores représentent 95% de la surface totale du charbon, donc ils sont les lieux d'adsorption (MEKHALIF, 2009).

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbantes. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse (MATATOV-MEYTAL et SHEINTUCH, 2002) ; (BRASQUET et LE CLOIREC, 1997). Leur porosité et leur chimie de surface sont à l'origine d'un fort pouvoir adsorbant.

A decorative red ribbon graphic with a white center, containing the text 'Etude expérimentale'.

Etude expérimentale

A green rounded rectangle graphic containing the text 'MATERIEL ET METHODES'.

MATERIEL ET METHODES

I. MATERIEL ET METHODES

La partie expérimentale de cette étude s'est déroulée au niveau des laboratoires de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie de la Gendarmerie Nationale (INCC/GN) à Bouchaoui, ainsi qu'au niveau du Laboratoire Régional Centre de l'Environnement (LRC) à Ben Aknoun.

I.1. Matériel

Les différents matériaux que nous avons utilisés sont :

- Grignons d'olives (**GO**);
- Noyaux de dattes (**ND**) ;
- Charbon actif commercialisé (**CAC**).

Les métaux lourds concernés par cette étude sont : le plomb (**Pb**) et le chrome (**Cr**).

I.2. Méthodes

I.2.1. Préparation de la matière première

a) Le grignon d'olive

Les grignons d'olives utilisés dans cette étude ont été prélevés au niveau de la région d'Ait Laàziz, wilaya de BOUIRA durant la période oléicole 2015-2016. L'échantillon prélevé a été conditionné dans des sacs en plastique.

Les grignons d'olive formés de grains broyés au cours du procédé de production de l'huile d'olive, sont d'abord lavés plusieurs fois à l'eau courante afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis à l'eau distillée.

Mise en contact avec de l'hexane pendant 48 heures, pour éliminer les huiles résiduelles et enfin lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois et séché à l'étuve à 105°C pendant 1 à 2 heures.

La matière première ainsi lavée et séchée subit un broyage grossier avec un broyeur électrique.

b) Les noyaux de dattes

Les noyaux de dattes utilisés proviennent de la région d'Adrar. Les noyaux de dattes concassées subissent les mêmes étapes de préparations que les grignons d'olive.

I.2.2. Carbonisation (calcination)

Une fois séché, chacun des deux matériaux subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de différentes ouvertures de maille (0,80 µm à 2000 µm). Après avoir choisi la fraction inférieure à 315 µm, on procède à la carbonisation (calcination) des matériaux préparés dans un four à moufle à une température de 700°C, afin d'obtenir un charbon actif fortement carboné.

I.2.3. Activations chimiques

L'étape finale consiste à faire subir à chacun des adsorbants une activation chimique au moyen d'une solution aqueuse d'acides phosphorique (85%) à un rapport massique égal à 2g d'acide/g de matériaux, pendant 3 heures. La température de la solution est maintenue à environ 100°C avec un reflux total des vapeurs. Après traitement, le solide est séparé par filtration simple de la solution.



Photo 1: Dispositif d'activation chimique du charbon actif valorisé

I.2.4. Lavage

Après refroidissement, l'adsorbant produit est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée à chaud pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement à une valeur neutre.

I.2.5. Séchage

Consiste à sécher l'adsorbant à 105°C jusqu'à poids constant. L'adsorbant obtenu est stocké dans un dessiccateur en vue de son utilisation.

I. MATERIEL ET METHODES

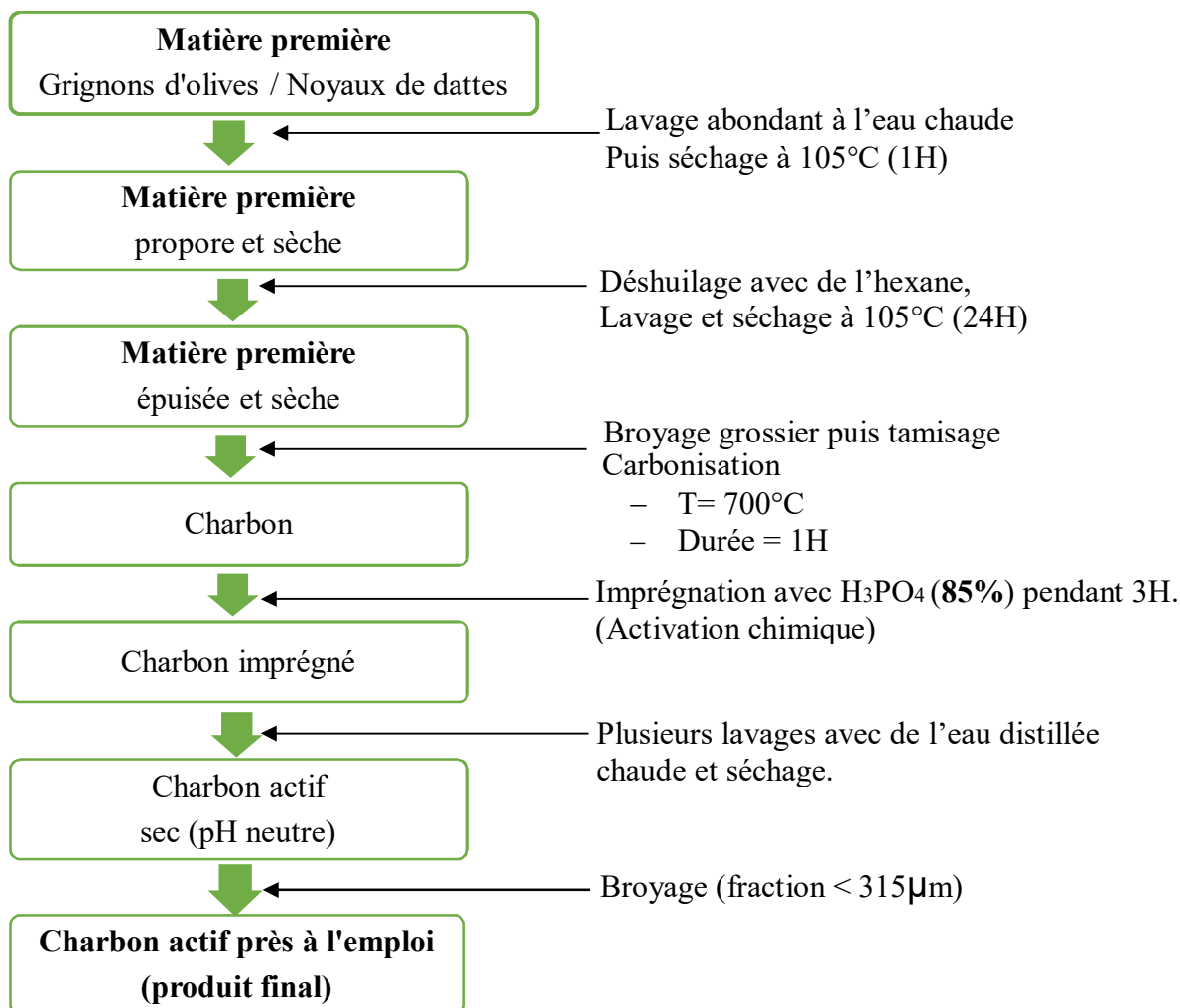


Figure 5: Flow-Sheet de la préparation de charbon actif à base de grignons d'olive et de noyaux de dattes utilisés.

I.2.6. Caractérisation du charbon actif valorisé

a) Porosité

La morphologie de surface des charbons de grignons d'olive et de noyaux de dattes a été analysé par Microscopie Electronique à Balayage (SEM, 600 Quanta / EDAX) à 25 kV pour voir la forme des pores et leurs diamètres respectifs. Pour une imagerie de haute résolution le détecteur d'électrons secondaires (EDS) a été utilisé comme un détecteur à une distance de travail (DEO).

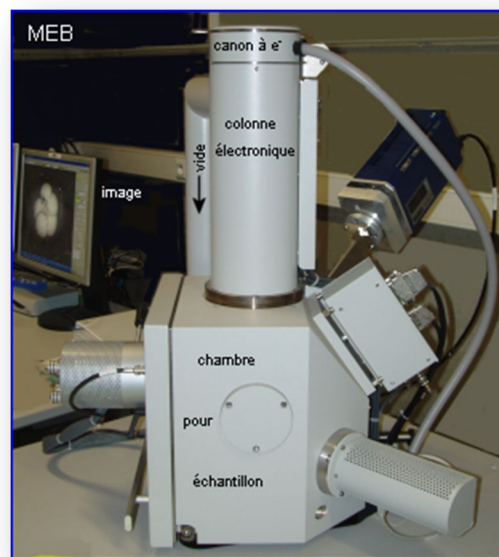


Photo 2: Microscope Electronique à Balayage

b) Caractérisation structurale

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le plus souvent, l'analyse par infrarouge des substances organiques, donne lieu à des spectres ou pics caractéristiques de l'ensemble des types de liaisons existantes dans la matière étudiée. C'est dans ce but qu'une analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée pour mieux étudier les groupements caractéristiques du matériau. L'analyse est opérée à l'aide d'un spectromètre qui transmet à l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau absorbe (Schéma de fonctionnement : figure 6 en annexes).

La caractérisation par IRTF des échantillons est réalisée avec un appareil de marque **Thermo, type Nicolet 6700**. Le domaine d'analyse est entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec 64 scans et une résolution de 0.4 cm^{-1} . Une quantité de 0.1mg de l'échantillon à analyser est soigneusement broyée dans un mortier avec 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est mis sous forme d'une pastille conditionnée à une pression de 40 kN , sous vide, à l'aide d'une presse hydraulique.

Surface spécifique (S_{BET})

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption (EDELIN, 1998). Certains solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques élevées variables avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés). Ainsi certaines argiles comme les bentonites, ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à $100\text{ m}^2/\text{g}$. (DEGREMONT, 1989).

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse de l'adsorbant. Elle s'exprime en (m^2/g).

Le charbon produit a été analysé en termes de surface spécifique et de porosité en utilisant un système de MICROMERITICS ASAP 2020. Chaque échantillon a été dégazé sous vide à 350 °C pendant 48h. L'analyseur de surface permet de caractériser les charbons actifs par la surface spécifique développée par les particules constitutives du matériau.

I.2.7. Etude de la capacité d'adsorption des adsorbants obtenus

Après la caractérisation des adsorbants, il est intéressant de mettre en œuvre leurs performances dépolluantes vis-à-vis de certains polluants que l'on trouve habituellement dans les eaux résiduaires industrielles à savoir les métaux lourds. Dans notre étude, les métaux concernés par cette étude sont : le plomb (**Pb**) et le chrome (**Cr**).

Avant toute étude expérimentale en colonne, une étude en batch doit être faite. Pour cette étude nous avons étudié l'influence de plusieurs variables opératoires: temps de contact, pH, température et concentration initiale du soluté.

I.2.8. Essais d'adsorption des métaux

Les analyses sont réalisées sur un spectromètre d'absorption atomique le Thermo Electron Corporation séries M GF95Z, avec la lampe à cathode creuse qui émet la longueur d'onde correspondant à l'élément que l'on veut analyser. Les gaz utilisés pour générer la flamme sont un mélange Air / Acétylène.

L'appareil est schématisé ci-dessous :

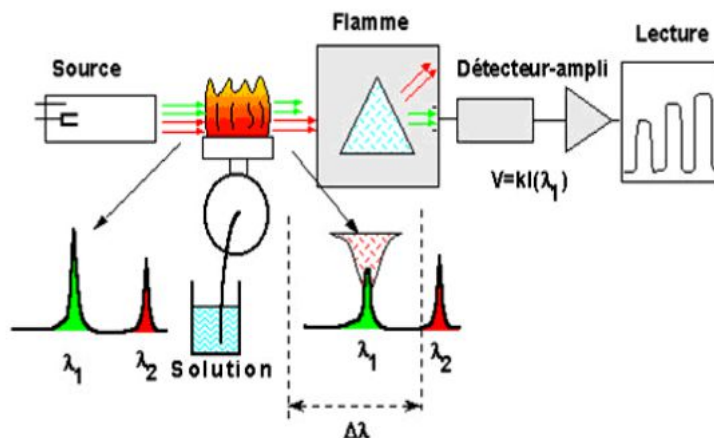


Figure 7: Schéma des différents compartiments du spectrophotomètre d'absorption atomique.

La SAA est fondée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes. Le spectromètre doit être préalablement étalonné : l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

a) Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des métaux

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de **0.2g** d'adsorbant dans un volume de **20ml** de la solution de métal à **350 tr/min** jusqu'à ce que l'équilibre est atteint. La concentration de la solution synthétique multiéléments de métaux (Chrome et Plomb) était de **20mg/l** et le **pH initial** était de **5,6**. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (**15, 30, 45, 60, 90, 120 et 150 min**) et sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de **0.45 µm** de diamètre pour l'analyse de la concentration des différents métaux qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

La quantité du métal adsorbé par le poids sec d'adsorbant est calculée selon l'**Equation 1**. (HAMEED, 2009).

b) Influence du pH

On effectue la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial de la solution de métal au moyen des solutions de NaOH (1N) et HCl (0.1N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (**2, 4, 6 et 8**).

c) Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions multiéléments de métaux (20ml), de concentration égale à **20 mg/l** et à **pH égal à 5,6** plongées dans un bain marie (neuve bath) pour garder la température étudiée constante. Les valeurs de température étudiées étaient (**20, 30 et 40°C**).

d) Influence de la concentration initiale en métal

L'effet des concentrations initiales en métal a été étudié par la même procédure que précédemment en variant la concentration initiale entre **5 mg/l** et **25 mg/l** et en fixant le **temps de contact à 120 min**. Le **pH initial** est de l'ordre de **5,6**.

I.2.9. Etude cinétique

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques importantes qui définit l'efficacité de l'adsorption. Les résultats expérimentaux d'adsorption étaient modélisés par les équations cinétiques du pseudo – premier ordre (**Equation 3**) et pseudo – second ordre (**Equation 5**).

I.2.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons étudié les isothermes d'adsorption des métaux sur les différents adsorbants à l'aide des modèles simples à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

I.3. Etude de cas (essais d'adsorption sur des échantillons d'eau issus d'une tannerie et d'une industrie de peinture rejetant dans l'oued El Harrach)

I.3.1. Description des échantillons

Pour aboutir à des résultats convaincants et plus tangibles, il a été jugé intéressant de faire des essais d'adsorption sur des échantillons réels prélevés directement des effluents d'industries et ayant des concentrations élevées en métaux sujets de notre étude. Pour cela deux (02) prélèvements ont été effectués au niveau de deux industries différentes, la première est une industrie de peinture située dans la commune d'Eucalyptus et la deuxième est une tannerie se trouvant à Baba Ali. Les deux prélèvements ont été prélevés le mois de Mai et conservés dans une température de 4°C.

I.3.2. Mode opératoire

Les essais d'adsorption sur les échantillons réels sont réalisés en batch sous les conditions optimums trouvées lors des essais sur la solution synthétique multiéléments à savoir : **pH=5,6**, **T° ambiante** et **le temps de contact** fixé à **120 min**. La masse de l'adsorbant est de **0.2 g** dans un volume de **20 ml** de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de **0,45 µm** de diamètre pour l'analyse de la concentration des différents métaux qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Aussi un essai d'adsorption sur du charbon actif commercial avec les mêmes conditions a été réalisé en parallèle pour une comparaison avec les résultats d'adsorption des charbons valorisés.



Etude expérimentale



RESULTATS ET DISCUSSION

II. RESULTATS ET DISCUSSION

II.1. Caractérisation du charbon valorisé

II.1.1. Surface spécifique

Les charbons produits ont été analysés en termes de surface spécifique en utilisant le MICRON MERITICS ASAT 2020 et la méthode la surface S_{BET} (Brunauer Emmett et Teller).

D'après le **tableau XV**, nous constatons que la surface spécifique des deux adsorbants, grignons d'olive (GO) et de noyaux de dattes (ND) augmente par rapport aux charbons naturels après la carbonisation.

Tableau XV : surface spécifique des différents charbons actifs valorisés

Les charbons	Surface spécifique (m ² /g)
GON	4.6087
GO700°C	474.117
NDN	3.7605
ND700°C	309.5659

II.1.2. Analyse par FTIR

Les résultats de l'analyse par FTIR des échantillons de grignons d'olive et de noyaux de dattes sont illustrés par les **figures 08, 09 et 10** ainsi que le **tableau XVI**.

Les spectres FTIR de grignons d'olives et de noyaux de dattes naturels et traités sont caractérisés par une bande principale correspond aux groupes de OH et NH avec des vibrations de valence à $3423.8 - 3007 \text{ cm}^{-1}$ (DURÁN-VALLE *et al.*, 2005 ; HASSAN *et al.*, 2013), les bandes spectrales autour de 2924.9 cm^{-1} à 2850 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence asymétrique de C–H/OH et C–H de CHO (PARK *et al.*, 1997).

La bande 1746.1 à 1710.7 cm^{-1} indique la présence du groupement C=O des lactones (GARG, 2009), aussi le pic autour de $1493.2 - 1429.7 \text{ cm}^{-1}$ est attribué à la liaison C–H, C=O amide et N–H et la bande $1248.1, 1225.4 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de la fonction OH et NO₂. La bande $1077.9, 1069$ et 1048.1 cm^{-1} indique la présence des liaisons d'élongation C–OH alcool primaire et C–N (ZED MEZDOUR, 2011). Enfin les bandes 910.8 à 502.2 cm^{-1} correspondant aux liaisons C–H et C–N.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

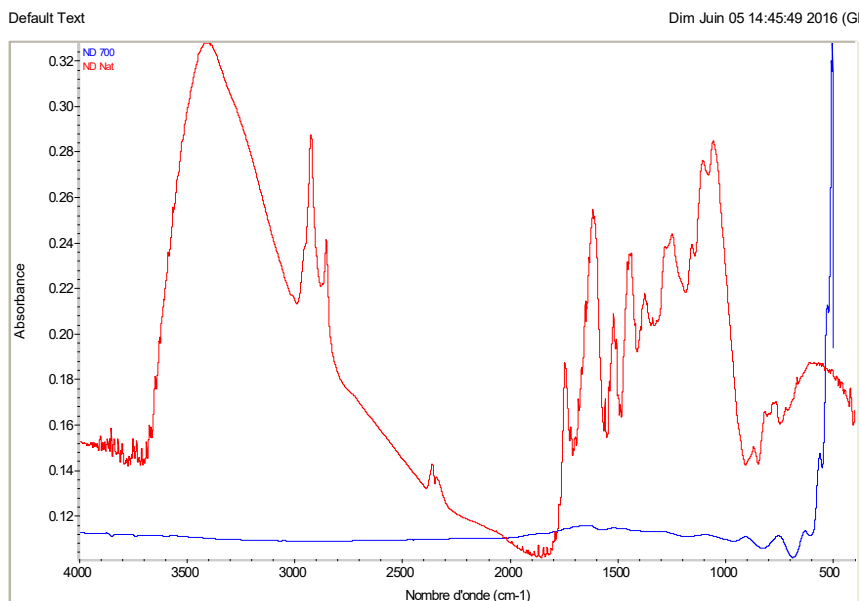


Figure 8 : Spectre IR de ND Nat et ND 700

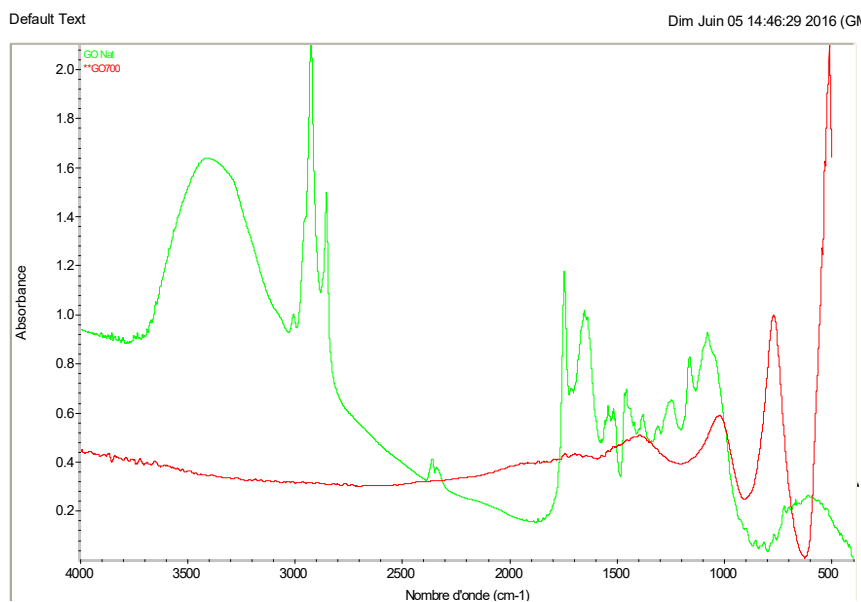


Figure 9 : Spectre IR de GO Nat et GO 700

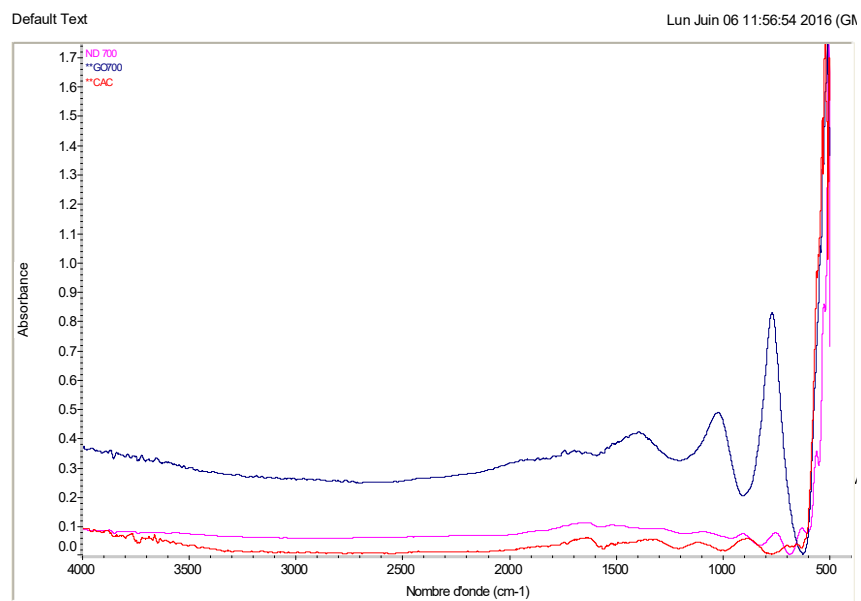


Figure 10 : Spectre IR des trois adsorbants : ND 700, GO 700 et CAC

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Ces résultats nous permettent de constater que la majorité des bandes caractéristiques du spectre du grignon d'olive (GO) ont disparu après le traitement des adsorbants tel que les bandes autour de 3400, 2924.9, 2854.4 et 1746.1 cm^{-1} et d'autres se sont légèrement déplacées ou leur intensité a diminué ou bien augmenté par exemple la bande 1048.1 cm^{-1} .

La totalité des bandes caractérisant le charbon à base de noyaux de dattes (ND) ont disparues et d'autres se sont légèrement déplacées ou leur intensité a diminué ou a augmenté.

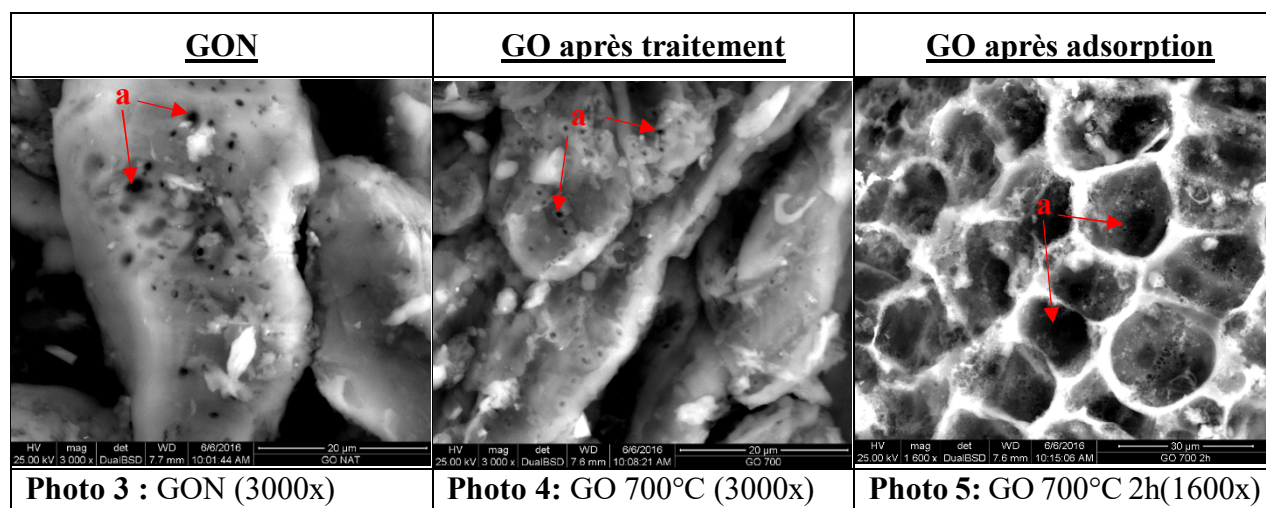
Tableau XVI : Composition des adsorbants valorisés par FTIR

GROUPEMENT FONCTIONNELS	Pic (cm^{-1}) : GO		Pic (cm^{-1}) : ND	
	GON	GO700°C	NDN	ND 700°C
OH /NH	3423.8, 3007.0	-	3419.9	-
C-H/OH	2924.9	-	2925.3	-
C-H of CHO	2854.4	-	2854.8	-
C=O	1746.1	-	1743.6, 1710.7	-
CO NH	1652.8	-	1622.9	-
C-OH / C=O amide / N-H	1464.6, 1429.7	1395.8	1457.3	-
OH/NO2	-	-	1248.1	-
C-H / C-O alcool primaire / C-N	1048.1	1024.4	1069	-
C-H/N-H	890.4, 816.8, 666.6, 607, 557.3	769.9 506.2	874, 809.5, 606.6	910.8, 751.4, 502.2

II.1.3. Analyse par MEB

La morphologie des échantillons de grignons d'olives et de noyaux de dattes a été examinée à l'aide d'un MEB. Ici, nous présentons quelques images du MEB représentatives des deux adsorbants à l'état naturel, carbonisé à 700°C et après adsorption. Une analyse de la composition chimique a été aussi réalisée par le MEB et les résultats sont illustrés dans les figures 11 à 15 et les tableaux de XVII à XXI.

Pour les grignons d'olives



a: pores

II. RESULTATS ET DISCUSSION

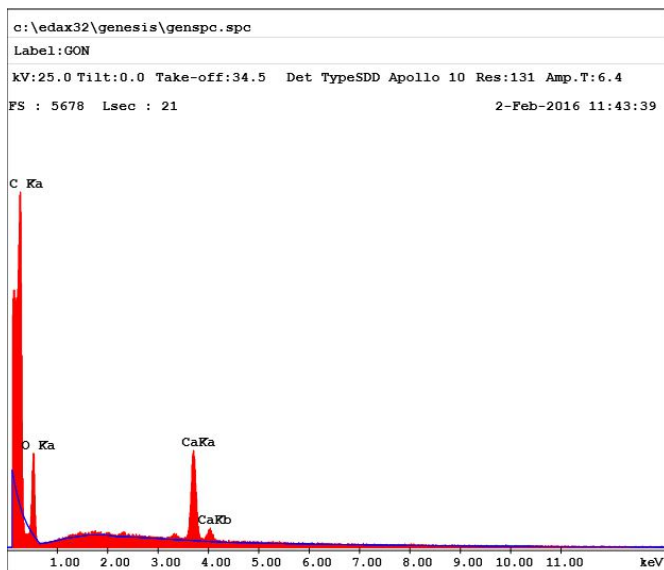


Figure 11 : Composition chimique du GON

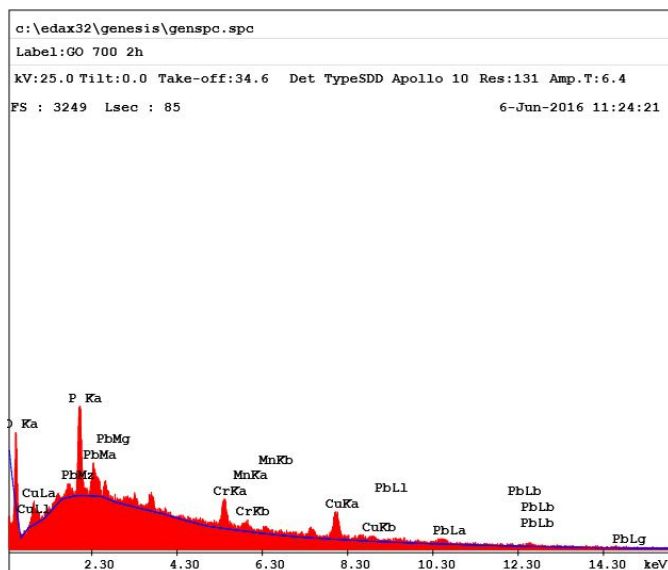
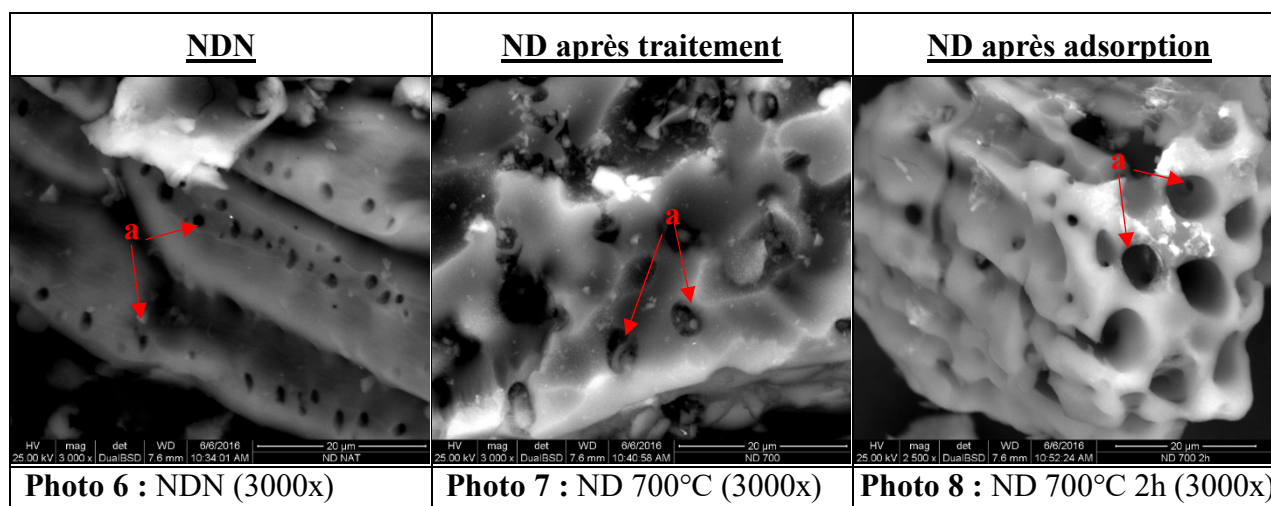


Figure 12 : Composition chimique du GO 700 après adsorption

Pour les noyaux de dattes



a: pores

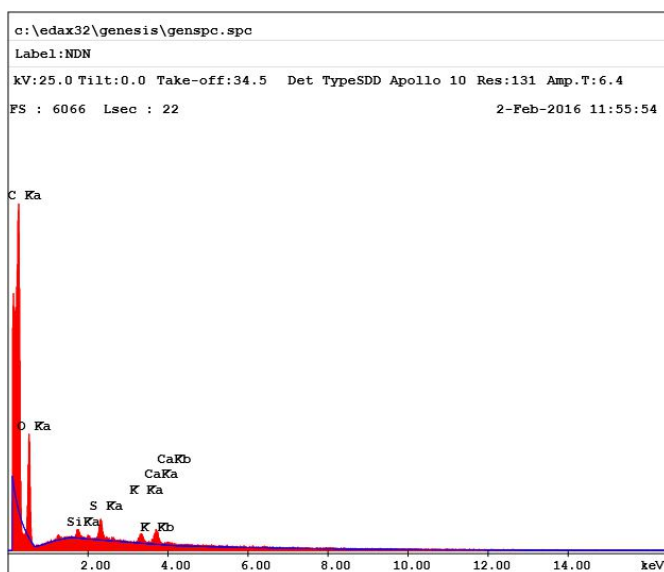


Figure 13 : Composition chimique du NDN

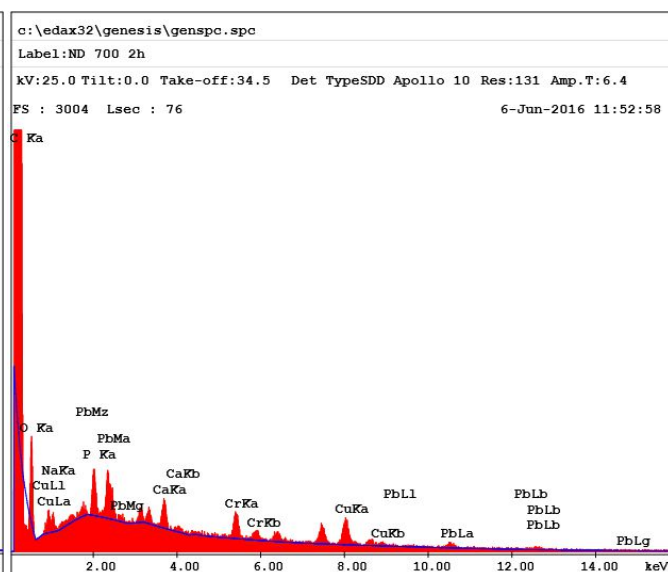
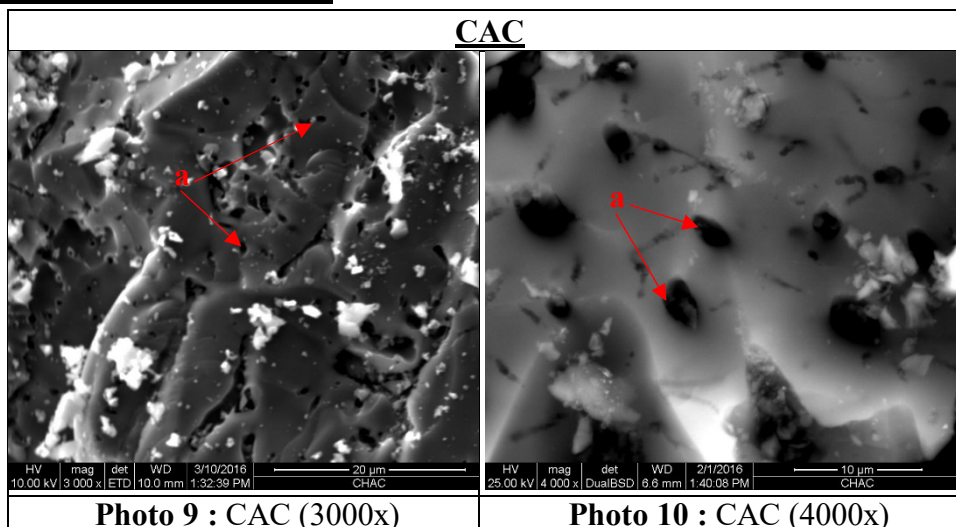


Figure 14 : Composition chimique du ND 700 après adsorption

Pour le charbon actif commercial



a: pores

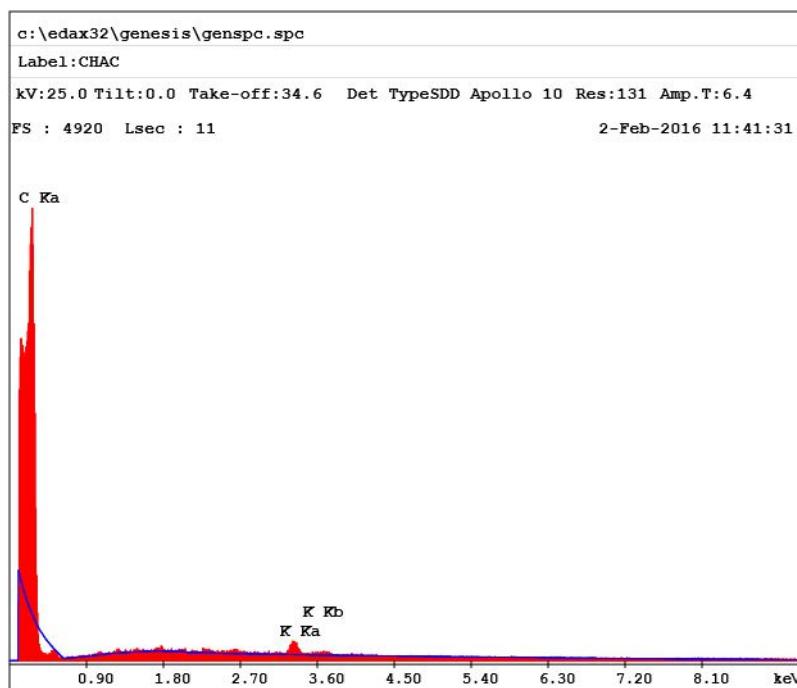


Figure 15 : Composition chimique du CAC

Les **photos 4 et 7** montrent que la morphologie de surface des GO et ND carbonisés à 700°C a subi des changements significatifs suite à l'activation thermique combinée avec l'activation chimique et a une structure très poreuse et homogène. Les pores de la surface sont clairement identifiables. On peut déduire que l'activation thermique et chimique peut rendre la structure de GO et ND plus poreuse par rapport aux adsorbants naturels.

Les images après adsorption, montre que les pores caractérisant les deux adsorbants retiennent les polluants étudiés (Pb et Cr) et la composition chimique des deux adsorbants donnée par EDAX confirme ça par l'existence de ces molécules dans les **figures 12 et 14**.

D'après les **photos 9 et 10**, il est remarquable que la morphologie de surface du CAC, soit comparable avec celle trouvée dans les charbons valorisés. Les pores sont clairement identifiables.

II.2. Etude des paramètres d'adsorption des métaux lourds

II.2.1. Le temps de contact

Les figures ci-dessous illustrent le profil de la quantité de métal adsorbé q_e par adsorbant en fonction du temps de contact pour le plomb et le chrome.

Pour le plomb

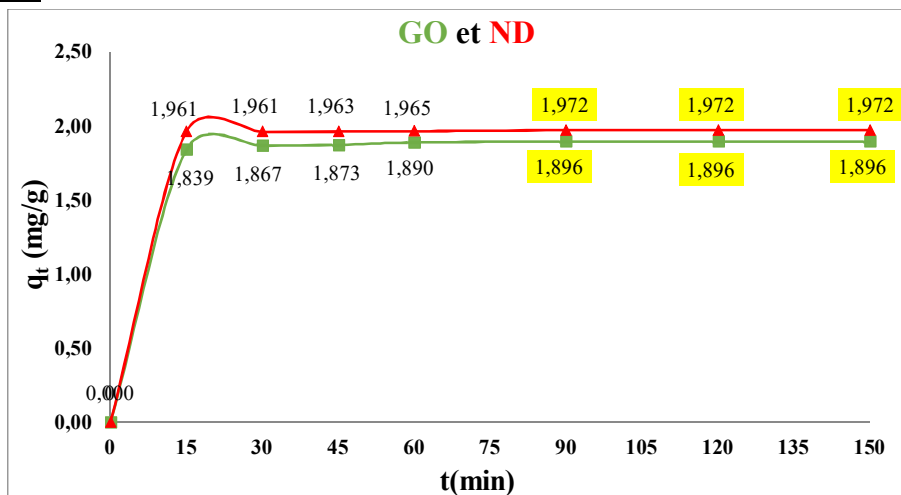


Figure 16 : Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbant-adsorbant. ($m=0,2$ g, $C_i=20$ mg/l, $W= 350$ tr/min, $pH= 5.6$ et $T= 20^\circ C$).

Pour le chrome

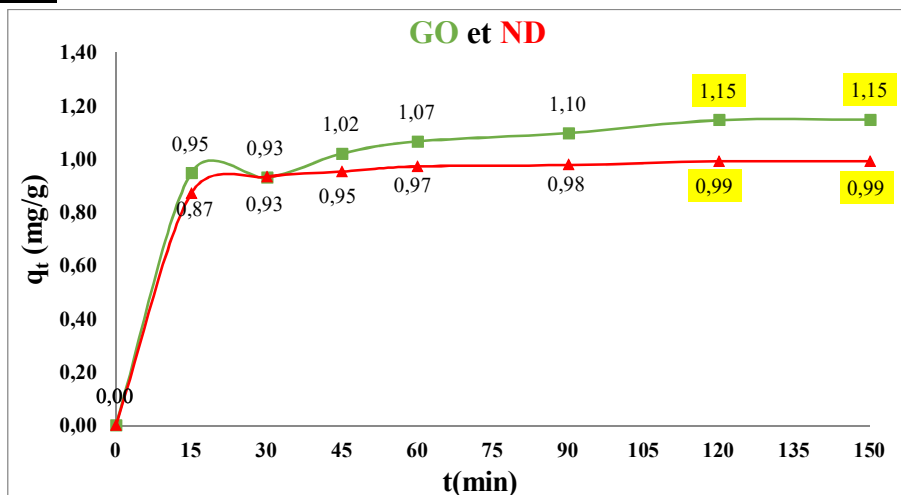


Figure 17 : Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbant-adsorbant. ($m=0,2$ g, $C_i=20$ mg/l, $W= 350$ tr/min, $pH= 5.6$ et $T= 20^\circ C$).

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption du Pb et du Cr par les GO et les ND permet de mettre en évidence deux zones:

- **La première partie :** révèle une adsorption rapide (60 minutes) avec des taux d'adsorption de l'ordre de 99 % pour le Pb par les deux adsorbants (ND et GO) et un taux de 86,64% et 70,34% pour le Cr par les GO et les ND respectivement. ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des différents adsorbants.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

- **Dans la deuxième partie**, l'adsorption est devenue plus lente jusqu'à saturation des sites et cela peut être dû à la diminution de la surface de contact après occupation de la majorité des sites actifs. Cette partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption des solutés est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes, les sites se sont couverts avec les ions métalliques (SUSMITA et KRISHNA, 2008).

Les courbes cinétiques des **figures 16 et 17** montrent une adsorption rapide pour les deux métaux Cr et Pb. Avec l'adsorbant GO, c'est le Cr qui est le plus adsorbé, par contre avec les ND, l'adsorption est plutôt en faveur du Pb. Cependant l'équilibre est atteint au bout de 120 min de contact quel que soit le type d'adsorbant. Ce temps de deux heures (120 min) sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât.

Rendement des deux adsorbants

Pour le plomb

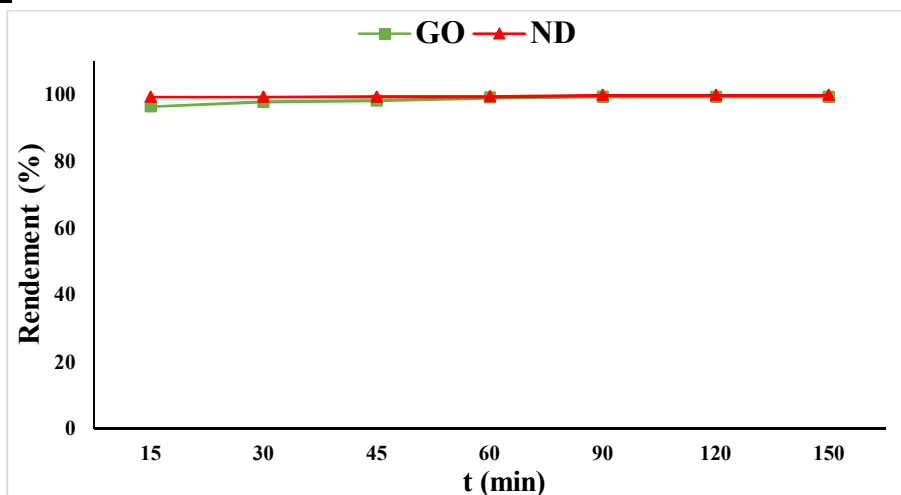


Figure 18 : Rendement d'adsorption du Pb par les GO et les ND

Pour l'adsorption du Pb, on constate d'après la courbe ci-dessus (**figure 18**) que le ND a un rendement d'adsorption légèrement plus élevé que celui du GO.

Pour le Chrome

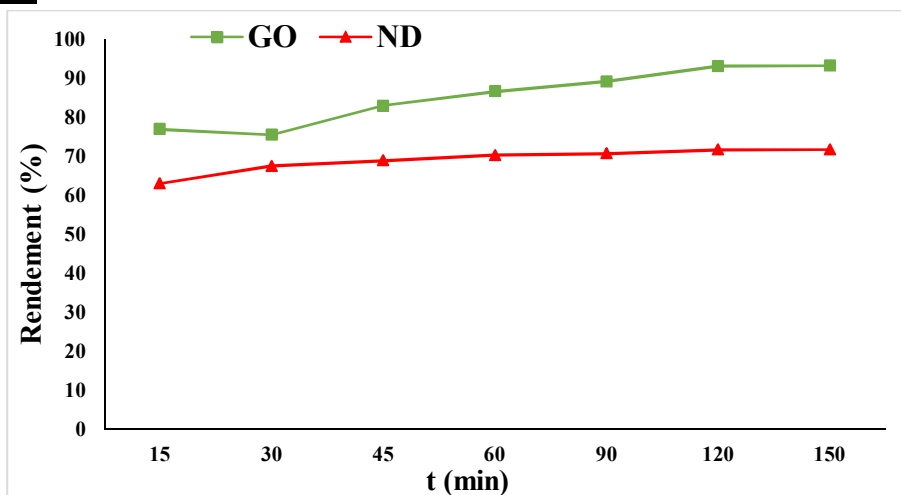


Figure 19 : Rendement d'adsorption du Cr par les GO et les ND

D'après la courbe ci-dessus (**figure 19**) on remarque clairement que pour l'adsorption du Cr, le rendement d'adsorption le plus élevé est celui du GO puis vient celui du ND.

II.2.2. La concentration initiale

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le comportement des grignons d'olives et noyaux de dattes en fonction de la concentration initiale du métal (chrome et plomb). Les différentes concentrations métalliques utilisées varient de 5 mg.L^{-1} à 25 mg.L^{-1} . Tous les essais ont été effectués sous 350 tr/min pendant 120 minutes à température ambiante.

Les résultats obtenus sont illustré dans les **figures 20 et 21** ci-dessous.

Pour les GO

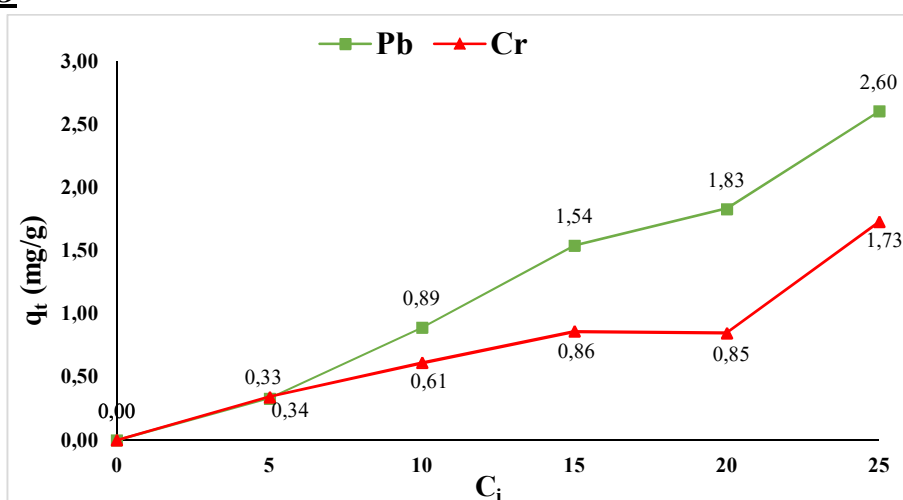


Figure 20 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux par les GO. ($m=0,2 \text{ g}$, $t=120 \text{ min}$, $W= 350 \text{ tr/min}$, $\text{pH}= 5.6$ et $T= 20^\circ\text{C}$).

Pour les ND

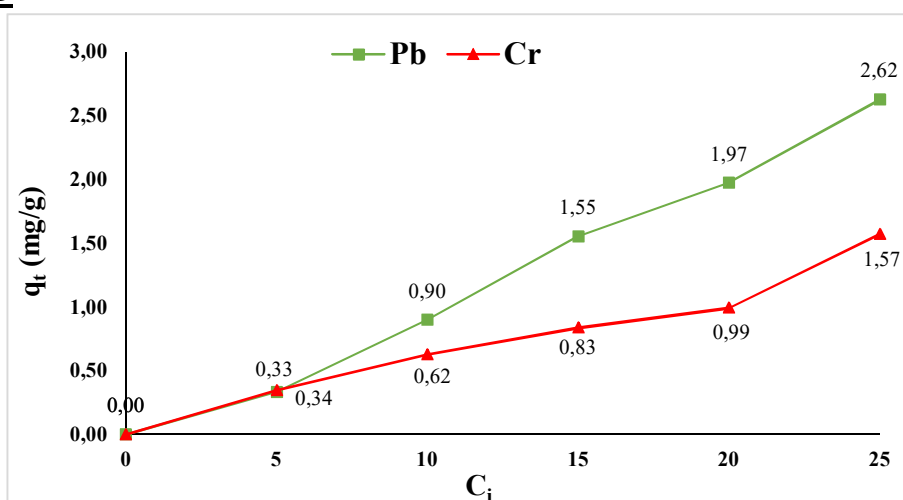


Figure 21 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux par les ND. ($m=0,2 \text{ g}$, $t=120 \text{ min}$, $W= 350 \text{ tr/min}$, $\text{pH}= 5.6$ et $T= 20^\circ\text{C}$).

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous remarquons que la capacité d'adsorption des métaux augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution, pour les deux adsorbants. L'adsorption a atteint son maximum avec la concentration initiale de 25mg/l avec une quantité adsorbé de plomb de 2.60 mg/g et 2.62 respectivement pour les deux adsorbants GO et ND. Pour le chrome la quantité maximum adsorbé est de 1.73 mg/g et 1.23 respectivement pour les deux adsorbants GO et ND.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale peut être due à l'augmentation de la surface spécifique d'adsorption.

II.2.3. Le pH

L'effet du pH sur la capacité d'adsorption a été étudié en prenant en considération une gamme de pH de la solution multiéléments à savoir: 2, 4, 5.6, 6 et 8.

Pour les GO

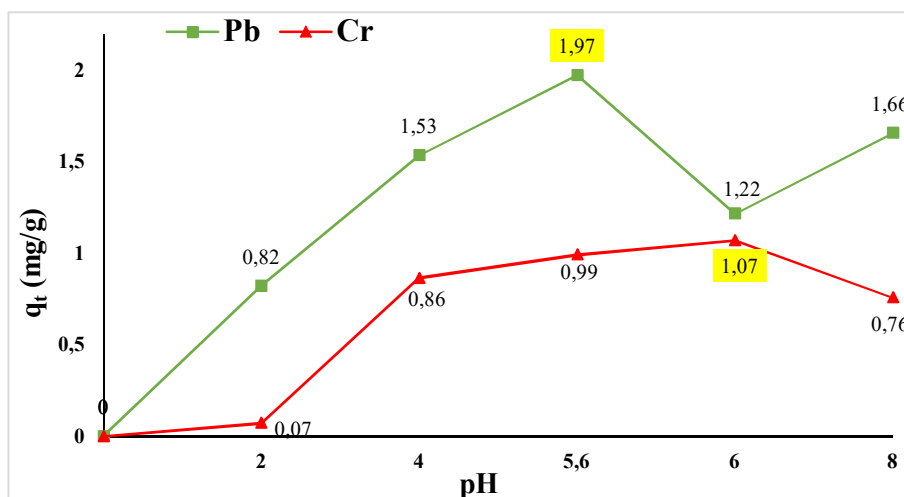


Figure 22 : Influence du pH sur l'adsorption des métaux par les GO. (m=0,2 g, t=120 min, W= 350 tr/min, Ci=20 mg/l et T= 20°C).

Pour les ND

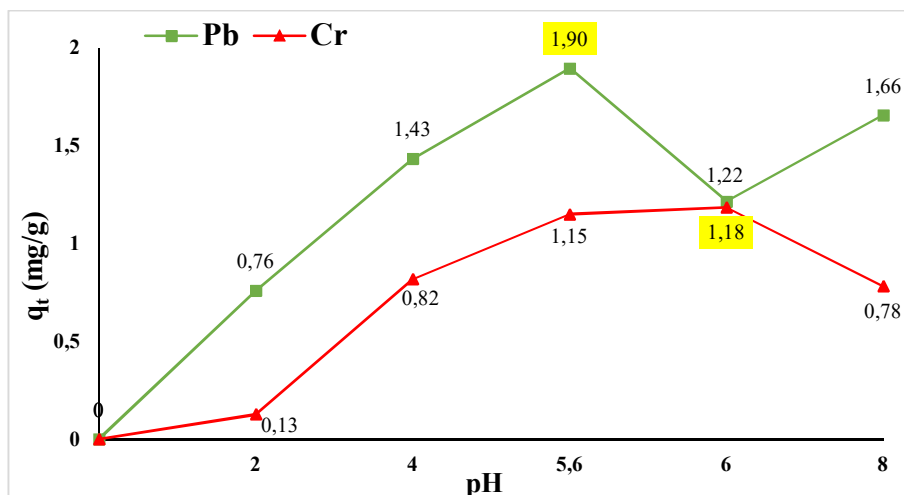


Figure 23 : Influence du pH sur l'adsorption des métaux par les ND (m=0,2 g, t=120 min, W= 350 tr/min, Ci=20 mg/l et T= 20°C).

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution. Ceci est dû d'une part à l'implication des mécanismes qui sont à leur tour très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques (ABOLLINO *et al.*, 2003), et d'autre part, à l'ion Hydrogène, principal concurrent des solutés et de la spéciation chimique des ions métalliques sous l'influence du pH de la solution (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

Les résultats obtenus ont permis de constater que le maximum de rétention des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution (de 2 à 5.6 pour le Pb et à 6 pour le Cr) à cause de la compétition entre les métaux et les protons pour les mêmes sites actifs. Une plus forte concentration de H^+ dans la solution entraîne une compétition avec les métaux pour les sites d'adsorption, les ions hydronium sont plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grande mobilité (ABOLLINO *et al.*, 2003 ; RUHAN *et al.*, 1999).

Lors de l'augmentation du pH les sites actifs sur les deux adsorbants se dissocient et deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution. A un pH > 6 pour le Cr on constate une précipitation de ce dernier, ce qui cause une diminution de sa rétention.

Pour le Pb on remarque qu'à un pH > 5.6 il existe une précipitation de ce dernier, ce qui cause une diminution de sa rétention puis à un pH > 6 on constate une redissolution du Pb qui a engendrée l'augmentation de sa rétention.

En milieu très acide, les ions s'adsorbent difficilement à la surface déjà saturée par les ions H^+ , très mobiles, qui s'insèrent plus rapidement. Cet effet se résorbe en augmentant le pH, car il y'a une diminution dans la compétition entre les ions H^+ en solution et les cations métalliques au niveau des sites d'adsorption de surface (MIMANNE *et al.*, 2014).

II.2.4. La température

Des essais de biosorption par des grignons d'olives et noyaux de dattes à différentes températures (20, 30 et 40 °C) ont été menés, afin d'étudier l'effet de la température sur la fixation des différents métaux à une concentration initiales en métal (20 mg/l). Les **figures 24 et 25** donnent les capacités de biosorption de chaque métal à différentes températures en fonction du temps de contact.

Pour les GO

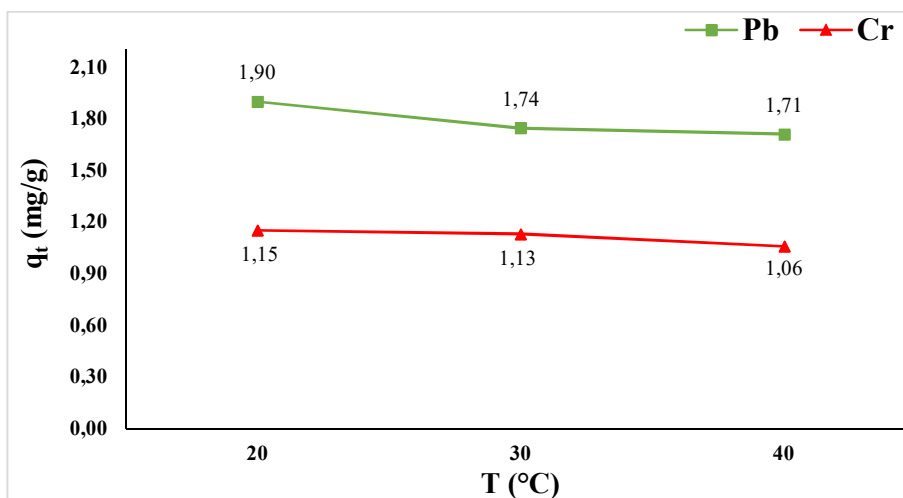


Figure 24 : Influence de la température sur l’adsorption des métaux par les GO. (m=0,2 g, t=120 min, W= 350 tr/min, Ci=20 mg/l et pH=5.6).

Pour les ND

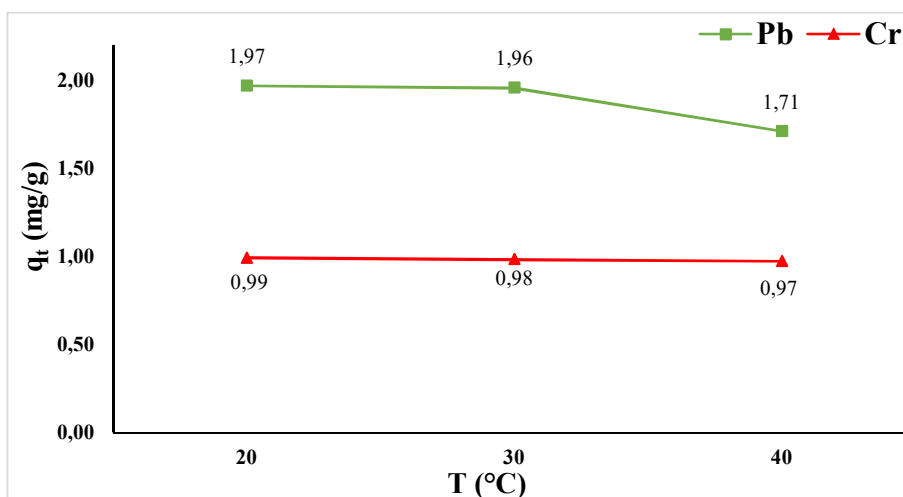


Figure 25 : Influence de la température sur l’adsorption des métaux par les ND. (m=0,2 g, t=120 min, W= 350 tr/min, Ci=20 mg/l et pH=5.6).

En examinant les profils de la capacité maximale de biosorption du chrome et de plomb à différentes températures (20°C, 30°C et 40°C), il a été constaté à partir des **figures 24 et 25**, qu’avec une augmentation de la température, la capacité d’adsorption diminue légèrement et c’est le plomb qui subit plus l’influence de la température, que le chrome et cela pour les deux adsorbants.. Cette observation montre que l’adsorption des deux métaux Pb et Cr est indépendante de la température dans l’intervalle étudié.

La nature exothermique est également indiquée par la diminution de la quantité d’adsorption à des températures croissantes.

II.3. Etude de la cinétique d'adsorption

II.3.1. La cinétique d'adsorption pour le plomb

Les figures 26 et 27 illustrent la représentation de la cinétique d'adsorption par les deux équations du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.

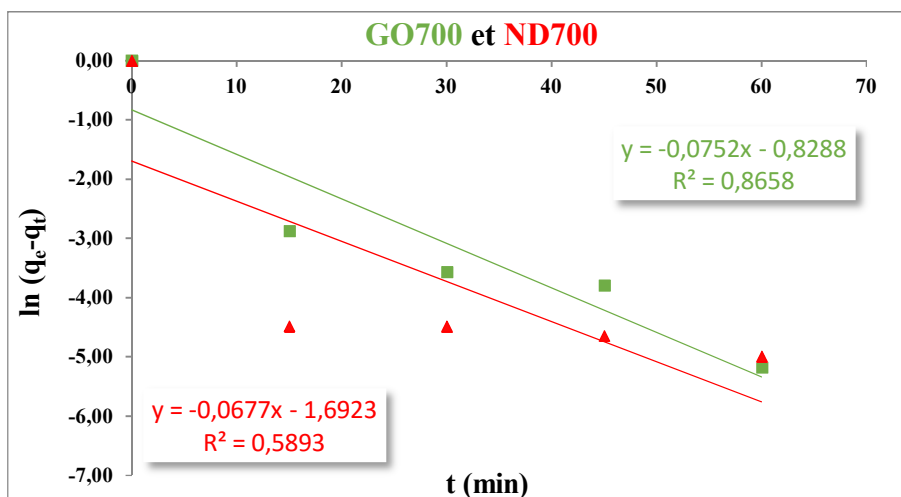


Figure 26 : Application du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.

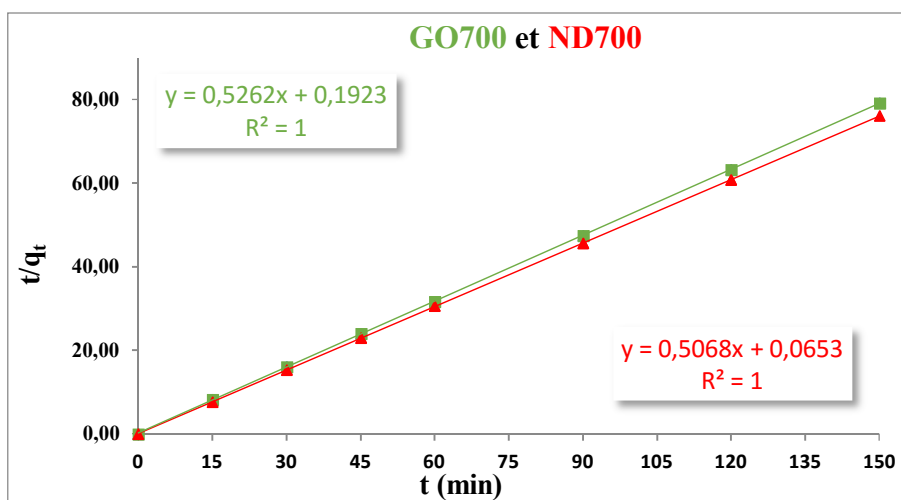


Figure 27 : Application du pseudo second ordre pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.

II.3.2. La cinétique d'adsorption pour le chrome

Les figures 28 et 29 illustrent la représentation de la cinétique d'adsorption par les deux équations du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.

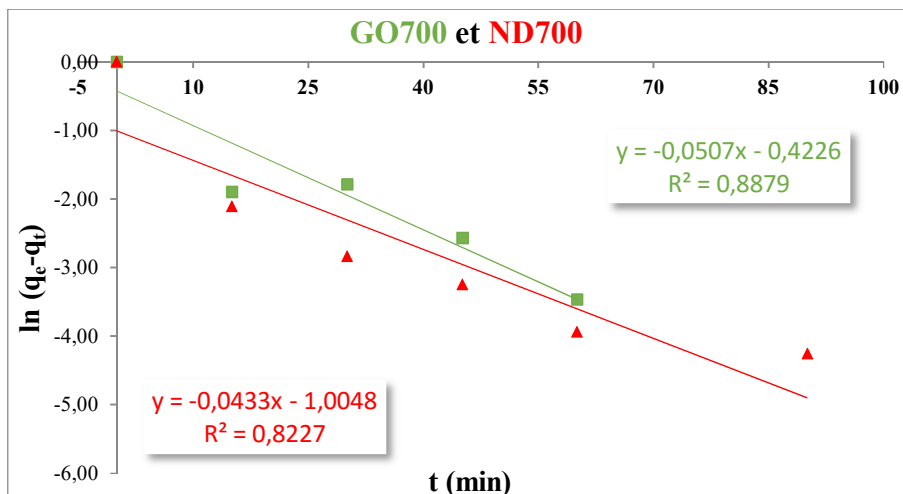


Figure 28 : Application du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.

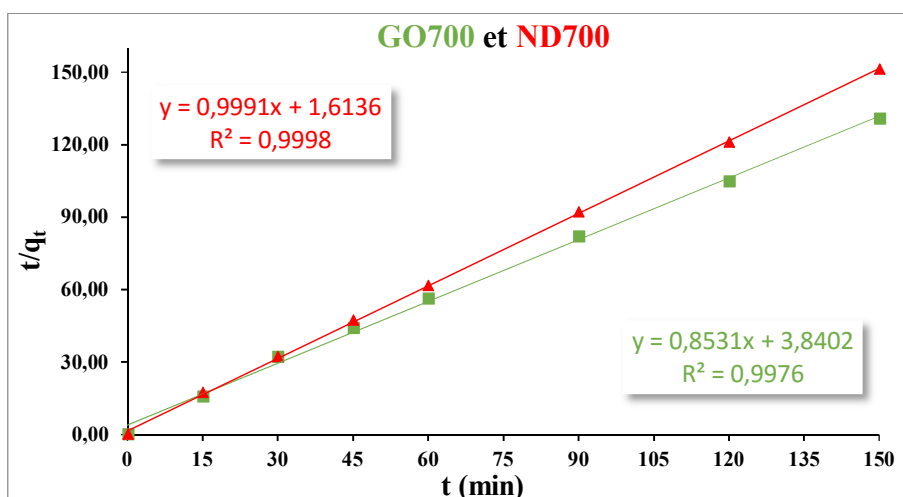


Figure 29 : Application du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.

Les coefficients de corrélation de l'équation cinétique du pseudo – second ordre, sont élevés (=1 pour le Pb et >0.99 pour le Cr) et les valeurs théoriques $q_{e, cal}$ obtenues à partir de cette équation sont très proches de celles de l'expérimentation (tableau XXII), ce qui nous permet de déduire que l'adsorption du plomb et du chrome sur les deux adsorbants est mieux représentée par le processus cinétique du pseudo – second ordre.

Les valeurs des paramètres de l'équation linéaire du pseudo – second ordre ainsi que ses coefficients de corrélation sont récapitulés dans le tableau ci-dessous:

Tableau XXII : Paramètres cinétiques de l'équation du pseudo –second ordre

Adsorbant	Pb GO	Pb ND	Cr GO	Cr ND
Pseudo-second-ordre				
$q_{e, \text{exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1.89	1.97	1.15	0.99
$q_{e, \text{cal}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1.90	1.97	1.17	1
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	1.43	3.94	0.189	0.619
R^2	1	1	0.997	0.999

II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats de modélisation de l'adsorption par les deux modèles d'isotherme à savoir le modèle de LANGMUIR et celui de FREUNDLICH sont représentés dans les **figures 30 à 33**.

Les isothermes de Langmuir et Freundlich sont respectivement évalués par les tracés graphiques des relations suivantes : $1/q_e = f(1/C_e)$ et $\ln q_e = f(\ln C_e)$. Les courbes obtenues sont illustrées ci-dessous.

II.4.1. Application pour le plomb

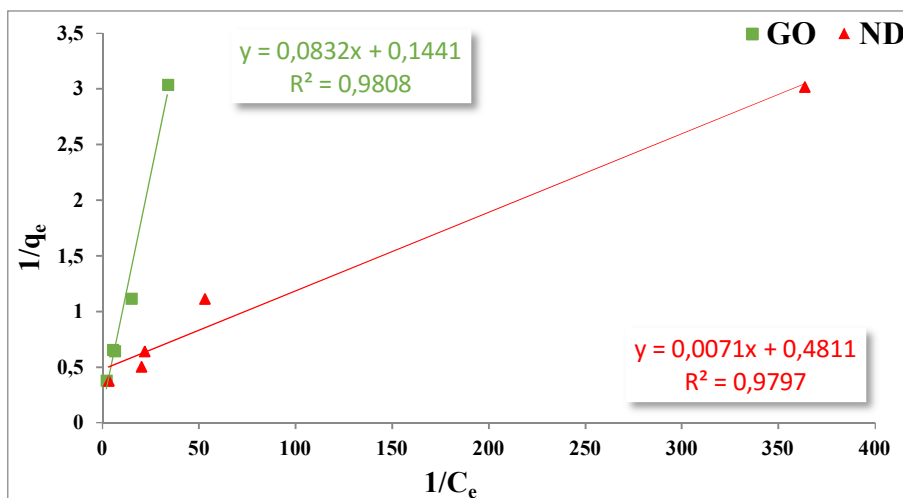


Figure 30 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.

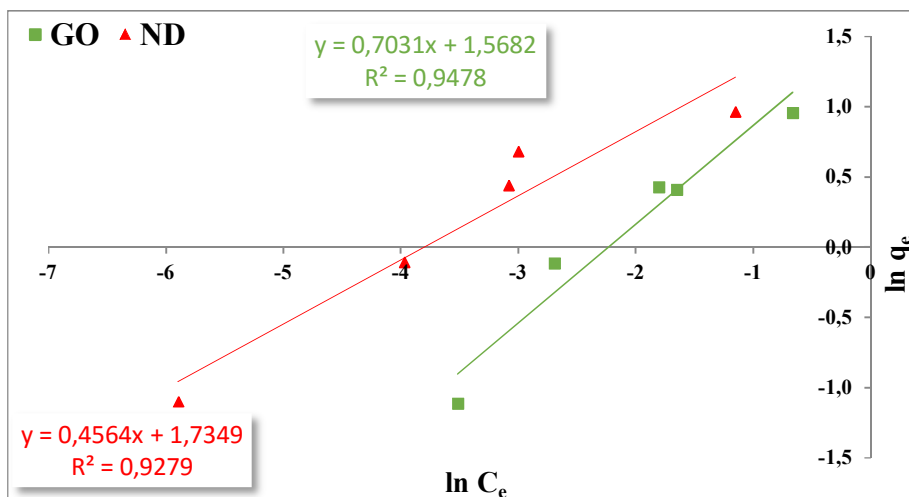


Figure 31 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Pb sur les charbons actifs valorisés.

II.4.2. Application pour le chrome

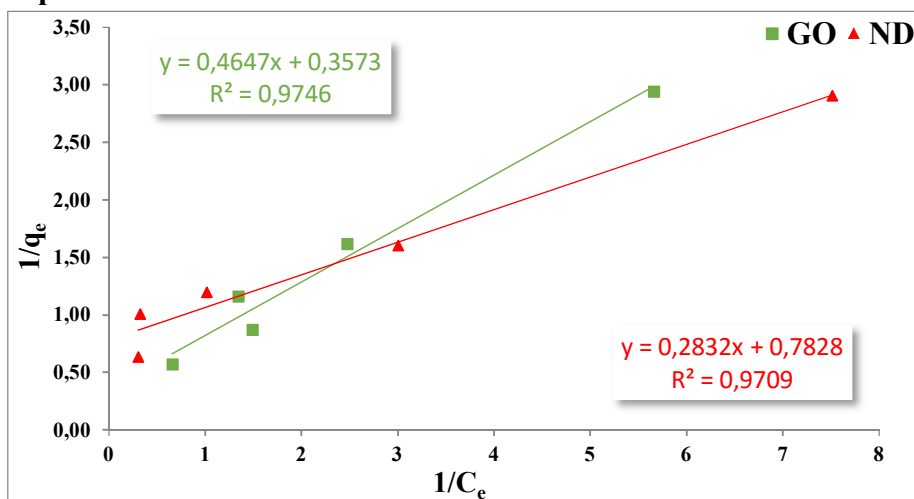


Figure 32 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.

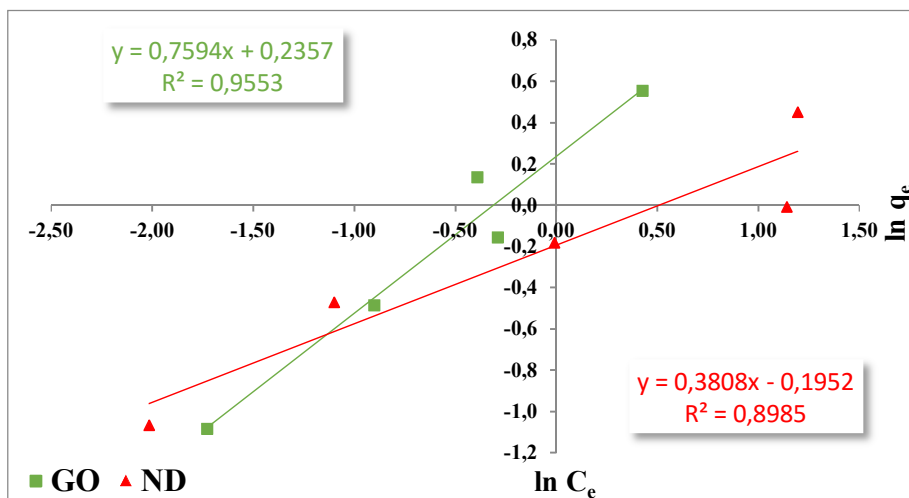


Figure 33 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cr sur les charbons actifs valorisés.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs des paramètres des deux modèles ainsi que leurs coefficients de corrélation sont récapitulés dans le tableau ci-dessous:

Tableau XXIII : Résultats de modélisation des isothermes de LANGMUIR et FREUNDLICH

ADSORBANT	ADSORBAT	LANGMUIR					FREUNDLICH			
		$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	K_L L/mg	R_L	R^2	1/ n	n	K_F L/mg	R^2
GO	Plomb	1.89	6.93	1.73	0.027	0.980	1.348	0.74	0.10	0.947
	Chrome	1.15	2.79	0.76	0.061	0.974	0.759	1.31	1.26	0.955
ND	Plomb	1.97	2.07	71.42	0.002	0.979	0.456	2.19	5.66	0.927
	Chrome	0.99	1.27	2.77	0.017	0.970	0.380	2.63	1.21	0.898

D'après le modèle de Langmuir

La viabilité d'une adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L , définit comme suit (LACOUR *et al*, 2001) :

$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad \text{(Equation 10)}$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution.

Les valeurs de R_L indiquent le type d'isotherme, définie comme irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$), ou défavorable ($R_L > 1$) (DONIA, 2008 ; OUBAGARANADIN, 2007).

Et d'après le modèle de Freundlich

Le paramètre d'intensité, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque $1/n=0$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Lorsque $1/n < 1$: l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

Lorsque $1/n > 1$: l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue (OZACAR et SENGIL, 2003).

Donc d'après les résultats obtenus, l'isotherme de Langmuir est le plus favorable pour représenter l'adsorption du plomb et du chrome sur les deux adsorbants.

Les paramètres essentiels déterminés aussi bien ceux de Langmuir que ceux de Freundlich démontrent le caractère bon adsorbant des deux charbons actifs valorisés et une meilleure adsorption du Pb. En effet comme le montre le **tableau XXIII**, les valeurs du coefficient R_L , sont inférieures à 1 ce qui veut dire que les conditions de l'adsorption sont favorables (DONIA, 2008 ; OUBAGARANADIN, 2007).

II.5. Etude de cas

II.5.1. Pour les effluents de la tannerie (chargés en Cr)

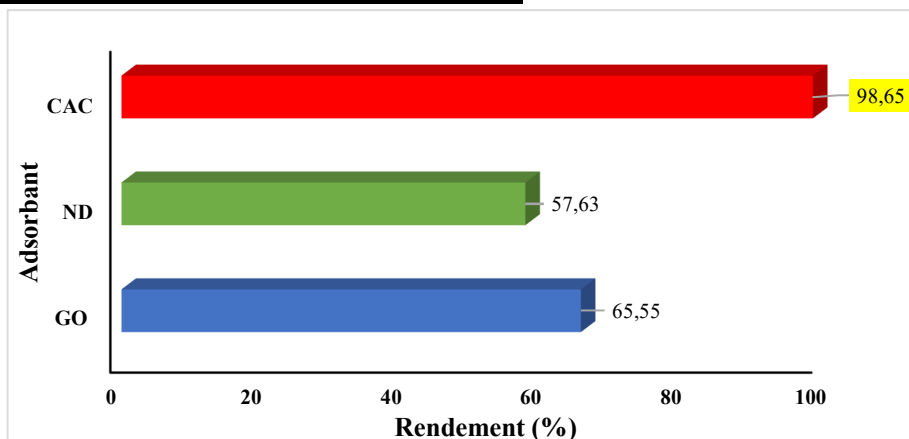


Figure 34 : Rendement d'adsorption des différents adsorbants sur les effluents de la tannerie

D'après l'histogramme ci-dessus en remarque que pour l'adsorption du Cr, le CAC a le rendement le plus élevé suivi par le GO puis enfin par le ND. Ce qui confirme les résultats trouvés avec les essais de laboratoire (solution synthétique).

II.5.2. Pour les effluents de l'industrie de peinture (chargés en Pb)

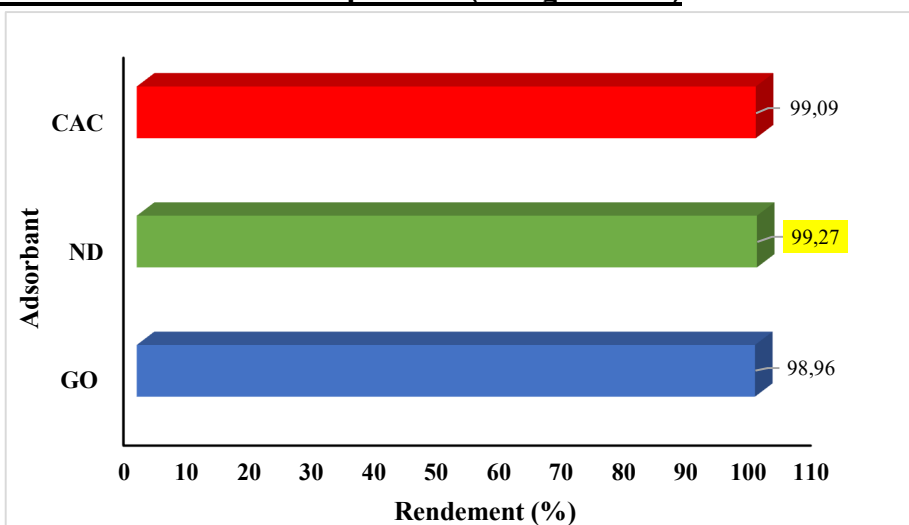


Figure 35 : Rendement d'adsorption des différents adsorbants sur les effluents de l'industrie de peinture.

Pour l'adsorption du Pb en constate d'après l'histogramme ci-dessus que, le ND a le rendement le plus élevé suivi par le CAC puis enfin par le GO. Ce qui confirme aussi les résultats trouvés avec les essais sur la solution synthétique.

CONCLUSION

Des quantités colossales de grignons d'olives et de noyaux de datte sont annuellement jetées dans la nature. Cette biomasse peut être économiquement revalorisée si elle est bien exploitée. Elle peut être utilisée comme source potentielle pour la préparation des charbons activés.

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est la fabrication du charbon actif à partir des déchets naturels ligno-cellulosiques, autrement dit de noyaux de dattes et de grignons d'olive, puis de caractériser les charbons obtenus.

La bonne préparation des échantillons à la carbonisation à 700 °C et au traitement chimique à l'acide phosphorique a permis d'obtenir des charbons avec des propriétés physico-chimiques et structurales comparables avec celles trouvés dans le charbon actif commercial et dans la littérature.

La seconde étape, c'est l'application de ces derniers dans les essais d'adsorption du chrome et du plomb. En premier lieu sur des solutions synthétiques puis sur des échantillons réels (effluents industriels).

Les tests d'adsorption réalisés sur les deux charbons actifs valorisés ont conduit à des rendements d'adsorption relativement importants allant de 70% à plus de 99%. L'adsorption des deux métaux (Pb et Cr) est compatible avec le modèle de Langmuir dont les coefficients de corrélation pour les deux métaux sont supérieurs à 0,97. Aussi la cinétique d'adsorption du plomb et du chrome sur les deux biosorbants peut être exprimée par une loi cinétique du second ordre.

Les résultats obtenus montrent d'une part que la rétention est prévisible à partir des isothermes d'adsorption en accord avec le modèle de Langmuir et d'autre part que les adsorbants choisis présentent des sélectivités préférentielles vis à vis du plomb et du chrome.

D'après les résultats des essais effectués sur les échantillons réels, on remarque que le rendement d'adsorption des deux adsorbants valorisés est très important pour les deux métaux (Pb et Cr) entre environ 60 à 99.27%. Aussi on constate que pour les deux adsorbants, le rendement obtenu pour le plomb est similaire à celui du charbon actif commercial.

Par conséquent, le recyclage des matières organiques obtenues à partir de ce processus agro-industriel pourrait représenter une alternative valable et indispensable pour les stations de traitement de l'eau de consommation humaine ainsi que pour les STEPs en même temps une solution écologique et un débouché économique durable. En effet, ces technologies de production plus propre permettront à l'avenir la réduction de la pollution et doivent être davantage utilisées par les entreprises concernées par les problématiques environnementales.

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude en essayant d'étudier l'adsorption des métaux lourds en système dynamique (en colonne). Un autre volet est à prospecter à savoir l'utilisation des déchets agroalimentaires (les noyaux de dattes et les grignons d'olives) imprégné par un polymère conducteur par voie électrochimique dans l'électro-sorption des métaux lourds.



**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE**

REFERENCES

- ABOLLINO. O, ACETO. M, MALANDRINO. M, SARZANINI. C, MENTASLI. E., (2003). *Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substance*. Water research, 37: 1619-1627.
- AGARWAL.K. (2009)., *Heavy metal pollution*. New Delhi: S.B. Nangia.
- AMRANI. Y. (2002)., *Comportement d'un stock de la pâte de datte traitée par thermisation en atmosphère modifié et au froid*. Mémoire d'ingénieur d'état en agronomie, Mostaganem, 16 p.
- ANONYME1. (1998)., *Rapport n°42 Août 1998, Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leurs gestion*. Académie des Sciences, Editions Tec et Doc.
- ANONYME2. (2015)., http://sidab.caci.dz/?page_id=427). (Consulté le 09/03/2016).
- AZIRI.S. (2012)., *Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. Mémoire de Magister*. Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou.
- BELKBIR. Z. (2007)., *Valorisation des déchets agro-alimentaires, cas des grignons d'olive* : Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- BENSADALLAH. L., (2005)., *Effet du champ électrique sur l'hydrolyse enzymatique des grignons d'olive*. Mémoire de Magister, ENP.
- BENSEMMANE A., 2009. L'oléiculture: Développons le secteur de l'Huile d'Olive en Algérie. Revue Fillaha Innove N°4 Avril-Mai 2009. 23p.
- BERNARDET. V., (2005). « *Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI* ». Thèse doctorat, université de Bourgogne.
- BERTHELIN.J & BOURRELIER. P., (1998). *Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion*. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation.
- BESBES. S, HENTATI. B, BLECKER. C, DEROANNE. C, ATTIA. H., (2005). *Microbiol, Hyg, Alim* (17) (50) 3-11.
- BLANCHARD. C., (2000). *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p.
- BLAZQUEZ. G., (2005). *Removal of cadmium ions with olive stones: the effects of some parameters* . Process biochemistry, Vol.40, pp. 2649-2654.
- BOULEKRAOUE. S., (2012). *Évaluation de la contamination d'Oued El Harrach par métaux lourds*. Présentation exposée lors d'un séminaire conjoint Algérie-Japon, Alger, en Avril-2012.
- BRASQUET. C et LE CLOIREC. P., (1997). *Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments*. Carbon 35 (9), 1307-1313.
- CHITOUR. C.E., (2004). *Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Tome 2, O.P.U (Alger).

REFERENCES

- DAOUDI. L., (1994). *"Etude des caractères végétatif et fructifère de quelques variétés d'oliviers locales et étrangères cultivés dans la station expérimentale d'arboricultures fruitière de Sidi Aïch"*., Thèse de Magister, INA.
- DEGREMONT., (1989) « Mémento, technique de l'eau ». 10^{ème} édition copyright.
- DI BENEDETTO.M., (1997). *Les métaux lourds: Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractéristion*. Dossier SAM 1997. Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- DJOUAB. A., (2007). *Préparation et incorporation dans la margarine d'un extrait de dattes des variétés sèches*. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes.148p.
- DONIA, A.M, ATIA. A.A, ELWAKEEL. K.Z., (2008) *Selective separation of mercury (II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde*. Journal of Hazardous Materials 151, 372–379.
- DURÁN-VALLE. C.J, GÓMEZ-CORZO. M, PASTOR-VILLEGAS. J, GÓMEZ –SERRANO. V, (2005). *Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, (73) 59–67.
- DUVERNEUIL. P, FENOUILLE. B et CHAFFOT. C., (1997). *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issus des traitements des effluents*, Editeur Lavoisier.
- EDELINE, F., (1998). « L'épuration physico – chimique des eaux ». Théorie et technologie, 4^{ème} édition. CEBEDOC. SPRI. Liège.
- EVAGELIA T, HARRIS N. LAZARIDES and KONSTANTINOS B., (2004). *Olive Mill Wastewater Treatment*. . Petrotos Aristotle University of Thessaloniki, Department of Food Science and Technology, 54006, Thessaloniki, Greece.
- FAOSTAT., 2013. Site web : <http://faostat.fao.org/>
- FIOL. N, VILLAESCUSA. I, MARTINEZ. M, MIRALLES. N, POCH. J, SERAROLS. J., (2006). *Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stones waste*. Separation and purification Technology, Vol.50, pp. 132-140.
- FREUNDLICH. H.M.F., (1906). *Over the adsorption in solution*. Journal of Physical Chemistry, 57, 385–470.
- FREUNDLICH. H.M.F., (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, . Methuen, London, UK.
- FRIEDLI. C.K.W., (2002). *Chimie générale pour ingénieur*. Presses polytechniques et universitaires romandes - Lausanne.
- GARG. VK, BANSAL. M, GARG. U, SINGH. D., (2009). *Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk*. Journal of Hazardous Materials 162: 312-320.
- GHARIB. H & OUDERNI. A.G., (2005). « *Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique* ». Récent progrès en génie civil, n° 92, Ed SFGP, Paris, France.

REFERENCES

- GHODBANE. I, NOURI. L, HAMDAOUI. O, CHIHA. M., (2008). *Kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark*. Journal of Hazardous materials, Volume 152, Page 148-158, Issue 1, 21 March 2008.
- GOUZY. A et DUCOS. G., (2008). *La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement*. Air Pur N° 75 - Deuxième semestre 2008.7
- HAMEED.B. H, (2009). *Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent*. Journal of Hazardous Materials. 162, 344–350.
- HANNACHI. S, KHITRI. D, BENKHALIFA. A, BRAC De PERRIERE. R.A., (1998). *Inventaire variétal de la palmeraie Algérienne*. 225p.
- HASSAN. AF, MORTADA. WI, HASSANIEN. MM (2013). *Preparation and characterization of activated carbon based rice husk and its use for pre-concentration of Pb (II)*. International Journal of Modern Chemistry 5: 101-117.
- HAWARI.H & MULLIGA, C., (2005). « *Biosorption of lead (II), Cadmium (II), copper (II) and Nickel (II) by anaerobic granular biomass*». Bioresource Technol, 97. p 692–700.
- HO. YS, MCKAY G., (1999). *Kinetic model for lead (II) sorption onto peat*. Ads Sci Technol;16: 943–55.
- ILEY. M, MARCH. H, RODRIGUEZ REINOSO. F., (1973). *The adsorptive properties of carbonised olive stones*. Carbon, Vol.11, pp. 633-638.
- JORA., (2006). *Décret Exécutif n°06-141, Définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels*. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Algérie: JO N° 26 du 23 Avril 2006, Page 4.
- JORA., (2011). *Décret Exécutif n° 11-125, Relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine*. Ministère des Ressources en Eau, Algérie: JO N° 18 du 23 Mars 2011, Page 6.
- JORA., (2011). *Décret Exécutif.n°11-219, Fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations*. Ministère des Ressources en Eau, Algérie.: JO N° 34 du 19 Juin 2011, Page 4.
- JORA., (2012). *Arrêté interministériel du 2 janvier 2012, Fixant les spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation*. Ministère des Ressources en Eau, Algérie: JO N° 41 du 15 Juillet 2012, Page 18.
- LACOUR. S, BOLLINGER. J.C, SERPAUD. B, CHANTRON. P, ARCOS. R., (2001) *Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles*. Analytica Chimica Acta 428 121–132.
- LANGMUIR.I., (1916). *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*. Journal of the American Chemical Society, 38, 2221–2295.
- LANGMUIR. I., (1918). *The adsorption of gases on plane surfaces of glass. mica and platinum.*. Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.

REFERENCES

LAURENT. J. L., (1994). *L'assainissement des agglomérations techniques d'épuration actuelles et évolutions*. Les agences de l'eau et le ministère de l'environnement. France.

LIONS. J., (2004). *Etude hydrogéochemique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France 248p.

MATATOV-MEYTAL.Y et Sheintuch. M., (2002), *Catalytic fibers and cloths*, *Applied Catalysis A General* 231, 1-16.

MEKHALIF. F., (2009). *Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement*. Mémoire de magister présenté à l'Université du 20 Août 1955 SKIKDA.

MENDIL M., 2009. L'oléiculture: Expériences algériennes. *Revue Fillaha, Innove* N°4 Avril-Mai 2009. 23p.

METIDJI. M., (2011). *Valorisation d'un déchet de bois pyrolysé pour la production de charbon actif*. Mémoire magister présenté à l'université M'Hamed BOUGARA de Boumerdes et l'École des Mines de Nantes (France). 69p.

MIMANNE. G, BENHABIB. K, BENGHALEM. A, TALEB. S., (2014). *Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien* *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (4) (2014) 1298-1307.

MOALI. M (2010). *Etude de la pollution dans le bassin versant d'Oued-El Harrach*. Présentation exposée lors du séminaire conjoint Algérie-Japon, Alger, 26 et 27 avril 2010.

MUNIER. P., (1973). *Le palmier dattier*. Ed G-P Maisonneuve, la rose. Paris.

NEFZAOUI. A., (1991). *contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous produits*. Ecole Supérieure d'horticulture Sousse, Tunisie : option méditerranéennes, série séminaire N° 16, pp.101-108.

OUBAGARANADIN. J.U.K, SATHYAMURTHY. N, MURTHY. Z.V.P., (2007). *Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon*. *Journal of Hazardous Materials* 142 165–174.

OZACAR, M., SENGIL, I. A., (2003). *Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions*. *J. Hazard. Mater.* 98 211 – 224.

PARK. S.H, MCCLAIN. S, TIAN. Z.R, SUIB S. L, KARWACKI. C., (1997) *Chem. Mater.* 9- 176.

MATE., (2003). *Rapport sur l'état et l'avenir de l'environnement (RNE)*. Edité par l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD) sous tutelle Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) du avec la collaboration de l'agence allemande pour la coopération technique – GTZ dans le cadre du programme gestion de l'environnement.

MATE., (2014). *Fiche d'identification de l'Appui à la Gestion Intégrée des Déchets (AGID)*. Edité par Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) dans le cadre du programme de coopération Algéro-belge relatif à la gestion des déchets.

REFERENCES

- ROUQUEROL. F, LEWELLYN. L, DENOYEL. R, ROUQUEROL. J., (2003). *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Les Techniques de l'Ingénieur, P 1050. 24 p.
- RUHAN. A.A, AHMET. S, MUSTAFA. T. (1999). *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macro-fungus (Lactarius scrobiculatus) biomass*. Chemical Engineering Journal. Volume 151, Issues 1–3, 15: 255–261.
- SAKIN ABDRABO. S., (2013). *Analytical methods applied to the chemical characterization and classification of palm dates (Phoenix dactylifera L.) from Elche's Palm Grove*. <http://hdl.handle.net/10045/28817>[consulté en janvier 2015].
- SANSOUCY. R., (1991). *Problèmes généraux de l'utilisation des sous-produits agroindustriels en alimentation animale dans la région méditerranéenne*.
- SERPAUD. B, AL-SHUKRY. M., CASTEIGNEAU. M., MATEJKA. G., (1994). *Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment*. Revues des sciences de l'eau, 7,.
- SPARKS. D. L., (1998). *Environmental soil chemistry*. Academic Press, 267 p.
- SRIVASTAVA. V.C., MALL. I.D, MISHRA. I.M. (2006). *Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash*. Chemical Engineering Journal, 117: 79–91.
- SUN. L et MEUNTER. F., (2003). «*Adsorption, aspects théoriques*». Techniques de l'ingénieur, opération unitaire, J2730.
- SUSMITA. S. G.et KRISHNA. G., (2008) J. Environmental. Management. 87, 46–58.
- TOUZI. A (2015). *Les dattes et la transformation technologique*. Présentation exposée à la 1^{ère} édition du Salon International de la Datte de Biskra « **SIDAB** » organisé du 21 au 24 Mars 2015 à Biskra.
- UBAGO-PEREZ. R, CARRASCO-MARIN. F, FAIREN-JIMENEZ. D, MORENO-CASTILLA. C., (2006). *Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones*. Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70.
- ZED MEZDOUR. D., (2011). *Contribution à l'étude des propriétés électriques dans les matériaux hétérogènes*, Thèse de doctorat en électronique.



ANNEXES

Tableau IV: Relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine (JORA, 2011).

Métal	Valeurs limites (mg/l)
Aluminium	0.2
Fer total	0.3
Antimoine	0,02
Argent	0,1
Arsenic	0,01
Cadmium	0,003
Chrome total	0,05
Cuivre	2
Mercure	0,006
Nickel	0,07
Plomb	0,01
Sélénium	0,01
Zinc	5

Tableau V: Définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels (JORA, 2006).

Métal	Valeurs limites (mg/l)	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations (mg/l)
Aluminium	3	5
Fer	3	5
Cadmium	0,02	0,025
Etain total	2	2,5
Cuivre total	0.5	1
Mercure	0,01	0,05
Nickel	0,5	0,75
Plomb total	0,5	0,75
Chrome total	0,5	0,75
Cobalt	0,1	0,1
Zinc total	3	5

Tableau VI: Fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations (JORA, 2011).

Métal	Valeur maximale (mg/l)	
	Eaux superficielles	Eaux souterraines
Arsenic	0,1	0,01
Cadmium	0,005	0,005
Chrome	0,1	0,05
Cuivre	2	0,05
Mercure	0,01	0,006
Plomb	0,05	0,01
Sélénium	0,05	0,01
Zinc	5	5
Fer dissous	1	0,3

Tableau VII: Spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation (JORA, 2012).

Métal	Valeurs limites (mg/l)
Aluminium	20,0
Arsenic	2,0
Cadmium	0,05
Chrome	1,0

Cobalt	5,0
Cuivre	5,0
Fer	20,0
Plomb	10,0
Mercur	0,01
Nickel	2,0
Sélénium	0,02
Zinc	10,0

Tableau IX: Composition chimiques des composants de l'olive mûre (SANSOUCY, 1991).

Partie	Matières Azotées totales	Matières Grasses	Cellulose brute	Matières 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 %

Tableau X: Composition biochimique des noyaux de dattes (MUNIER, 1973)

Constituants	Teneur en %
Eau	6.46
Glucides	62.51
Protides	5.22
Lipides	8.49
Celluloses	16.20
Cendre	1.12

Tableau XI: Principales variétés de dattes algériennes et leur localisation (AMRANI, 2002).

Variétés	Nombre de palmiers	Localisation
Ghars	2.500.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf, Ouargla, M'zab, El golia.
Deglet Nour	1.500.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf, Ouargla, M'zab, El golia.
Mech Degla	1.500.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf.
Tilemson	500.000	Touat, El Boléa, Gourara, Tidikelt.
Tin-Nacer	400.000	Touat, El golia, Tidikelt.
Degla Beida	300.000	Oued Righ, Zibens, Oued souf.
Tazerzait	100.000	M'zab, Tidikelt, Saoura.
Tegaza	70.000	Tidikelt, Touat, El golia, Hoggar.
Temjouhart	50.000	El golia, Gourara, M'zab.
Takerboucht	42.000	Tidikelt, Touat.
Tafezouine	35.000	M'zab, Oued souf, Oued Righ,
Tanteboucht	10.000	Oued Righ, Ouargla, Tidikelt.
Timedouel	8.000	M'zab, El golia.
Total des palmiers	7.015.000	

Tableau XII: Superficie et production phoenicicole en Algérie (ANONYME2, 2015).

Wilaya	Superficie (hectare)	Nombre Palmiers dattiers	Production en quintaux
Biskra	42 000	4 213 000	2 917 180
El Oued	36 200	3 730 000	2 022 870
Adrar	27 700	3 705 000	865 080

Ouargla	21 400	2 507 000	1 131 300
Béchar	13 900	1 591 000	239 240
Ghardaïa	10 500	1 214 000	470 000
Tamanrasset	7 000	689 000	108 590
Illizi	1 200	126 000	15 580
El Bayadh	920	78 000	6 810
Tebessa	810	61 000	18 000
Khenchela	750	122 000	58 900
Naâma	500	51 000	8 800
Tindouf	430	45 000	6 080
Laghouat	310	33 000	10 860
Batna	190	29 000	12 790
Djelfa	100	9 000	1 500
Total	163 910	18 203 000	7 893 580

Tableau XIII : Fiche technique du charbon actif commercial

Charbon actif en poudre : PULSORB PWX HAV		
Spécifications	Valeur	Unité
Indice d'Iode,	900	mg/g
Surface spécifique	950	m ² /g
pH	8-10	unité
Analyse granulométrique, < 250 µm	100	% poids
< 150 µm	99	
< 75 µm	90	
< 45 µm	75	
< 20 µm	50	
< 10 µm	30	
Analyse granulométrique, tamisage, < 45 µm	65-85	% poids
Diamètre Moyen des Particules	30	µm

Tableau XIV: Classement et caractéristiques des pores du charbon actif (MEKHALIF, 2009).

	Macro pore	Méso pore	Micropore
Rayon en nm	50 - 100	1,8 - 2	< 1,8
Volume en ml/g	0,2 - 0,8	0,02 - 0,1	0,15 - 0,5
Surface massique en m2/g	0,5 - 2	25 - 75	95 % surface totale

Tableau XVII : Composition chimique du GON

c:\edax32\genesis\genspc.spc							
Label:GON							
kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:34.5 Det TypeSDD Apollo 10 Res:131 Amp.T:6.4							
FS : 5678 Lsec : 21 2-Feb-2016 11:43:39							
EDAX ZAF Quantification (Standardless)							
Element Normalized							
SEC Table : Default							
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F	
C K	62.74	72.00	0.3850	1.0098	0.6074	1.0003	
O K	29.33	25.27	0.0416	0.9945	0.1425	1.0000	
CaK	7.93	2.73	0.0773	0.9262	1.0519	1.0000	
Total	100.00	100.00					

Tableau XVIII : Composition chimique du GO 700°C après adsorption

c:\edax32\genesis\genspc.spc						
Label:GO 700 2h						
kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:34.6 Det TypeSDD Apollo 10 Res:131 Amp.T:6.4						
FS : 3249 Lsec : 85 6-Jun-2016 11:24:21						
EDAX ZAF Quantification (Standardless)						
Element Normalized						
SEC Table : Default						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	81.00	90.95	0.4136	1.0174	0.5018	1.0001
O K	8.02	6.76	0.0105	1.0020	0.1310	1.0001
P K	1.88	0.82	0.0157	0.9332	0.8879	1.0002
CrK	1.51	0.39	0.0135	0.8566	1.0272	1.0133
MnK	0.42	0.10	0.0037	0.8414	1.0278	1.0204
CuK	3.43	0.73	0.0295	0.8298	1.0206	1.0170
PbL	3.73	0.24	0.0254	0.6435	1.0559	1.0000
Total	100.00	100.00				

Tableau XIX : Composition chimique du NDN

c:\edax32\genesis\genspc.spc						
Label:NDN						
kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:34.5 Det TypeSDD Apollo 10 Res:131 Amp.T:6.4						
FS : 6066 Lsec : 22 2-Feb-2016 11:55:54						
EDAX ZAF Quantification (Standardless)						
Element Normalized						
SEC Table : Default						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	65.57	72.90	0.3504	1.0070	0.5305	1.0003
O K	30.81	25.72	0.0476	0.9918	0.1557	1.0000
SiK	0.51	0.24	0.0039	0.9549	0.7994	1.0014
S K	1.14	0.48	0.0105	0.9485	0.9645	1.0020
K K	0.74	0.25	0.0070	0.8994	1.0383	1.0053
CaK	1.22	0.41	0.0117	0.9232	1.0403	1.0000
Total	100.00	100.00				

Tableau XX : Composition chimique du ND 700°C après adsorption

c:\edax32\genesis\genspc.spc						
Label:ND 700 2h						
kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:34.5 Det TypeSDD Apollo 10 Res:131 Amp.T:6.4						
FS : 3004 Lsec : 76 6-Jun-2016 11:52:58						
EDAX ZAF Quantification (Standardless)						
Element Normalized						
SEC Table : Default						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	72.50	85.05	0.3396	1.0226	0.4580	1.0001
O K	13.10	11.53	0.0183	1.0071	0.1386	1.0002
NaK	0.97	0.60	0.0030	0.9447	0.3265	1.0002
P K	1.37	0.62	0.0109	0.9378	0.8478	1.0006
CaK	1.14	0.40	0.0106	0.9398	0.9870	1.0048
CrK	1.93	0.52	0.0171	0.8614	1.0173	1.0137
CuK	4.30	0.95	0.0372	0.8349	1.0175	1.0176
PbL	4.69	0.32	0.0320	0.6480	1.0539	1.0000
Total	100.00	100.00				

Tableau XXI : Composition chimique du CAC

c:\edax32\genesis\genspc.spc						
Label:CHAC						
kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:34.6 Det TypeSDD Apollo 10 Res:131 Amp.T:6.4						
FS : 4920 Lsec : 11			2-Feb-2016 11:41:31			
EDAX ZAF Quantification (Standardless)						
Element Normalized						
SEC Table : Default						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	97.98	99.37	0.9563	1.0017	0.9743	1.0000
K K	2.02	0.63	0.0195	0.8939	1.0761	1.0000
Total	100.00	100.00				

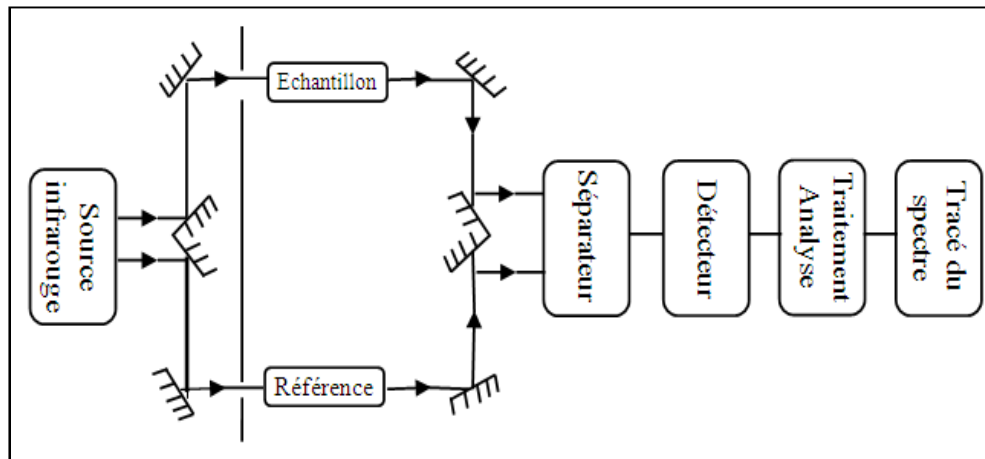


Figure 6 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge

ملخص

يعتبر ميدان استعمال طرائق الادمصاص باستعمال الفحم المنشط من الميادين الحديثة في البحث العلمي حيث عرف استعمال المنتجات الفلاحية في هذا الاتجاه البحثي انطلاقة متميزة في الجزائر.

في هذا الإطار يدخل هذا العمل البحثي حيث تم في مرحلة أولى تحضير الفحم المنشط انطلاقاً من نوى الزيتون والتمر، وفي المرحلة الثانية تم تجريب قدرة الادمصاص باستعمال عنصر الرصاص والكروم لدى كل نوع من الفحم المنشط على حدى.

إن تحديد الخواص الكيميائية والفيزيائية للفحم النشط تمّ بعدة طرق منها طيف الأشعة تحت -الحمراء وجهاز المسح الإلكتروني المزود بالعداد EDS، أما فيما يخص المساحة السطحية الخاصة، فقد تم قياسها باستعمال طريقة (Brunaux) (Emmet et Teller). عند تجريب قدرة الادمصاص على الفحمين النشطين تمّ دراسة هذه القدرة انطلاقاً من عدة متغيرات كمدة التماس، درجة الحرارة، درجة الحموضة وكذا التركيز الأولي للمادة الملوثة.

من خلال النتائج المتحصل عليها تم تطبيق بعض النماذج الحرارية، وأظهرت النتائج أن النموذج الخاص بـ Langmuir هو الأكثر ملائمة بالنسبة للمعطيات التجريبية بالمقارنة مع النماذج الأخرى. لقد قمنا أيضاً بتقييم المعطيات التجريبية لدراسة الحركة، وأظهرت نتائج التطبيقات أن معادلات الحركة من الدرجة الثانية هي الأنسب فيما يخص عملية الادمصاص.

من خلال تجريب العنصرين وكذا العينات الحقيقية اتضح لنا استعمال الفحم المنشط انطلاقاً من نوى التمر والزيتون يمكن اعتبارها حلاً ناجحاً لتنقية السوائل الصناعية من المعادن الثقيلة.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص، التفحيم، نوى التمر، نوى الزيتون، الرصاص، الكروم

RESUME

Le développement des procédés d'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité et la valorisation des sous-produits agricoles dans cette optique connaît actuellement un essor remarquable en Algérie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit d'une part de préparer du charbon actif à partir de précurseurs qui sont les grignons d'olives et les noyaux de dattes dans leurs formes traitées thermiquement et chimiquement et d'autre part d'évaluer leur capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du chrome.

Les caractéristiques des charbons préparés ont été déterminées par l'analyse spectrale infrarouge (FTIR), microscopie avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplés à un EDS et leur surface spécifique a été calculée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les expériences d'adsorption du chrome et du plomb sur les deux adsorbants ont été réalisées avec plusieurs variables opératoires: temps de contact, pH, température et concentration initiale du soluté.

Pour l'adsorption des deux métaux, le modèle de Langmuir est le mieux adéquat aux données expérimentales que le modèle de Freundlich. Les données expérimentales sont également évaluées en

termes de cinétique et il a été constaté que le processus d'adsorption pour les deux métaux est approprié au modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.

Les résultats trouvés que ça soit avec la solution synthétique de métaux ou avec les échantillons réels montrent que les deux adsorbants valorisés peuvent être considérés comme une alternative à faible coût pour éliminer les métaux lourds (Cr et Pb) des rejets industriels.

Mots-clés : Adsorption, Carbonisation, Noyaux de Dattes, Grignons d'Olives, Chrome, Plomb

ABSTRACT

The development of activated carbon adsorption processes is a current area of research and the development of agricultural by-products in this context is experiencing a remarkable expansion in Algeria.

It is in this context that this work takes place. It is on the one hand preparing activated carbon from precursors that are date pits and olive stone in their thermally and chemically processed forms and on the other hand to assess their adsorption ability to lead and chromium.

The characteristics of the prepared carbons were determined by FT infrared spectral analysis (FTIR), microscopy analysis with a scanning electron microscope (SEM) coupled with an EDS and their specific surface area was calculated by the Brunauer, Emmett and Teller method (BET).

The adsorption experiments of chromium and lead on the two adsorbents were performed with several operating variables process: contact time, pH, temperature and solute initial concentration.

For the adsorption of both metals, the Langmuir model is best suitable to the experimental data than the Freundlich model. The experimental data are also evaluated in terms of kinetics and it was found that the adsorption process for the two metals follows well pseudo-second-order kinetics.

The results founded either with the synthetic solution of metals than with the real samples shows that both valued adsorbents can be regarded as a low cost alternative for removing heavy metals (Cr and Pb) of industrial waste.

Keywords: Adsorption, Carbonisation, Date pits, Olive stone, Chromium, Lead.