



UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie moléculaire des complexes métalliques

PREPARATION D'UN ADSORBANT A PARTIR DE NOYAUX D'OLIVES -APPLICATION AU CADMIUM-

Par

M^{elle} : BENDJERIOU fatiha

Devant le jury composé de

Kh.BAL	Professeur, U. de Blida	Président
N. BOUCHENAFI	Maître de conférences, U. de Blida	Examinatrice
B. BOUZID	Maître de conférences, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Juillet 2009

MA-540-04-1

RESUME

Ce présent travail consiste à mettre en valeur d'un déchet agricole Algérien : « les noyaux d'olives», dans le but d'étudier leur capacité d'adsorption envers le cadmium. Ces derniers subissent une activation chimique à température ambiante en utilisant l'acide sulfurique concentré comme agent d'activation, suivi d'une neutralisation avec une solution aqueuse de NaOH à 0.1M. L'activation avec H_2SO_4 génère un adsorbant avec des capacités d'adsorption assez intéressantes exprimés par l'indice d'iode (711.22mg/g) et la quantité de Bleu de Méthylène adsorbée (96%) ainsi qu'une acidité de surface très élevée et vérifiée par le dosage de Boehm (108 meqg/100 g d'adsorbant), et par le point de charge nulle (2,74) .

L'adsorbant résultant a été caractérisé par différentes techniques à savoir : le dosage de Boehm, le titrage de masse (PZC), la mesure de densité par pycnomètre, la spectroscopie infra-rouge (IRTF), et la Diffraction aux Rayons X (DRX).

Les tests d'adsorption sur le cadmium ont été réalisés sous l'influence des différentes paramètres (temps de contact, PH, et température) et la quantité de cadmium adsorbé à été exprimée en mg/g en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique de flamme (SAAF).

ABSTRACT

This present work consists in developing an Algerian agricultural waste: « OLIVE STONES», with an aim of studying its capacity of adsorption for cadmium.

The preparation of adsorbent was carried out by impregnating olive stones with concentrated sulphuric acid as an agent of activation followed up with neutralization, with an aqueous solution of NaOH (0.1M). Activation with H₂SO₄ generates an adsorbent with rather interesting capacities of adsorption expressed by the iodine number (711.22mg/g) and the quantity of methyl blue adsorbed (96%) as well as an acidity of surface very large checked by the titration of Boehm (108 meqg/100 g of adsorbent), and by the zero point charge pH (2,74).

The resulting adsorbent is characterized by various techniques: Boehm Titration, Mass Titration (PZC), Measurement of density with a pycnometer, Infra-Red Spectroscopy (FT-IR), and X-Ray Diffraction (XRD).

Tests adsorptions of cadmium were carried out under various parameters (contact time, pH, and temperature) and the quantity of cadmium adsorbed was determined using an atomic absorption spectrometer with an air/acetylene flame at 228.8 nm.

الملخص

يندرج هذا العمل في إطار تثمين فضلات منتج فلاحي جزائري : "نوى الزيتون" ,بهدف دراسة قدرتها الامتزازية بالنسبة للكاديوم . هذه الأخيرة قمنا بتنشيطها كيميائيا بواسطة حمض عالي التركيز H_2SO_4 في درجة حرارة معتدلة .متبوعة بعملية تعديل بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم مولارية 0.1.ساهمت عملية التنشيط الكيميائي في الحصول على ممتاز ذو قدرات امتزازية عالية, عبر عنها بواسطة معيار اليود (711.22ملغ/غ) و نسبة ازرق المثيلان الممتازة (96%) إضافة إلى عدد المواقع الحمضية المرتفعة و التي تحققنا منها بواسطة معايرة بوم (108 م مكافئ غ /100 غ) و pH عند الشحنة المعدومة (2.74).

قمنا بدراسة خصائص الممتاز الناتج بواسطة عدة تقنيات نذكر منها : معايرة بوم , حساب pH عند الشحنة المعدومة, حساب الكثافة,المطيافية ما فوق الحمراء و أشعة X.

أجريت اختيارات الامتزازية للكاديوم تحت تأثير عدة عوامل (الوقت , pH, و درجة الحرارة) وكمية الكاديوم الممتازة تحصلنا عليها بواسطة مطيافية الامتصاص الذري.

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH, le
tout puissant, à qui nous devons tout.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de chimie, faculté des Sciences, département de chimie, Université Saâd Dahlab de Blida.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements et ma sincère gratitude à monsieur B. BOUZID, maître de conférences à l'université de Blida, pour m'avoir encadrée, pour m'avoir guidée, pour l'immense aide, et pour m'avoir menée à développer un raisonnement et une rigueur scientifique.

Je tiens à remercier, monsieur Kh. BAL, professeur à l'université de Blida, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Mes remerciements vont aussi à madame N. BOUCHENAFI, maître de conférences à l'université de Blida, pour avoir aimablement accepté d'examiner mon travail.

Je remercie monsieur A. BOULAHOUACHE, maître de conférence à l'université de Blida, à qui j'exprime ma sincère reconnaissance pour ses conseils précieux qui m'ont toujours orientée.

Je remercie tout le personnel de département de chimie : monsieur R. BELAL, monsieur R. AIAD et en particulier, M^{me} S. CHIBI, ingénieur de laboratoire, M^{me} H. ALIOUAT et monsieur S. ABBAS du laboratoire d'analyse.

Mes sincères remerciements vont à mes chers parents qui étaient toujours derrière mes réussites et mon avancement dans les études. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et de ma profonde reconnaissance. Que mes frères et sœurs croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien et leur encouragement.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes amis, ainsi que tous ceux qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre.

TABLE DES MATIERES



RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	7
1. L'ADSORPTION	
1.1 Introduction.....	10
1.2 Définition de l'adsorption.....	10
1.3 Les différents types d'adsorption.....	12
1.4 Les paramètres influençant l'adsorption.....	12
2. LES METAUX LOURDS	
2.1 Introduction.....	14
2.2 Définition des métaux lourds.....	15
2.3 Le cadmium.....	15
2.3.1 Généralité.....	15
2.3.2 Utilisation.....	16
2.3.3 Pollution par le cadmium.....	16
2.3.4 Toxicité du cadmium.....	17
2.3.5 Cancérogenèse et mutagenèse.....	18
3. PREPARATION DES ADSORBANTS A PARTIR DES DECHETS D'AGRICULTURE	
3.1 Introduction.....	19

3.2 Généralités sur le charbon actif.....	19
3.3 Précurseur utilisé.....	20
3.4 Préparation de l'adsorbant.....	21
3.4.1 L'activation chimique.....	22
3.4.2 Mécanisme d'activation.....	22
4. PARTIE EXPERIMENTALE	
4.1 Introduction.....	24
4.2 Préparation de l'adsorbant.....	24
4.2.1 Echantillonnage.....	24
4.2.2 Activation chimique.....	24
4.3 Méthodes de caractérisation de l'adsorbant.....	25
4.3.1 Indice d'iode.....	25
4.3.2 Indice de BM.....	26
4.3.3 Mesure de densité.....	27
4.3.4 Mesure de point de charge nulle.....	28
4.3.5 Dosage de Boehm.....	29
4.3.6 Spectrométrie infra- rouge à transformée de Fourier.....	30
4.3.7 Diffraction aux rayons X.....	30
4.4 Application à l'adsorption.....	31
4.4.1 Effet de temps de contact.....	31
4.4.2 Effet de pH.....	32
4.4.3 Effet de température.....	32
5. RESULTATS ET DISCUSSION.....	33
CONCLUSION.....	39
REFERENCES.....	40
APPENDICES.....	43

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les différentes activités industrielles ont considérablement augmenté, produisant ainsi des effluents liquides qui sont généralement contaminés par des substances très toxiques.

La pollution des eaux par ces composés toxiques est devenue un sujet de préoccupation aussi bien dans les pays développés que dans les pays en voie de développement.

Parmi ces composés toxiques, citons les métaux lourds qui sont très dangereux pour notre écosystème. Aujourd'hui, les métaux lourds libérés dans l'environnement proviennent d'émissions non contrôlées de fonderies et d'autres activités industrielles, de l'évacuation de déchets industriels dans des conditions dangereuses et du plomb que renferment les conduites d'eau, la peinture et l'essence.

Parmi les métaux lourds dangereux pour la santé, il faut citer le plomb, le mercure, le cadmium, le cuivre, l'arsenic le zinc et le chrome. Ces métaux se trouvent à l'état naturel dans les sols, sous forme de traces qui posent peu de problèmes. Cependant, quand ils sont concentrés dans des aires particulières, ils posent un grave danger. L'arsenic et le cadmium, par exemple, peuvent causer le cancer. Le mercure peut provoquer des mutations et des dégâts génétiques, tandis que le cuivre, le plomb et le mercure peuvent causer des lésions au cerveau et aux os [1].

Plusieurs études sont faites dans le but de leur élimination, et sont basés surtout sur le développement d'un processus d'enlèvement efficace et peu coûteux.

Les méthodes d'enlèvement des métaux lourds (ML) cités dans les littératures se concentrent sur les processus d'adsorption sur charbon actif [2], les mécanismes d'échange ionique [3, 4] ou la complexation par des réactifs naturels ou synthétiques [5].

INTRODUCTION GENERALE

Le processus d'enlèvement des ML par le charbon actif est cependant coûteux. De ce point de vue, plusieurs recherches ont été réalisées pour l'exploration des méthodes alternatives en utilisant des matériaux moins chers.

Parmi ses matériaux, on trouve les sous produits et les déchets d'agricultures, qui ont connu une large utilisation, par leur abondance, leur faible coût et la possibilité de les utiliser sous des formes brutes [6,7] ou carbonisés. [8, 9, 10, 11, 12,13].

La méthode de carbonisation la plus fréquemment mentionné dans la littérature est celle du traitement chimique des sous produits d'agricultures, comme la peau de jacquier [8], les noyaux de dattes[9], les noyaux d'abricots[10],les déchets de café [11] et les noyaux d'olives[12,13] .

Les noyaux d'olives sont un déchet d'agriculture des pays méditerranéens. Les matériaux résultants de leur carbonisation ont été utilisés avec succès comme adsorbants pour différents polluants. Kula et al [14] ont étudié l'enlèvement de cadmium dans les solutions aqueuses par les noyaux d'olives imprégnés dans le chlorure de zinc et carbonisé à 650°C sous atmosphère d'azote. Les noyaux d'olives ont également été utilisés pour la préparation d'un charbon actif servant comme support catalytique dans différentes types de réactions comme celle de l'hydrogénation [15].

L'objectif de cette étude, est la valorisation d'un déchet agricole abondant en Algérie: le noyau d'olive, en vue de développer un matériau efficace pour l'adsorption des ML en utilisant une méthode modifiée plus simple sous des conditions opérationnelles peu sévères et moins coûteux.

Dans ce travail, la préparation de l'adsorbant est faite à partir de noyaux d'olives utilisés comme précurseurs. L'activation chimique avec l'acide sulfurique concentré est effectuée à température ambiante pendant 24h, suivi d'une neutralisation par la soude NaOH (0.1M).

INTRODUCTION GENERALE

Pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, l'échange ionique ou autre, la connaissance des caractéristiques de l'adsorbant était nécessaire. L'adsorbant est caractérisé par différentes analyses à savoir: l'indice d'iode, la quantité de bleu de méthylène (BM) adsorbé, le dosage de BOEHM, le titrage de masse (PZC), la spectrométrie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF) et la Diffraction aux Rayons X (DRX). Enfin l'adsorbant est utilisé pour des tests d'adsorption sur le cadmium en tenant compte des paramètres influençant sur l'adsorption (température, pH, et temps de contact).

Le mémoire comprend deux grandes parties:

1. Une première partie théorique dans laquelle nous présentons l'étude bibliographique effectuée. Cette partie est fractionnée en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption et les différents types d'adsorption. Le second chapitre se concentre sur les métaux lourds en tant que polluants très dangereux pour l'environnement et en particulier le cadmium dont les effets sur la santé humaine et l'environnement sont dévastateurs. Le troisième chapitre est réservé pour la préparation des adsorbants à partir de déchets d'agriculture.
2. Une deuxième partie expérimentale comporte en premier lieu, la préparation de l'adsorbant, leur caractérisation par les différentes techniques disponibles, les paramètres influençant sur l'adsorption (temps de contact, pH, et température) et en dernier lieu, les tests d'adsorption réalisés sur le cadmium en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique afin de tester les performances de l'adsorbant. Cette partie expérimentale est suivie d'une discussion générale des résultats.

CHAPITRE 1

L'ADSORPTION

1.1 Introduction:

Diverses technologies telles que la précipitation, l'échange ionique, la filtration sur membrane et l'osmose inverse ont été appliquées pour l'enlèvement des polluants des eaux usées. Cependant, ces méthodes ont prouvé d'une façon ou d'une autre qu'elles exigent des équipements onéreux et/ou le besoin continu de produits chimiques. D'ailleurs, parfois ces méthodes mentionnées ci-dessus n'arrivent pas à atteindre les normes et conditions des agences de protection de l'environnement. Une méthode alternative qui semble être plus efficace est l'adsorption. Cette méthode est une technique rentable et facile à utiliser pour l'enlèvement des micropolluants métalliques dans l'eau. En plus, l'adsorption s'est avérée meilleure que d'autres techniques en termes de coût initial, de simplicité de la conception, de faciliter d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques.

1.2 Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu ou piégé par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

1.2.1 Adsorption en phase gazeuse :

C'est un phénomène de condensation où les forces d'adsorption concentrent les molécules du fluide au sein des pores d'adsorbant. La force d'adsorption est fonction du rapport entre la pression partielle et la pression de vapeur d'un composé donné. [15].

1.2.2 Adsorption en phase liquide :

L'adsorption correspond au transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant.

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (Figure-1-1) :

Etape 1: transfert de la particule de l'eau à la couche mince (très rapide),

Etape 2: déplacement de la particule dans la couche limite (rapide),

Etape 3: diffusion à l'intérieur du solide adsorbant sous l'influence du gradient des concentrations (lente),

Etape 4: adsorption sur un micropore (très rapide).

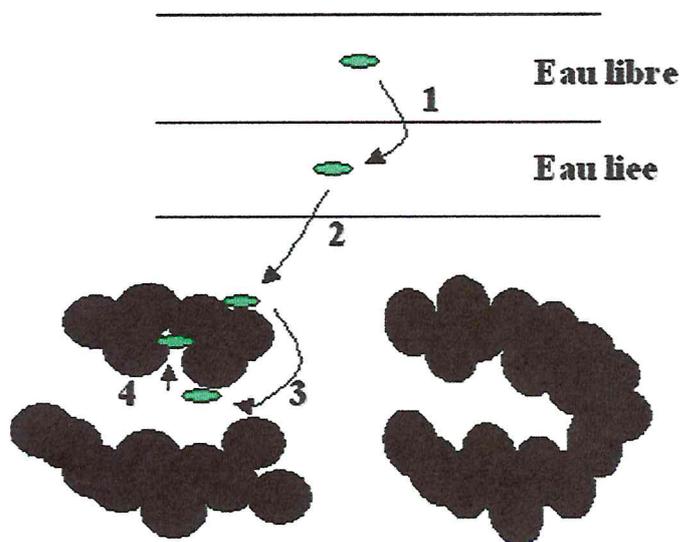


Figure-1-1: schéma de principe de l'adsorption [16]

L'adsorption est provoquée par les Forces de Dispersion de London, un des nombreux types de liaison de Van der Waals. Par analogie, ces forces agissent d'une manière similaire à celles qui régissent notre univers: les forces gravitationnelles entre planètes.

Les Forces de dispersion de London sont des interactions de faible intensité, sensibles à la distance. Elles sont donc limitées dans l'espace et plus la distance entre la molécule à adsorber et la surface de l'adsorbant est importante et moins cette attraction est forte. Ces forces sont additives, la force d'adsorption est la somme de toutes les interactions entre les atomes. Ces deux propriétés conduisent à obtenir un produit aux forces d'adsorption physiques les plus importantes de tous les matériaux connus. [17]

1.3 Les différents types d'adsorption:

L'adsorption est une transformation de premier ordre du point de vue thermodynamique. Elle traduit, de façon discontinue, un changement d'état de deux phases. Cette transformation est toujours exothermique et elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système. Selon la nature des forces d'interaction qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption.

1.3.1 L'adsorption physique:

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol. La physisorption est déterminée par la rétention réversible d'un soluté à la surface de l'adsorbant sans modification de chaque identité chimique, grâce à un échange de forces d'interaction réciproques d'origine électrostatique. Elle met en jeu des forces du type Van Der Waals.

1.3.2 L'adsorption chimique:

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol). L'adsorption chimique résulte par contre, de l'établissement de liaisons chimiques; souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas d'échange d'ions. Le processus est généralement irréversible et les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques [16].

1.4 Les paramètres influençant l'adsorption :

L'adsorption dépend des facteurs suivants :

1.4.1 La nature de l'adsorbât:

La nature chimique de l'adsorbat (polarité, polarisabilité...) influe sur la quantité adsorbée. Plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. De même la géométrie ou isomérisation des molécules (molécule ramifiée ou linéaire) peut faire varier l'adsorption.

1.4.2 Type d'adsorbant:

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, on cite les principales:

- La surface spécifique.
- Le volume des pores et leur distribution.
- Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

1.4.3 La nature de l'adsorbant:

En général, il existe des solides polaires tels l'alumine, et le gel de silice adsorbant préférentiellement les substances polaires et des solides non polaires tel que le carbone qui adsorbe de préférence des substances non polaires.

1.4.4 La concentration des adsorbats :

L'adsorption dépend énormément de la concentration. Elle est plus intense pour une concentration élevée. L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

1.4.5 Les facteurs physiques :

La température ainsi que le pH jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption. A pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente et l'élévation de celle-ci libère l'adsorbât (désorption).

1.4.6 Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange:

La vitesse relative entre les deux phases ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption. [18]

CHAPITRE 2

LES METAUX LOURDS

2.1 Introduction:

Il est bien connu que les métaux lourds (ML) tels que Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , et Zn^{2+} sont très toxiques (même à faible concentration), aussi bien pour l'homme que pour les autres organismes vivants, ils présentent un grand danger si leur concentration dépasse les limites de tolérance. Ces ML ne sont pas biodégradables et tendent à s'accumuler dans les organismes causant ainsi différentes maladies.

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courantes et sur l'homme. Ils sont présents dans tous les domaines de l'environnement, mais en général, en quantité très faible. On dit que les métaux sont présents en trace, ils sont aussi la trace du passé géologique et de l'activité de l'homme.

La contamination des écosystèmes aquatiques et terrestre par les ML est le plus souvent imputable à l'action de l'homme.

Les origines sont multiples:

- rejets à proximité de sites industriels,
- Apports d'engrais phosphatés, de produits phytosanitaires divers et d'eaux résiduelles,
- Apports de collections inachevés de batteries utilisés,
- Activités militaires,
- L'industrie du traitement de surface (galvanoplastie, peintures...) qui est une source de pollution par les métaux lourds particulièrement importante. [19]

2.2 Définition des métaux lourds:

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

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

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. [20]

La problématique des métaux et des métaux lourds en particulier repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent à de nombreux niveaux: métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer. Dans ce travail on s'intéresse à la contamination causée par le cadmium.

2.3 Le cadmium:

2.3.1 Généralités: Le cadmium est un métal d'un blanc argenté, brillant mais qui se ternit, malléable et ductile, de masse atomique 112.41 g/mole, de densité de 8.65,

dont le point de fusion s'élève à 321°C et le point d'ébullition à 778°C. Il se manifeste presque toujours à l'état divalent. On le rencontre en générale à l'état de sulfure, et il est souvent présent comme impureté dans le minerai de zinc appelé sphaérite ou blende (ZnS). Le cadmium est récupéré lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre. [21]

2.3.2 Utilisation:

-Appliqué en couche mince, il protège l'acier contre la corrosion. IL constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium.

-Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'alliages antifriction.

-Absorbant fortement les neutrons lents, le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure.

-Les sels de cadmium sont employés dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, les caoutchoucs, la porcelaine, etc.

-Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisants pour matières plastiques, et pigment pour émaux [20].

2.3.3 Pollution par le cadmium :

Le terme « micro-polluant» désigne un ensemble de substances, qui en raison de leur toxicité, de leur persistance, et de leur bioaccumulation, sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités.

Les trois principaux milieux concernés par la pollution sont: l'eau, l'air, et les aliments.

Le cadmium, en raison de ses nombreuses utilisations, peut polluer l'eau et les sols. Il est bien connu que la pollution due aux métaux lourds, est une menace sérieuse pour l'environnement.

L'extraction des minerais contenant du cadmium, et les processus métallurgiques, sont à l'origine des émissions de cadmium dans l'air.

L'air atmosphérique urbain (les niveaux peuvent être élevés près des centres de production). Dans les régions industrialisées, l'adsorption effective par voie respiratoire est plus importante que par voie digestive.

Dans les régions non polluées, la nourriture et le tabagisme constituent les principales sources de contamination. La consommation quotidienne de tabac peut représenter jusqu'à 75 % de l'absorption alimentaire humaine en cadmium.

Aux USA, dans les sols proches des zones industrielles, le cadmium a été détecté à des teneurs supérieures à 1500 ppm. Dans ce cas, la contribution industrielle peut ne pas être négligeable. Le cadmium comme le plomb, le nickel, le chrome, ou le mercure, ne se dégrade ni chimiquement, ni biologiquement. Il se concentre dans le sol, puis dans toute la biosphère. L'homme s'y trouve donc exposé par l'air, l'eau et les aliments.

2.3.4 Toxicité du cadmium:

Aujourd'hui, les principaux risques d'intoxication par le Cd sont liés aux expositions prolongées, à de faibles doses. En France, la quantité moyenne annuelle de cadmium ingérée par personne et par an est évaluée à 12 mg.

Le cadmium est principalement absorbé par inhalation et se fixe à 30 - 40 % dans les reins où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines. Chez l'homme le cadmium est surtout toxique par inhalation, rarement par voie digestive (de l'ordre de 5 % des quantités ingérées).

En particulier, l'ingestion accidentelle des sels minéraux de cadmium est rapidement suivie de troubles digestifs intenses. En revanche, aucun effet significatif n'a été mis en évidence par voie cutanée.

Le principal danger du cadmium réside dans son effet cumulatif. L'élimination très lente du produit implique l'évolution progressive des manifestations pathologiques, même après l'arrêt de l'exposition. Les principaux organes atteints sont les reins, les poumons, et les tissus osseux.

Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont l'anémie, la coloration jaunâtre des dents, la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, les dommages au nerf olfactif et la perte de l'odorat.

2.3.5 Cancérogenèse et mutagenèse :

Plusieurs composés inorganiques du cadmium causent des tumeurs malignes chez l'animal. L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon. Le CIRC (Centre de Recherche International sur le Cancer) a déterminé qu'il y a suffisamment de preuve chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés. Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes. [21]

CHAPITRE 3

PREPARATION DES ADSORBANTS À PARTIR DES DECHETS D'AGRICULTURE

3.1 Introduction:

La préparation des adsorbants à partir des déchets d'agriculture par activation chimique a fait l'objet de nombreux travaux [8, 9, 10, 11,12]. L'avantage de l'activation chimique est d'opérer à des températures faibles avec des temps de séjours courts. A partir des matériaux lignocellulosique, on a préparé des adsorbants de bonne qualité possédant une structure poreuse importante avec de grandes surfaces spécifiques, en utilisant des agents chimiques tels que H_3PO_4 , KOH , $ZnCl_2$ ou, H_2SO_4 .

Le charbon actif commercial est largement utilisé pour l'adsorption des métaux lourds (ML), mais son utilisation à grande échelle est limitée par son coût élevé. Pour cela, des adsorbants alternatifs ont été étudiés. Des matériaux naturels, des déchets de l'industrie et de l'agriculture et des bioadsorbants peuvent être utilisés en tant qu'adsorbants peu coûteux. Ces adsorbants de faible coût ont démontré des capacités élevées à l'enlèvement de certains ML. En particulier, les déchets d'agriculture peuvent s'avérer être des adsorbants très efficaces dans la lutte contre la pollution et la protection de l'environnement. En tenant compte de ces critères, la recherche d'un adsorbant moins coûteux et disponible facilement a mené beaucoup d'investigateurs à la recherche des techniques plus économiques et plus efficaces pour l'emploi des déchets agricoles, et des sous-produits comme adsorbants.

3.2 Généralités sur le charbon actif:

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, a été récemment utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication d'électrodes, de fibres de carbone, de catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration d'adsorbants sous forme de charbon actif.

D'une manière succincte on peut dire que le charbon actif est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

Les applications principales du charbon actif sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires...etc. [22]

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous pouvons tirer avantage, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

3.3 Précurseur utilisé:

Différentes études ont montré la production et la caractérisation de charbon actif provenant de matériaux de différentes origines végétales, tel que la préparation d'un charbon actif à partir de la peau de jacquier [8], noyaux d'abricot [10], grain de café [11], noyaux de dattes [9, 18], déchets de tiges de raisin, noix de coco, coquilles de pistache, et bien d'autres. [23]

Dans ce travail on s'intéresse à la valorisation d'un résidu lignocellulosique (noyaux d'olive) en tant qu'adsorbant.

3.3.1 COMPOSITION DE L'OLIVE:

L'olive est une drupe, sa composition physique est indiquée dans la Figure 3-1:

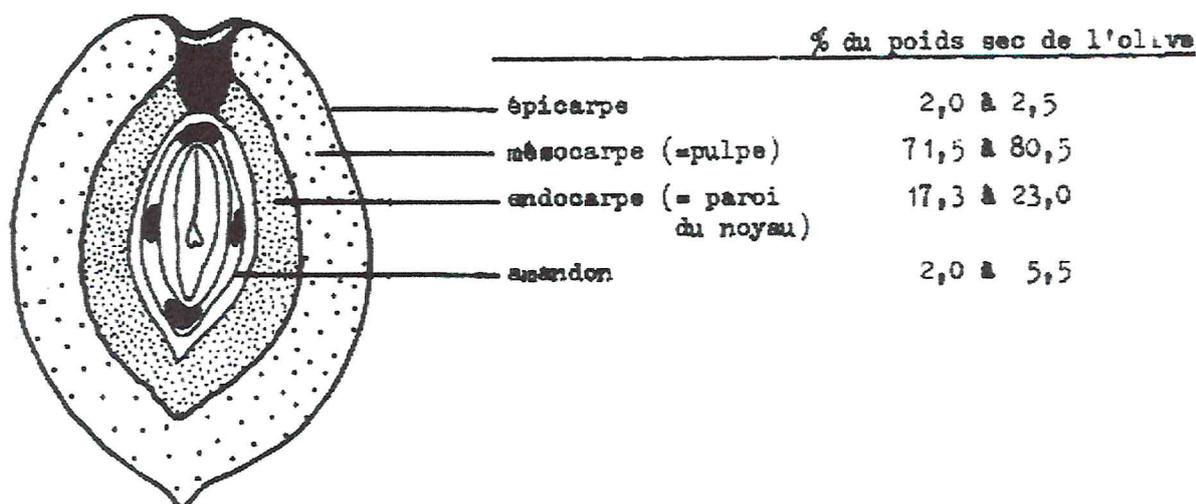


Figure 3-1: Section transversale et composition physique de l'olive [24]

3.3.2 Composition chimique de l'olive:

La composition chimique de l'olive est résumée dans le tableau ci-dessous :

Partie	Matières Azoté	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)	1,2	0,8	74,1	1,2	22,7

Tableau 3-1: Composition chimiques des composants de l'olive mûre [21]

Il est clair que la partie la plus riche en cellulose brute est l'endocarpe (ou noyau).

3.4 Préparation de l'adsorbant:

La préparation de l'adsorbant est réalisée en une seule étape, qui est l'activation chimique à température ambiante, sans passer au traitement thermique à des hautes températures, dans le but d'obtenir un adsorbant à partir d'une méthode moins coûteuse.

3.4.1 L'activation chimique:

L'activation est l'étape qui permet de développer le système poreux et par conséquent d'augmenter la surface spécifique de la matière carbonée. Cette étape consiste à oxyder le matériau. On obtient alors une multiplication du nombre de pores et un élargissement du volume et du diamètre des pores. La surface spécifique se situe en principe entre 600 et 2000 m²/g.

Elle comporte une seule étape, au cours de cette étape, l'activation est réalisée en présence d'agents déshydratants tel que le ZnCl₂ [14] ou d'oxydants minéraux comme les H₃PO₄ [18]; H₂SO₄ [12].

La préparation de l'adsorbant se termine par des opérations de granulation, de tamisage et de conditionnement. Cet étape peut se faire avant l'activation ou après. Chaque fabricant modifie plus au moins les conditions opératoires pour modifier la structure poreuse dans le but d'obtenir des caractéristiques différentes des matériaux.

La capacité d'adsorption est fonction de rapport surface/masse de l'adsorbant auquel on donne le nom de surface spécifique.

Des tests sont utilisés pour mesurer la capacité d'adsorption d'un adsorbant, tel que l'indice d'iode, et la quantité de BM adsorbée.

3.4.2 Mécanisme d'activation:

La structure des pores ainsi que la distribution de leurs tailles sont largement dictées par la nature de la matière première et la méthode de préparation. Les atomes de carbone diffèrent des autres atomes dans leurs réactivités selon leur arrangement spatial. L'activation élimine la fraction du carbone désorganisé, en exposant les feuillets aromatiques à l'action de l'agent activant, ce qui mène au développement de la structure microporeuse.

A une température particulière, la perte de masse augmente avec le temps d'activation. Dans la première phase, le carbone désorganisé est brûlé préférentiellement quand la consommation est d'environ 10 % ce qui conduit à l'ouverture des pores bloqués. Ultérieurement, le carbone du cycle aromatique

commence à brûler, produisant des sites actifs et des pores plus larges. Dans la dernière phase, la réaction d'activation excessive provoque un effondrement des murs par l'agent activant et une perte de masse de plus de 70 % ce qui favorise l'augmentation des pores transitionnels et des macropores. Le volume des micropores diminue et donc aucune augmentation significative de la capacité d'adsorption ou de la surface spécifique.

L'activation avec une consommation de 50-70 % cause une augmentation du volume total d'adsorption de 0,6-0,83 cm³/g. Comme cette augmentation est associée principalement avec un élargissement de pores, la surface spécifique reste presque constante. De plus, les atomes de carbone qui sont localisés à des positions de défauts pour le cycle aromatique possèdent des valences résiduelles dues à l'existence des électrons impairs qui sont riches en énergie potentielle et par conséquent, ces atomes de carbone sont plus réactifs et ils ont une tendance à former des complexes oxygénés à la surface durant l'activation.

Ainsi, le mécanisme d'activation peut être visualisé comme une interaction entre l'agent activant et les atomes de carbone qui forment la structure du produit carbonisé intermédiaire provoquant une large surface spécifique interne utile avec des pores interconnectés de dimensions désirées et des groupements fonctionnels de surface [15].

CHAPITRE 4

PARTIE EXPERIMENTALE

4.1 Introduction:

Le contrôle de la texture et de la porosité des adsorbants nécessite la maîtrise des étapes de préparation par activation physique ou chimique, ce ci en optimisant les étapes du procédé de fabrication. Le choix de l'activation chimique vient du fait que la fabrication de l'adsorbant se fait à basse température, en plus, ce procédé permet d'atteindre des surfaces spécifiques assez grandes et des capacités d'adsorption bonnes. Cette recherche expérimentale nous a permis de valoriser un sous-produit d'agriculture: noyaux d'olives(NO), en les utilisant comme précurseur dans la préparation d'un adsorbant.

4.2 Préparation de l'adsorbant:

Les noyaux d'olive utilisés comme précurseur sont fournis par une huilerie de fabrication d'huile d'olive à Lakhdaria (Algérie). (Les NO sont reçus en mars 2009)

4.2.1 Echantillonnage:

Afin de se débarrasser de toutes les impuretés, les NO sont lavés abondamment et successivement avec l'eau distillée chaude puis froide plusieurs fois. Une fois lavés, les NO sont séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h pour faciliter l'opération de broyage. A l'aide d'un moulin à café, on a pu obtenir des NO de différentes tailles compris entre 125µm et 800µm. Une opération de tamisage a été effectuée pour ne retenir que la fraction des NO de taille de 200µm [12]. On obtient ainsi des noyaux d'olives brutes (NOB) qui vont subir l'activation chimique.

4.2.2 Activation chimique :

On utilise l'acide sulfurique concentré H₂SO₄ comme agent d'activation.

La technique d'activation consiste à imprégner une masse de 200g de NOB dans l'acide sulfurique concentré dans un rapport massique acide/NOB de 8 :1, à température ambiante (25°C) et pendant 24h.

Le solide noir ainsi obtenu est filtré puis lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

Pour éliminer l'excès d'agent d'activation, le matériau est mis en suspension dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1M) sous reflux, pendant une heure. Après refroidissement, la suspension est filtrée et le matériel solide est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Finalement l'adsorbant est séché à l'étuve à 105°C pendant toute la nuit.

4.3 Méthodes de caractérisation de l'adsorbant :

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation du matériel, à savoir : l'indice d'iode, la quantité de Bleu de Méthylène adsorbé (indice de BM), mesure de densité apparente, titrage de masse, dosage de Boehm, la spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et la Diffraction aux Rayons X(DRX).

Pour caractériser la capacité d'adsorption du solide adsorbant, différentes adsorbats sont utilisés, l'iode et le bleu de méthylène (BM) sont les plus fréquemment utilisés. Les résultats obtenus à partir de ces tests d'adsorption donnent une estimation technique de la capacité d'adsorption.

4.3.1 Indice d'iode :

Il indique la quantité d'iode, exprimées en milligrammes, adsorbée par gramme d'adsorbant. Cet indice est relativement représentatif dans le cas d'un adsorbant neuf, mais pas dans celui d'un adsorbant usagé. Il renseigne sur la microporosité des adsorbants.

Mise en œuvre : On sèche 200mg d'adsorbant puis on l'introduit dans un bécher de 100ml. On ajoute 20ml d'une solution d'iode N/5 (constituée pour 1 litre de 40g de KI et de 25,4g de I₂), on met en suspension et on agite le mélange pendant 4 mn. On filtre en éliminant les 4 ou 5 premiers ml. On prélève 10 ml du filtrat et on titre l'iode en excès par le thiosulfate de sodium(Na₂S₂O₃) N/10. Pour un volume de "n"ml de thiosulfate nécessaire au titrage en retour de l'iode, la valeur de l'indice d'iode

correspondant à la quantité d'iode en mg extraite de la solution initiale et exprimée par rapport à 1 g de l'adsorbant sec. [12]

4.3.2 Quantité de BM adsorbée (Indice de BM):

L'indice de BM renseigne sur la capacité d'adsorption du solide vis-à-vis des grosses molécules et peut donner d'utile information sur l'état d'ouverture des pores. Il peut être exprimé soit par :

A-La quantité de bleu de méthylène adsorbée (q) : qui est défini comme la quantité de colorant adsorbée par 1 g d'adsorbant. Il est également décrit dans la littérature comme q. Cette valeur a été obtenue en utilisant l'équation suivante :

$q \text{ (mg/g)} = [(C_0 - C_e) \cdot V] / M$, ou par :

B-Le pourcentage de rétention de bleu de méthylène (MB_R) : qui est défini comme le pourcentage de la concentration initiale a enlevé. Cette valeur a été obtenue en utilisant l'équation suivante:

$$BM_R(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \cdot 100$$

Où : C_0 (mg.L⁻¹) est la concentration dans la solution de BM au temps $t = 0$,

C_e (mg.L⁻¹) est la concentration dans la solution de BM au temps d'équilibre,

V (l) est le volume de la solution traité, et

M (g) est la quantité d'adsorbant.

Mise en œuvre : Une masse de 1g d'adsorbant est ajoutée à 100ml d'une solution aqueuse contenant 0.5g/l de BM, la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 jours pour atteindre l'équilibre. Après filtration la concentration en BM dans la phase aqueuse est déterminée par un spectrophotomètre UV-vis à 663nm [11]. L'appareil utilisé est de type SHIMATZU 1201.

La quantité de BM adsorbé est calculée à partir de la différence entre la concentration initiale et la concentration finale.

Pour chaque expérience (indice d'iode, indice de BM) le volume de titrage en retour pris en considération est le volume moyen.

4.3.3 Mesure de densité apparente :

La mesure de densité de solide adsorbant a été effectuée par pycnomètre à la température ambiante de 25°C.

Cette méthode, nécessite outre la présence d'un échantillon solide et d'un solvant inerte vis-à-vis de l'échantillon en poudre utilisé, un pycnomètre portant un trait de jauge et surmonté d'un thermomètre. Ce dernier permet un contrôle continu de la température, qui devra être maintenue constante au cours de la manipulation ; grâce à l'utilisation d'un bain marie thermostaté à 25°C.

Le principe de la méthode est le suivant :

Après une pesée du pycnomètre à vide, un solvant approprié (comme le tétrachlorure de carbone CCl_4) est introduit à l'intérieur, le tout est plongé dans un bain marie jusqu'à stabilisation de la température à 25°C.

A l'aide d'une balance de précision on note la masse $m_1(t)$ du pycnomètre rempli de solvant ; qui se volatilise à des intervalles de temps réguliers de 30 seconds.

Le produit solide de masse m_s est finement broyé avant d'être placé dans le pycnomètre avec le solvant, un dégazage d'environ 30 minutes est nécessaire pour une bonne mesure.

En suivant les mêmes étapes que précédemment, on note la masse $m_2(t)$ du pycnomètre contenant le solide et rempli de solvant ; qui se volatilise à des intervalles de temps réguliers de 30 seconds.

Un grand nombre d'essais est nécessaire pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

Les différentes masses obtenues : $m_1(t)$ (masse du pycnomètre rempli de solvant) et $m_2(t)$ (masse du pycnomètre contenant le solide et rempli de solvant) sont représentés en fonction du temps.

L'extrapolation à t égal à zéro des deux tracés, permet de déterminer les masses $m_1(0)$ et $m_2(0)$ pour le calcul la densité expérimentale (d_{exp}) du solide ; par la relation :

$$d_{\text{exp}} = \frac{m_s d'}{m_1(0) - m_2(0) + m_s}$$

Avec : m_s : masse du solide connue.

d' : densité du solvant utilisé CCl_4 : $d'=1.59$.

$m_1(0)$: masse du solvant à t égal à zéro.

$m_2(0)$: masse du mélange (solvant + solide) à t égal à zéro.

4.3.4 Mesure de point de charge nulle par titrage de masse (pH_{PZC}) :

Un adsorbant présente des propriétés d'échange d'ions à sa surface. Une corrélation existe entre la capacité d'échange et la surface nette portée par le solide.

Lorsque l'adsorbant est placé en suspension dans un environnement qui provoque la désorption des cations, il présente une charge de surface nette négative. Sa charge sera évidemment positive quand il y aura migration d'anions du support vers la solution.

Autrement dit, la surface de matériel est neutre quand son $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$, et elle est chargée positivement quand son pH est inférieure à la valeur de pH_{PZC} , tandis qu'elle est chargée négativement quand le pH est supérieure à la valeur de pH_{PZC} , cela est de fait de la désorption d'ions H^+ ou adsorption d'ions OH^- .

Ce ci entraine évidemment une basse du pH , et la valeur de celui-ci se rapproche donc de celle du PZC. Cela se marque d'autant plus que la quantité d'adsorbant en suspension augmente [18].

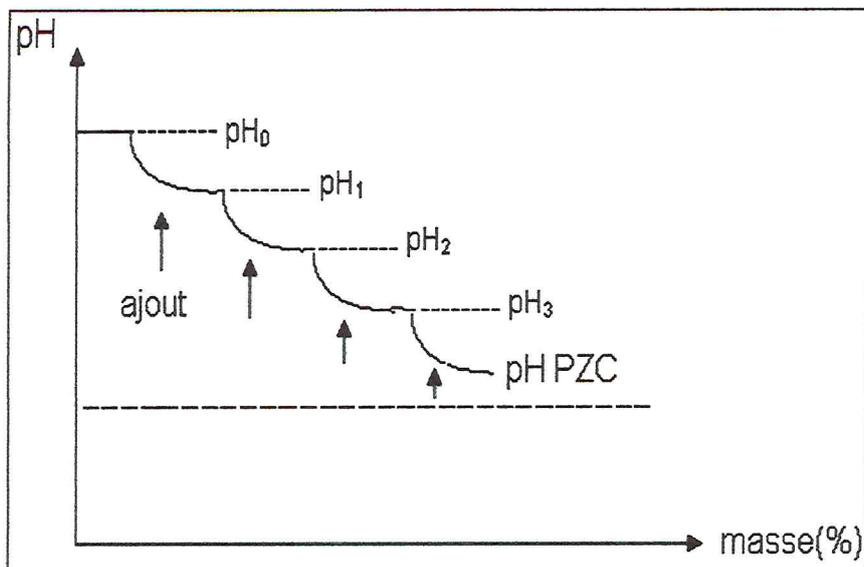


Figure 4-1 : Concept de la titration de masse.

Comme on peut le voir à la figure (4-1), le pH de la solution est égal au PZC pour une « masse d'adsorbant ajoutée infinie ».

Mise en œuvre : Une quantité de l'adsorbant préparé, a été ajoutée soigneusement et successivement a 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 N. Cette addition a été effectuée d'une façon progressive, c'est-à-dire qu'à chaque fois, nous avons ajouté une masse égale à 0,1g de l'adsorbant jusqu'à la stabilité du pH du surnageant.

Les suspensions ainsi réalisées ont été mis sous agitation pendant 24 heures, et les pH ont été mesurés après décantation du solide, par un pH mètre. [18]

4.3.5 Dosage de Boehm :

Principe :

Les groupements fonctionnels de surface de l'adsorbant peuvent présenter un caractère acide ou basique, voir amphotère, ces sites acides ou basiques de surface sont neutralisables une fois l'adsorbant mis en suspension dans une solution basique ou acide. Dans ce sens et afin d'estimer les propriétés acides de surface, Boehm a proposé une méthode de neutralisation sélective des adsorbants, en présence d'excès de trois solutions basiques de forces différentes; il s'agit de la soude (NaOH), du carbonate de sodium ($NaCO_3$) et du bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$). En effet d'après Boehm, la base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de la surface: les sites carboxyliques (acides forts), et les sites phénoliques (acides faibles). Le carbonate de sodium neutralise les sites acides moyennement forts et forts (carboxyliques), tandis que le bicarbonate de sodium neutralise uniquement les

fonctions acides fortes (carboxyliques). Par titrage en retour du filtrat, et par différence entre les résultats obtenus, on peut déduire le nombre de fonctions acides de surface de chaque type. On pourrait procéder de la même manière pour les fonctions basiques de surface en utilisant trois acides de forces différentes [15].

Mise en œuvre : Seule l'acidité totale est considérée dans notre étude. Une quantité de 0,1 g de l'adsorbant est ajouté à 20 ml d'une solution basique (NaOH) 0,1M. L'agitation de la suspension est maintenue durant 24 heures. Après filtration, en envisage ensuite un titrage en retour de 5 ml du filtrat par (HCl) à 0.1 M. Le point d'équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur acide-base (la phénolphtaléine). Cette procédure permet de donner le nombre total de milliéquivalents de sites acides par 100 g de charbon [25].

4.3.6 La spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier IR-TF :

Pour fournir des informations sur la structure chimique de l'adsorbant, une étude des groupements fonctionnels de la surface est faite par IR-TF.

La spectrométrie infra-rouge est une méthode d'analyse classique d'étude des structures des solides. Elle permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un composé donné. C'est un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires. Les applications de la spectrométrie infrarouge se classent en trois grandes catégories basées sur les trois régions spectrales de l'infrarouge. La région la plus utilisée est l'infrarouge moyen qui s'étend de 670 à 4000 cm^{-1} où l'on utilise les spectres d'absorption, d'émission et de réflexion. Quant au domaine, de 4000 à 14000 cm^{-1} , il est consacré à l'analyse quantitative de routine de certaines espèces [15].

Nos échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre JASCO de type FTIR-4100. Ces échantillons sont sous forme de pastilles dans le KBr.

4.3.7 La diffraction aux rayons X (DRX) :

La DRX est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion.

Les rayons X, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations forment le phénomène de diffraction X. Les pics de diffraction peuvent être déterminés par la formule suivante dite loi de BRAGG :

$$2d\sin\theta=n.\lambda$$

d : distance inter réticulaire, entre deux plans cristallographiques (nm)

θ : demi angle de déviation (degré)

n : ordre de réflexion (nombre entier)

λ : longueur d'onde des rayons X (nm).

Le diffractomètre utilisé est de type XPERT.

4.4 Application à l'adsorption :

Le but de cette partie du travail est d'évaluer les capacités de rétention du cadmium par l'adsorbant préparé sous l'influence des paramètres suivants : temps de contact, pH, et température.

Les solutions de cadmium utilisées sont préparées à partir de nitrate de cadmium.

4.4.1 Effet de temps de contact :

Il est essentiel d'évaluer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre, cela aide à déterminer la nature de processus d'adsorption.

Dans ce but on a fait varier le temps de contact de 5min à 120min à pH initiale de la solution et à température égale à 25°C.

Mise en œuvre : 25mg de Noyaux d'Olive Traités(NOT) sont dispersés dans 50ml d'une solution de nitrate de cadmium à 25mg/l. Le mélange est agité pendant différentes intervalles de temps rangés entre 5 et 120min, puis centrifugé. La

concentration de cadmium dans les surnageants est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (air /acétylène) (SAAF) à 228.8nm.

4.4.2 Effet de pH :

Le pH est considéré comme étant l'un des paramètres les plus importants pour le contrôle de l'adsorption des métaux lourds(ML). La variation de pH peut changer les caractéristiques des ions métalliques dans la solution, bien que le comportement des groupements fonctionnelles responsables de l'adsorption.

Mise en œuvre : L'effet de pH est étudié sur des suspensions de NOT (25mg) dans 50 ml d'une solution de cadmium (25 mg/l). Le pH est ajusté dans les solutions initiales de cadmium entre 3 et 6 en utilisant une solution de HCl (0.1M). Les mélanges résultants sont agités pendant 1 h puis centrifugés. Les concentrations en cadmium dans les surnageants sont déterminées par SAAF à 288.8nm.

4.4.3 Effet de température :

L'influence de la température sur le procédé de rétention de cadmium est étudiée pour trois valeurs différentes de température (25, 35 et 45°C) sur des suspensions de NOT dans la solution de cadmium de concentrations 50mg/l. Le rapport solide/solution est de 0.5g/L. Les suspensions sont agitées pendant 1 h, puis centrifugée et les surnageants sont analysés par SAAF à 228.8nm.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau-5-1-représente quelques unes des caractéristiques les plus importantes des noyaux d'olive traités chimiquement (NOT) comparé avec des noyaux d'olive brutes (NOB):

Paramètres	NOB	NOT
Tailles des particules (μm)	200	200
Densité apparente	1.23	1.09
Indice d'iode (mg/g)	545.69	711.22
Indice de BM (%)	15	96
pH après lavage	6.7	6.7
pH _{Pzc}	6.8	2.74
Nombre de sites acides (meq.g/100g)	14 [15]	108

Tableau-5-1: résultats de la caractérisation de l'adsorbant préparé

5.1 Indice d'iode (ID):

La valeur de l'indice d'iode (711.22mg/g) suggère que le traitement chimique avec H_2SO_4 concentré à mener à un adsorbant avec une grande porosité, ainsi qu'une capacité d'adsorption assez élevé. Cette valeur indique que l'adsorbant préparé favorise l'adsorption des molécules de petites tailles, donc on peut dire que les NOT présentent une certaines microporosité puisque l'adsorption des petites molécules se fait au niveau des micropores, et on peut conclure aussi que la capacité d'adsorption est assez bonne.

5.2 Indice de Bleu de Méthylène (BM):

En comparant la valeur de l'indice de BM des noyaux d'olive brutes (NOB) qui ne dépasse pas 20% avec celle des NOT (96%), on peut dire que l'activation chimique avec l'acide concentré à permet une ouverture des pores, qui à permet l'adsorption des grosses molécules de BM.

5.3 Dosage de Boehm:

La valeur très élevé de nombre de sites acides (108meqg/100g) indique que l'activation chimique permet d'augmenter l'acidité des adsorbants comparés aux noyaux d'olives brutes qui sont pratiquement neutres [15]. De plus, cette augmentation des sites acides, est directement liée à la création de nouveaux groupements oxygénés à la surface de solide traitée (phénoliques, carboxyliques). Ces groupements se sont formés par des interactions entre l'agent activant H_2SO_4 et les atomes de carbone possédant des valences libres (atomes insaturés) situés dans la structure du solide adsorbant.

5.4 Mesure de point de charge nulle par titrage de masse pH_{PZC} :

La figure 5-1 montre que la valeur de pH_{PZC} est de (2.74), cette valeur indique que la surface de solide adsorbant est chargée négativement puisque elle est inférieure à la valeur de pH de solide adsorbant après lavage (6.7), en plus cette faible valeur est une indication de la présence des groupements fonctionnels acides.

Les NOT présentent un point de charge nulle faible ce qui donne à l'adsorbant un caractère acide. En fait, le traitement chimique permet le déplacement des PZC vers le pH le plus acide. Il est d'autant plus important que la concentration est élevée. Ceci est du à la formation de groupement fonctionnels oxygènes qui améliore

l'acidité au niveau de la surface des adsorbants, ce qui montre une création d'un nombre important de sites acides à la surface lors de l'activation chimique au H_2SO_4 , cela est bien vérifié par le dosage de Boehm. On peut conclure que les résultats obtenus par dosage de Boehm sont en concordance avec ceux de titrage de masse.

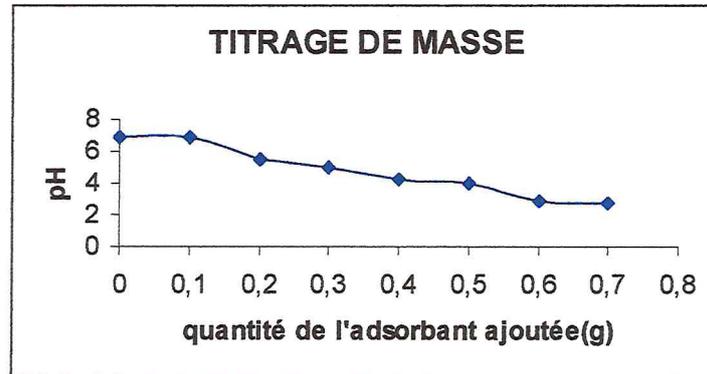


Figure 5-1-mesure de pH_{pzc} par titrage de masse

5.5 Fonctionnalité de surface par IR-T F:

Le spectre IR (figure 5.2) des NOT montre une large bande vers 3416 cm^{-1} (N°2) due à la vibration de la liaison OH : probabilité de présence des fonctions phénoliques.

On observe aussi une bande vers 2936 cm^{-1} (N°3) caractéristique à la bande de vibration de C-H.

De plus, on aperçoit une bande correspondante à C=O vers 1615 cm^{-1} (N°5) attribuable aux groupements fonctionnels carboxylates $RCOO^-$.

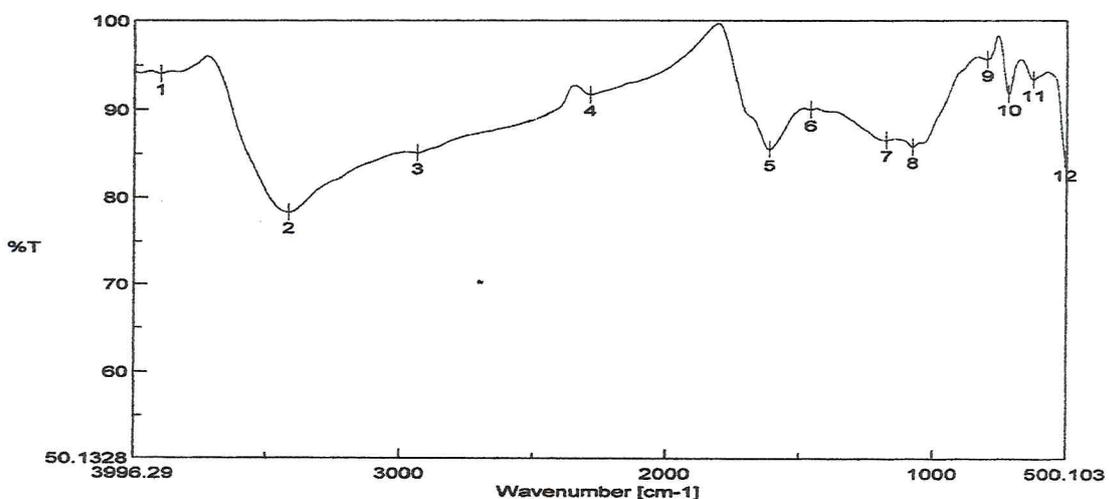


Figure 5.2 : spectre IR de l'adsorbant (NOT)

5.6 La diffractions aux rayons X :

A l'aide de DRX on a pu avoir une idée sur l'organisation structurale des NOT.

Le spectre montre l'absence des raies de diffraction, on voit que de larges bosses, cela est du au phénomène de diffusion par lequel les rayons X sont déviés dans de multiples directions par interaction avec les particules qui font obstacle au trajet rectiligne des photons.

La diffusion produite en DRX (illustré par les larges bosses), est du à la structure amorphe du solide (contrairement aux cristaux qui donnent des pics étroits et intenses). Cette structure amorphe nous renseigne donc que la distribution des atomes de carbone est aléatoire, alors on a une structure atomique désordonnée.

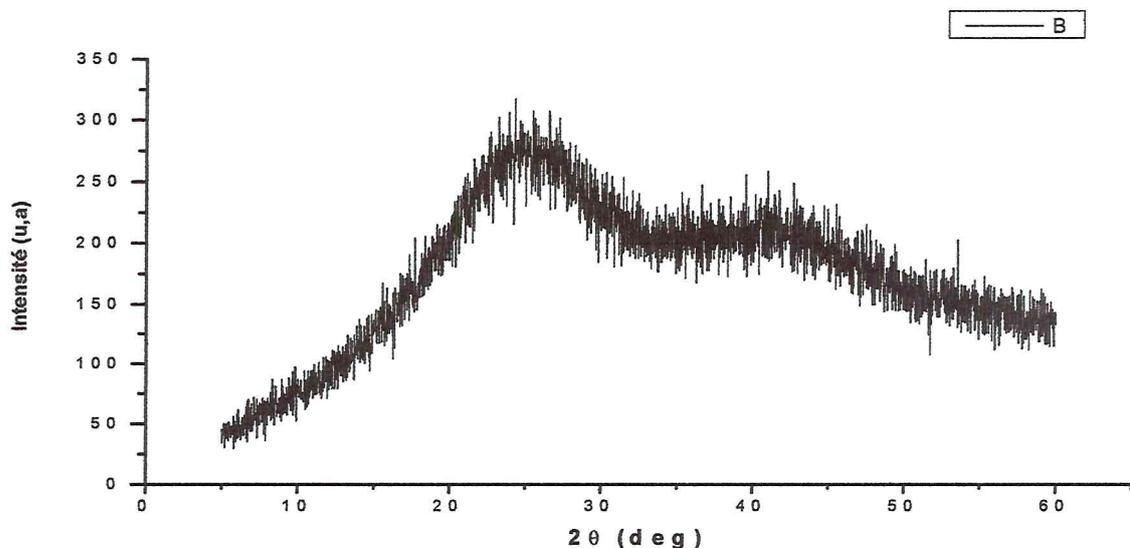


Figure5.3 spectre de DRX des NOT

5.7 Les paramètres influençant:

5.7.1 Effet de temps de contact:

La quantité adsorbée de cadmium par les NOT est calculé comme suit:

$$q_t = (C_i - C_t) \cdot V/m$$

Avec :

q_t : la quantité de Cd adsorbé en mg/g ;

C_i : la concentration initial en Cd en mg/l, mesurée par SAAF à 228.2nm ;

C_t : la concentration en Cd à temps de contact t en mg/l, mesurée par SAAF à 228.2nm ;

V : le volume de la solution en L ;

m: la masse de l'adsorbant en g.

Les résultats obtenus montrent que le processus d'adsorption se produit rapidement dès les premières minutes. La figure-5-4- indique que 63.83% de cadmium est enlevé après 5 minutes de temps de contact, alors que 68.25% de cadmium est adsorbé après 10 minutes, tandis que 75.48% est enlevé après 20min. Jusqu'à arrivé à un pourcentage d'enlèvement maximal de 96.69% au bout de 120 min. Cela suggère que l'adsorption des ions de Cd se produit dans la surface de solide adsorbant sans la diffusion d'ions vers l'intérieur de la particule.

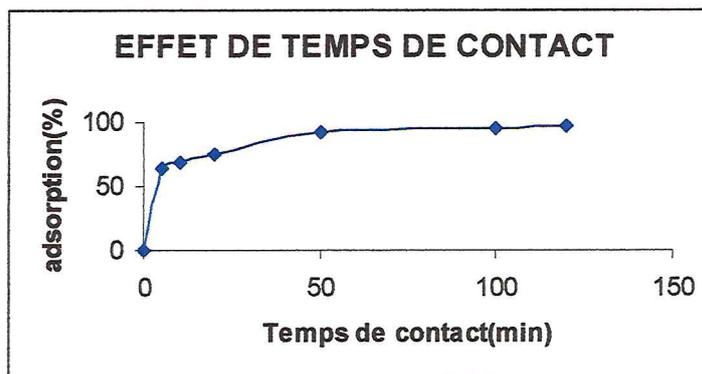


Figure-5-4- effet de temps de contact

5.7.2 Effet de pH:

La figure-5-5 montre que l'adsorption de Cd augmente avec l'augmentation de pH, allant de 30% pour pH = 3 jusqu'à 96% pour pH =6, cela peut être expliqué par le fait qu'à des pH faibles il y a une protonation excessive dans la surface de l'adsorbant qui résulte une diminution de l'adsorption de Cd²⁺. Autrement dit, l'augmentation des pH engendre une diminution de compétition entre les protons H⁺ et les ions Cd²⁺ chargé positivement sur la surface de solide et plus particulièrement dans les sites actifs acides de l'adsorbant. De plus, à des pH supérieur à 3 la présence des OH⁻ génère une compétition entre la surface de solide adsorbant et les ions OH⁻ par rétention des espèces Cd(OH) dans les pores de l'adsorbant.

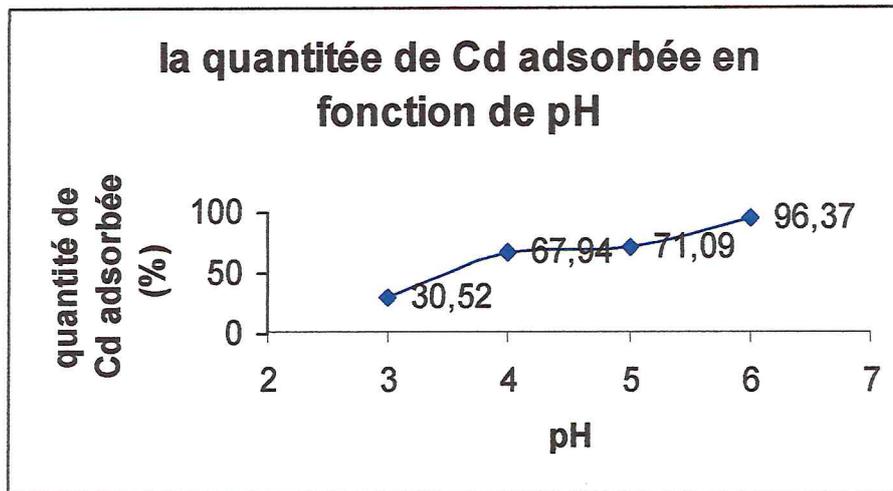


Figure 5-5: Effet de pH

5.7.3 Effet de température:

La figure -5-6 montre une légère diminution de l'adsorption des ions Cd(II) en augmentant la température de 25°C à 45°C, cela indique que le travail sous des faibles températures favorise l'adsorption des ions Cd²⁺, en plus, cet effet suggère que le mécanisme d'adsorption implique un processus physique, dans lequel l'adsorption résulte d'une interaction électrostatique qui se produit à des basses températures. On peut donc dire que l'adsorption a un caractère exothermique.

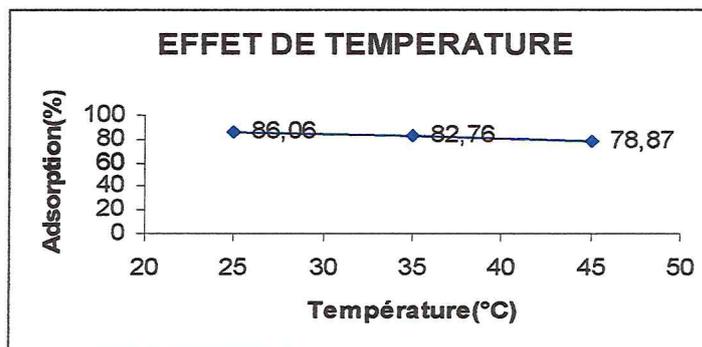


Figure -5-6- Effet de température

CONCLUSION

Les **noyaux d'olives** sont un sous produit de l'industrie d'extraction de l'huile d'olive en Algérie. Parmi les voies de valorisation de ce sous produit on s'est intéressé à leurs transformation en **adsorbant** pour les métaux lourds, par un traitement chimique en utilisant l'acide sulfurique concentré comme agent d'activation, dans le but de rechercher une méthode de protection de l'environnement la plus possible économique.

On a étudié l'influence des principaux paramètres opératoires sur le phénomène d'adsorption : temps de contact, pH, et température.

Le travail réalisé a prouvé que la modification par l'acide sulfurique concentré a augmenté l'acidité du solide adsorbant, cela a été vérifié par le titrage de BOEHM, et par le déplacement de la valeur du PZC vers les valeurs du pH les plus basses.

Enfin, ce processus d'adsorption s'est avéré dépendant des paramètres physiques suivants : pH et température.

REFERENCES

1. World Resources' Institute 1987, New York, basic books.
2. P.Galiasatou, M.Metaxas, V.Kasselouri-Rigopoulou, Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp, J.Hazardous Material.B91 (2002) 187-203.
- 3.J.Peric,M.Tigo, N.Vukojevic, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolithe- a comparison of adsorption isotherms, Water Resource 38(2004) 1893-1899.
4. X.Zhao, W.H, Holl, G.Yun, Elimination of cadmium trace contamination from drinking water, Water Resource, 36(2002) 851-198.
5. J.Browm, L.Mercier, T.J.Pinnavia, Selective adsorption of Hg^{2+} by thiolfunctionalized nanoporous silica, Chem.Commun. 48(1999) 69-70.
6. Nuria Fiol, Isabel Villaescusa, Maria Martinez, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, Separation and Purification Technology 50(2006) 132-140.
7. G.Blazquez, F.Hernainz, M.Calero, L.F.Ruiz-Nunez, Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of somes parameters, Process Biochemistry 40 (2005) 2649-2654.
8. B.S.Inbarag, N.Sulochana, Carbonised jackfruit peel as adsorbant for the removal of cadmium (II) ions from aqueous solution, Bioresource Technology 94(2004) 49-52.
9. S.Hazourly, M.Ziatti, A.Hazourli et M.cherif, Valorisation d'un déchet lignocellulosique en charbon actif –exemple des noyaux de dattes-(2007) U. Annaba. Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen(2007) 187,192.

10. M.Kobyas, E.Demirbas, E.Senturk, M.Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96 (2005) 1518-1521.
11. A.Namane, A.Mekarzia, K.Benrachedi, N.Belhaneche-Bensemra, A.Hellal, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J. Hazardous Material. B* 119 (2005) 189–194.
12. A. Aziz, M. S. Ouali, El H. Elandaloussi, L. C. De Menorval and M. Lindheimer. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *J. Hazardous Material* 163(2009) 441-447.
13. N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch and J. Serarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification of technology*. 50 (2006), pp. 132–140.
14. I. Kula, M. Ugurlu, H. Karaoglu and A. Celik, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation, *Bioresource Technology*. 99 (2008), pp. 492–501.
15. M.CHOTT, mémoire de magister, préparation de charbon actif à partir de noyaux d'olive-Application comme support catalytique dans la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène(2008).U.Blida.
16. N. Boudesocque, Thèse de doctorat, Application à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux (2007).U.LIMOGES.
17. Serge Moreau, Article, Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants, décembre, 2003. Culture Sciences-Chimie
18. H.Alioui, mémoire de magister, Adsorption du toluène et de xylène sur charbon actif modifié et non modifié(2008).U.Blida.

19. S. Yakoubi, mémoire de magister, Les métaux lourds dans les phosphates, géochimie et méthodes d'élimination(2007).U.Blida.
20. M. Di Benedetto, Dossier, Les métaux lourds(1997).Ecole nationale supérieure de Saint-Etienne.
21. K.Kouli, mémoire de magister, préparation et caractérisation d'argile à piliers de chrome et de chrome- aluminium, application à l'adsorption de cadmium(2005).U.Blida.
22. E. Fernandez Ibanez, thèse de doctorat, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous(2002).U.NEUCHATEL.
23. M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phénolic compounds on low cost adsorbent- A review, Advances in colloid and interface science.143 (2008)48-67.
24. René Sansoucy, Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin Méditerranéen. Archives de documents de FAO(Food and Agriculture Organisation)
- 25 .R. Baccar , J. Bouzid, M. Fekian A. Montiel , Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions,journal of hazardous material, 162(2009) 1522-1529.

Appendice 1

Résultats obtenus par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (SAAF)

1-Effet de temps de contact :

métal	Paramètre d'adsorption	5min	10min	20min	50min	100min	120min
Cd	Ci (mg/l)	7.8556	6.8108	5.2595	1.5140	1.0303	0.7095
	q _t (mg/g)	27.192	29.281	32.385	39.875	40.8422	41.4844
	Pourcentage de rétention de métal (%)	63.83	68.25	75.48	92.94	95.19	96.69

q_t : la quantité de Cd adsorbé en mg/g ;

Ci : la concentration initial en Cd en mg/l, mesurée par SAAF à 228.8nm ;

Ct : la concentration en Cd à temps de contact t en mg/l, mesurée par SAAF à 228.8nm ;

2-Effet de pH :

métal	Paramètre d'adsorption	3	4	5	6
Cd	Ci (mg/l)	14.9037	6.8765	6.2015	0.7775
	q _t (mg/g)	13.096	29.150	30.50	41.348
	Pourcentage de rétention de métal (%)	30.52	67.94	71.09	96.37

3-Effet de température :

métal	Paramètre d'adsorption	25°C	35°C	45°C
Cd	Ci (mg/l)	6.9690	8.6170	10.5617
	Pourcentage de rétention de métal (%)	86.06	82.76	78.87

Appendice 2

Mesure de point de charge nulle par titrage de masse :

Masse de l'adsorbant ajoutée (g)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
pH _{PZC}	6.85	6.82	5.45	4.98	4.30	3.95	2.91	2.74