



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
Laboratoire des matériaux et développement durable

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE MASTER EN CHIMIE

Option
Chimie durable et environnement

THEME

Préparation de deux nouveaux adsorbants
Application à l'élimination du nickel

Présenté par :

 **TALI Amel**
 **MAHDJOUR Meriem**

Soutenu le : 28/09/2015

Devant le jury :

Merakchi	Akila	MAB	UAMOB	Présidente
Benteyab	Souhila	MAB	UAMOB	Examinatrice
Ferhat	Mourad	MAB	UAMOB	Rapporteur
Lounici	Hakim	Pr.	UAMOB	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de matériaux et de Développement Durable sise à la faculté des Sciences et Sciences Appliquées l'université Akli Mohand Oulhadj de la wilaya de Bouira

En premier lieu, nous remercions, Dieu le tout puissant de nous avoir donné, la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail

Nous remercions respectueusement Monsieur H.LOUNICI, professeur à l'UAMOB et notre directeur de mémoire pour leur intérêt et de mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail

Nous tient à exprimer notre gratitude à Monsieur M.FERJAT, MAB à UAMOB pour nous aider et diriger pendant ce travail

Nous remercions très sincèrement la présidente Madame A.MERAKCHI, MAB à UAMOB et l'examinatrice Madame S.BENTAYAB, MAB à UAMOB, ayant acceptés d'évalué ce travail.

Enfin, nous sincères remerciements s'adressent à toutes les personnes qui nous a aidés, encouragés, et permis du persévérer dans notre travail

TALI Amel

MAHDJOUB Meriem

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur soutien et

Leurs encouragements

Mes frères : Moussa, Youcef, Mohamed Islam

Mes sœurs : Fatima, Abir

Mon mari Sofiane et sa famille

Ma chère tante Khadîdja,

Mes grande mère Daouia et Fatima

Ma binôme Meriem et sa famille

*Mes chères copines : Meriem, Ahlem, Kamilia, Fatima, Imane,
Guemra, Nabila, Bouchra, Aicha et surtout mon intime amie*

Soumia

Mes camarades de promotion chimie

Toutes les personnes qui me connaissent

Dédicace

Je dédie ce Modeste travail à :

*Mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur soutien et
leurs encouragements*

Mes frères : Ismaïl ; Ibrahim

Mes sœurs : Fatima, lallhoum, Amina, Loubna

Mes chères grandes mères et grande père

Ma binôme Amel et sa famille

*Mes chères copines : Amel, Ahlem, Kamilia, Fatiha, Imane,
Guemra, Nabila, Bouchra, Aicha et surtout Amina, Imane, Fatiha
mes amies dans une autre spécialité*

Mes camarades de promotion chimie

Toutes les personnes qui me connaissent

MERJEM

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Rejets d'huilerie	
I.1. L'oléiculture en Algérie	3
I.2. Composition de l'olive	3
I.3. Huile d'olive	4
I.3.1. Définition	4
I.3.2. Catégories	4
I.3.3. Composition L'huile d'olive	4
I.4. Production mondiale	5
I.5. L'extraction d'huile d'olive	5
I.5.1. Opérations de réception	5
I.5.2. Opérations de broyage et d'extraction	6
I.6. Sous-produits de la production	8
I.6.1. Margines ou eaux de végétation.....	8
I.6.1.1. Définition	8
I.6.1.2. Origine des margine	8
I.6.1.3. Caractéristiques physiques des margines	9
I.6.1.4. Composition chimique des margines	9
I.7. Problématique environnementale.....	11
I.7.1. Pollution des eaux	11
I.7.2. Pollution des sols	11
I.8. Grignon d'olive	12
I.8.1. Définition	12
I.8.2. Différents types de grignon d'olive	12
Chapitre II : Les métaux lourds	
II.1. Définition des métaux lourds.....	13
II.2. Sources des métaux lourds	13
II.2.1. Sources naturelles	13
II.2.2. Sources anthropogènes	14
II.3. Impacts des métaux lourds sur environnement et l'homme	15
II.3.1. Impacts sur l'environnement	15
II.3.2. Impacts sur l'homme	16
II.4. Caractéristiques chimiques de quelques métaux lourds	17
II.5. Les procédés de traitement des métaux lourds	19
II.5.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	19
II.5.2. Procédés de transfert membranaire.....	20
II.5.3. Procédés biologiques	20
II.5.4. la coagulation-floculation	20
II.6. Généralité sur l'adsorption	21
II.6.1. Définition et principe.....	21
II.6.2. Types d'adsorptions.....	22
II.6.3 Isothermes d'adsorption	22
II.6.4 Classification des isothermes d'adsorption	23
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	24
II.7.1. Le modèle simple de Langmuir	25
II.7.2. Le modèle simple de Freundlich.....	26
II.7.3 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	26
II.8. Cinétique d'adsorption	27

II.8.1.Modèle du pseudo-premier ordre	28
II.8.2.Modèle du pseudo-second ordre	29
Chapitre III : Chitosane et bentonite	
III. Chitosane	30
III.1. Définition	30
III.2. Préparation du Chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation)	30
III.3. Applications générales de la chitosane	31
III.4. Principe de la coagulation–floculation pour le chitosane	32
III.5. La bentonite	33
III.5.1.Origine de la bentonite	33
III.5.2.Structure de la bentonite	33
Chapitre IV : matériels et méthodes	
IV .1.Matériel	36
IV.1.1.Solutions et produits utilisés	36
IV.1.2.Petit matériel	36
IV.1.3.Appareillage	36
IV.2. Méthodes	37
IV.2.1.préparation et caractérisation des matériaux (chitosane, BM, MOSM).....	37
IV.2.1.1.protocole d’obtention de chitosane à partir de chitine	37
IV.2.1.2.protocole d’obtention de la bentonite imprégné dans la margine (BM) à partir de la bentonite brut (BB)	38
IV.2.1.3. protocole d’obtention d’un adsorbant à partir les matières en suspensions des margines	38
IV.2.2.Caractirisation de la matière organique en suspensions	39
IV.2.2.1.Taux d’humidité	39
IV.2.2.2.Taux de cendres.....	39
IV.2.3.Optimisation de l’adsorption du, Ni sur (BM et MOSM).....	40
IV.2.3.1.Protocolo de réalisation des expériences d’adsorption.....	40
IV.2.3.2. Suivie la cinétique d’adsorption.....	41
IV.2.3.3. Effet de la charge initiale en ion métallique.....	42
IV.2.3.4.Coagulation floculation d’une suspension d’adsorbant(BM) par le chitosane.42	
IV.2.3.5.Couplage : adsorption –floculation de différents solutions du Ni sur la bentonite polyphénols (BM).....	42
Chapitre V : Résultats et discussion	
V.1.Résultats et caractéristiques des matériaux utilisés	44
V.1.1 caractérisation des matières organiques en suspensions des margines étudiant	44
V.1.2.Spectroscopie infrarouge	44
V.2.Adsorption de nickel sur BM et MOSM	45
V.2.1.Etude de la cinétique d’adsorption	45
V.2.2.Evolution de pH de la solution au cours de l’adsorption.....	48
V.2.3.Effet de la masse initiale d’ion métallique	49
V.3.Clarification par le chitosane	50
Conclusion générale	52
Référence bibliographique	
Annexes	

LISTE DES TABLAUX

DESIGNATION	N° PAGE
Tableau I.1 : Comparaison des systèmes de production	8
Tableau I.2 : Composition chimique des margines	9
Tableau I.3 : Structure et teneur des monomères phénoliques rencontré dans les Margines	10
Tableau II.1 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	14
Tableau II.2 : caractéristique chimique de quelques métaux lourds	18
Tableau III.1 : différentes application du chitosane	32
Tableau III.2 : quelque propriété da la bentonite et ses application	34
Tableau V.1 : les caractéristiques des matières organiques en suspensions des margine utilisées	44
Tableau V.2 : bandes IR des matières organiques en suspensions des margine utilisées	45

LISTE DES FIGURES

DESIGNATION	N° PAGE
Figure I.1 : Composition de l'olive	3
Figure I.2 : Production mondiale de l'huile d'olive en 2012/2013	5
Figure I.3 : Processus d'extraction de l'huile d'olive	7
Figure II.1 : Contamination des sols par les métaux lourds	15
Figure II.2 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	21
Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption de I à V	23
Figure II.3 : Structure du volume poreux d'un bon adsorbant	28
Figure III.1 : Structure de la chitosane	30
Figure III.2 : Structure de la montmorillonite	34
Figure V.1 : spectre IR de la matière organique en suspensions des margines utilisées	44
Figure V.2 la concentration résiduelle d'ion métallique Ni ²⁺ au cours de temps d'adsorption	46
Figure V.3 : la capacité d'adsorption de Ni ²⁺ sur BM	47

et MOSM au cours de temps	
Figure V.4 : taux d'élimination de Ni ²⁺ par BM et MOSM	48
Figure V.5 : évolution de pH de la solution au cours de l'adsorption de Ni ²⁺ et MOSM	48
Figure V.6 : effet de la concentration initiale de Ni ²⁺ sur leur adsorption par BM et MOSM	49
Figure V.7 : le taux d'élimination des ions Ni ²⁺ dans différentes concentration initiales adsorbées par BM et MOSM	50
Figure V.8 : le taux d'élimination des ions Ni ²⁺ à 30 min de contact par BM avant et après l'ajoute de chitosane	51

LISTE DES SYMBOLES

SYMBOL	EDESIGNATION
C ₀ :	Concentration initiale n cation métallique (mg/l ou mmol/l)
C _e :	Concentration résiduelle (à l'équilibre) en soluté dans la solution (mg/l ou mol/l)
E :	Taux d'élimination du métal de la solution (%)
K ₁ :	Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo- premier ordre (min-1)
K ₂ :	Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo- Second ordre (g/mg. min)

K_F :	Premier constant de l'isotherme de Freundlich (L.g-1)
K_L :	Constante de Langmuir (L.mg-1)
m :	Masse d'adsorbant introduire en solution (g)
nf :	Second constant de l'isotherme de Freundlich
pH _i :	pH initial
pH _{PCN} :	pH de point de charge nulle
q _e :	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté/g d'adsorbant ou mmol/g)
q _m :	Capacité maximale d'adsorption (mg/g ou mmol/g)
R ² :	Coefficient de corrélation
t :	Temps
R _L :	Facteur de séparation
V :	Volume de la solution ou de la suspension (L)
V1Floculation (tpm) :	Vitesse de l'agitation rapide lors de la coagulation-
V2Floculation (tpm) :	Vitesse de l'agitation lente lors de la coagulation-

LISTE DES ABREVIATIONS

SYMBOLE	DESIGNATION
B.E.T	Brunauer, Emmet et Taller
DA	Degré d'acétylation
DDA	Degré Désacétylation
pH	Potentiel Hydrogène
SAA	Spectroscopie d'adsorption Atomique

tpm	Rotation par minute
HPLC	Chromatographie en phase liquide
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
EDTA	Ethyle Diamine Tétra Acétate
MOSM	Matière organique en suspension des margines
BM	Bentonite imprégner dans les margines
TC	Teneur en cendre
TH	Taux d'humidité
Dchit	Dose de chitosane

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des polluants sont déversés dans l'eau et en particulier les polluants minéraux qui en dégrade la qualité, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique.

Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés des propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Car, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels.

Cependant la performance et l'efficacité de cette technique dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération. Dans ce contexte, nous avons consacré nos efforts à valoriser des supports naturels en adsorbants efficaces est moins coûteux.

L'objectif principale de ce travail est la préparation de deux adsorbants naturels BM et MOSM et d'étudier leurs efficacité dans l'élimination du nickel. Puis évaluer l'efficacité du chitosane issu des déchets de crevette dans la clarification des eaux turbide générées après l'étape d'adsorption.

Nous nous sommes fixés par ailleurs comme objectifs secondaires les points suivants :

- Obtention de la bentonite imprégné dans les margines à partir de la bentonite brute.
- Obtention de la matière en suspension à partir prétraitement de la margine.
- Préparation de chitosane par désacétylation chimique de la chitine.
- L'étude de l'effet de l'utilisation combinée de la bentonite, matière en suspension de la margine et du chitosane dans l'élimination de ces cations métalliques.

Ce manuscrite regroupe deux grande parties :

INTRODUCTION

La première partie est consacrée à un rappel bibliographique sur :

- Généralité sur Les rejets d'huileries, La chimie des eaux métallifères, leurs conséquences sur l'homme et l'environnement ainsi que les techniques utilisées pour s'en débarrasser, sans oublier quelques généralité sur les principaux matériaux (bentonite et chitosane).

La deuxième partie est dédiée aux matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences : et aux résultats de ces dernière accompagnées d'interprétation et de discussions.

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

Chapitre I :

LES REJETS D'HUILERIE

I.1. L'oléiculture en Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propice à culture de l'olivier .L'oléiculture est la première richesse arboricole de l'Algérie, elle constitue une source de subsistance pour plusieurs familles [1]. Actuellement, cette filière se concentre dans certaines wilayas comme Bejaïa, Tizi-Ouzou et Brouira, qui ont produit, à elles seules, en 2008, 179180 hectolitres sur une superficie de 102 893 ha, soit 51% de la production nationale et environ 44% de verger national oléicole. Ces trois wilayas sont spécialisées beaucoup plus dans la production d'huile. Durant la campagne 2009/2010 la production oléicole algérienne était de 50000 tonnes d'huile soit 1 ,7% de la production mondiale [2].

I.2. Composition de l'olive

L'olive est une drupe. Sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat. Le contenu de l'olive est composé du noyau (17,3%-23%), d'amandon (2%-5,5%), d'épicarpe (2%-2,5%) et de la pulpe (71,5%-80,5%) [3].

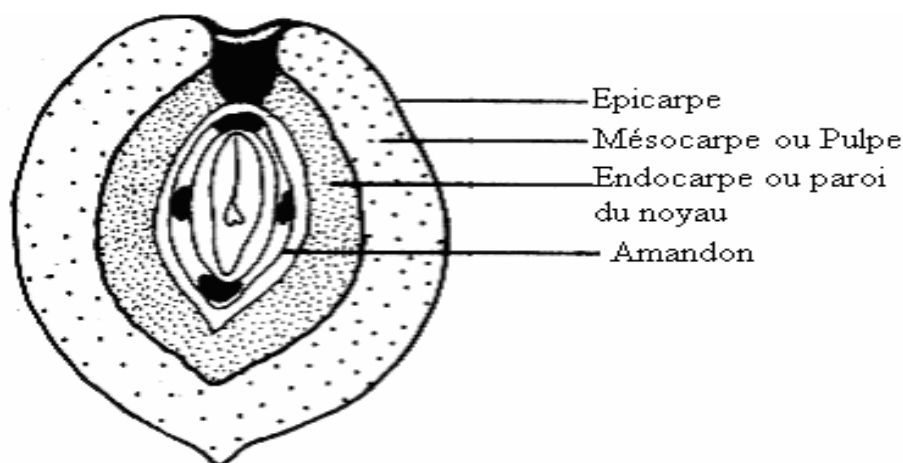


Figure I.1 : Composition de l'olive [3].

I.3.Huile d'olive

I.3.1.Définition : L'huile d'olive est tirée de fruit de l'olivier, c'est unique l'huile susceptible d'être consommée directement telle qu'elle sort du fruit. L'huile d'olive occupe parmi les huiles végétales alimentaires une place particulière et ce pour plusieurs raisons :

- Historiquement, elle est la plus ancienne huile connue
- production nécessite un équipement spécifique qui peut être employé pour la trituration d'aucune une matière grasse et peut rependu en comparaison aux autres huiles et graisses alimentaires.
- C'est un jus de fruit consommé à l'état vierge [2].

I.3.2.Catégories

Selon des critères chimiques et organoleptiques, Il existe différentes catégories :

- Huile d'olive vierge : son acidité libre est de 2% au maximum.
- Huile d'olive vierge extra : son acidité libre est au maximum 0,8%.
- Huile d'olive vierge courante : son acidité libre est de 3,3 % au maximum.
- Huile d'olive vierge lampante : son acidité libre est supérieure à 3,3 %.
- Huile d'olive raffinée : son acidité libre est au maximum 0,3%.
- Huile d'olive : constituée par le coupage d'huile d'olive raffinée et vierge, son acidité libre est au maximum de 1 %.
- Huile de grignons d'olive : son acidité libre est au maximum 1%.
- Huile de grignons d'olive raffinée : son acidité libre est au maximum 0,3% [4].

I.3.3.Composition de l'huile d'olive

Elle est composée essentiellement de :

- 99% de matières grasses réparties en : Triglycérides, Acides gras
- 1% restant composé essentiellement des : Stérols, Phénols ; Dialcools tri terpéniques ; Vitamines : (A, D, E, K) ; Cires ; Matières volatiles ; Métaux lourds (Fer (Fe) 3mg/kg ; Cuivre (Cu) 0,1 mg/kg) [4].

I.4. Production mondiale

La production mondiale d'huile d'olive pour la campagne 2012/2013 est représentée sur la figure I.2 de 2 718 000 tonnes soit une diminution de plus de 20 % dû principalement à une chute importante de la production espagnole. Il est à noter que les productions de la Tunisie, du Maroc, de la Turquie ainsi que de l'Italie et de la Grèce sont en légère hausse par rapport à l'année précédente. Il faut noter également la relative régularité de production l'Australie et du Chili et le doublement de la production américaine qui atteint cette année 12 000 tonnes [5].

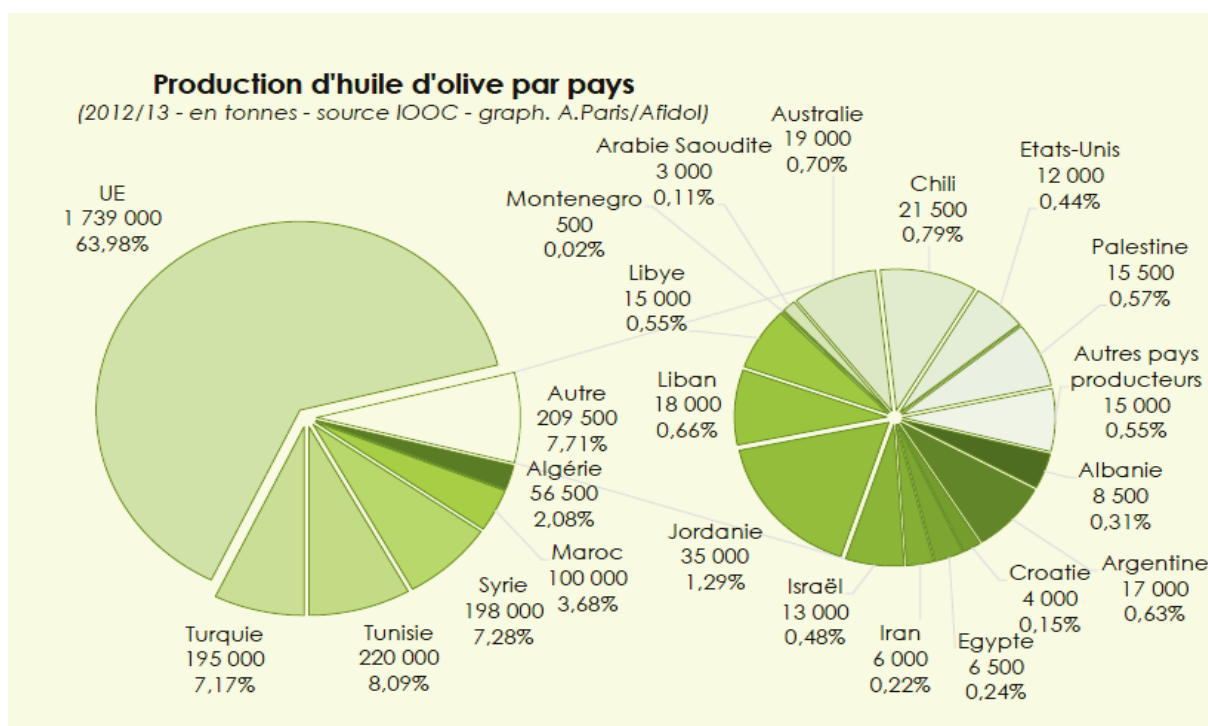


Figure. I.2 : production mondiale de l'huile d'olive en 2012/2013[5]

I.5.Extraction d'huile d'olive

Le traitement des olives en vue de l'extraction de l'huile peut se faire par des moyens mécaniques (par pression ou centrifugation). Les opérations de base sont les suivantes [6] :

I.5.1. Opérations de réception : sont les opérations préliminaires de nettoyage et de lavage des olives (élimination des impuretés adhérentes à l'olive), et de stockage et qui ont pour objectif de préparer les olives pour la suite de procédé [6].

I.5.2. Opérations de broyage et d'extraction

a) **Le broyage** vise à faire éclater la drupe pulpeuse gorgée d'huile, le concassage du noyau et l'écrasement de l'amande contenu. Le broyage s'effectue à l'aide des moulins en pierre (traditionnel) des marteaux ou disques (installations modernes) [6].

b) **Le malaxage**

Permet de donner à la pâte une bonne régularité et homogénéité. Cette étape se fait à température appropriée qui favorise la séparation d'huile [6].

a. **L'extraction ou séparation des phases**

Grasse (huile), solide (grignons) et aqueuse (eau de végétation) : cette étape nécessite l'addition de l'eau chaude. Les systèmes de séparation utilisés sont trois : système par presse (traditionnelle) système continu à 3 phases et à 2 phase [6].

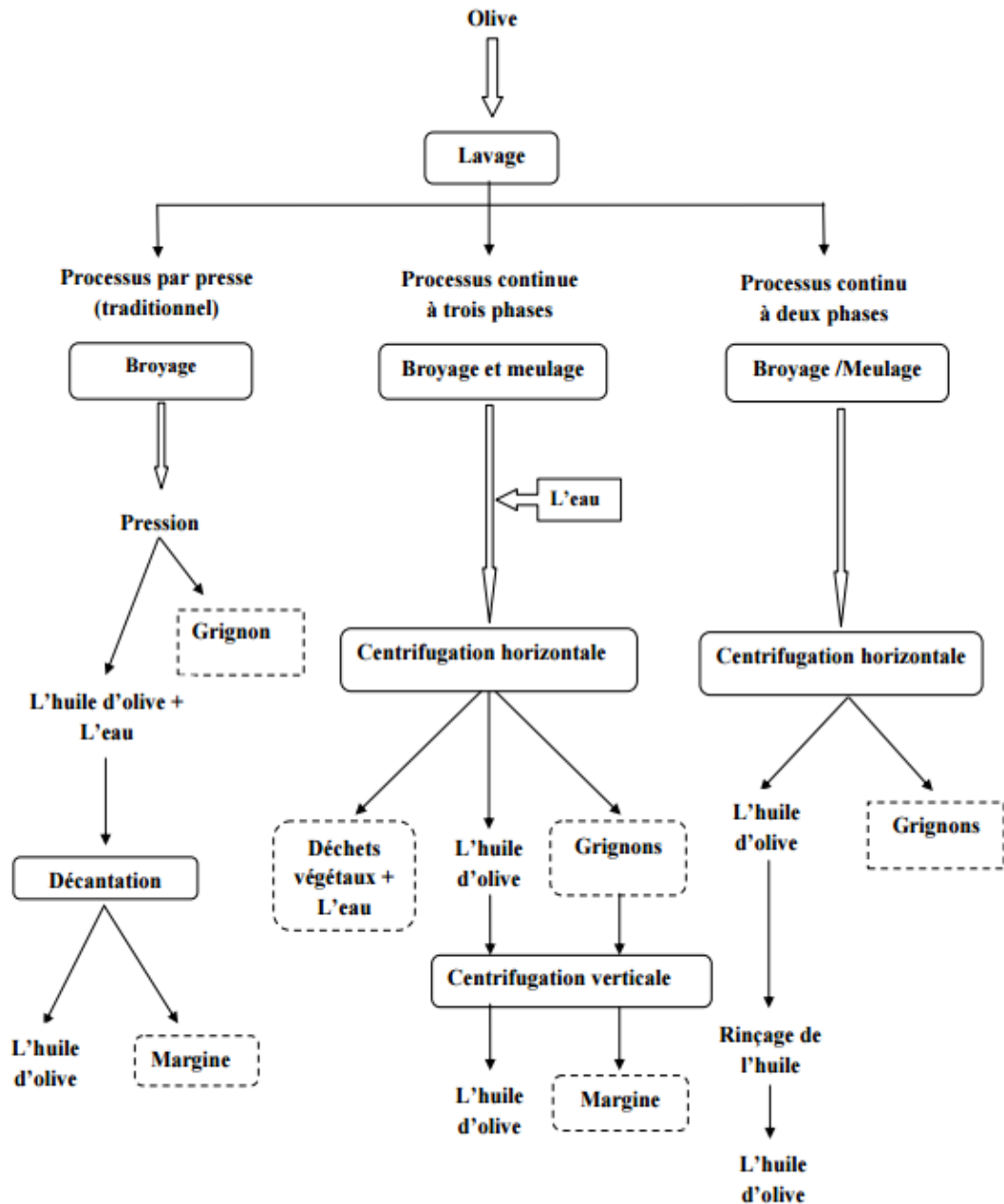


Figure I. 3 : Processus d’extraction de l’huile d’olive [7]

Le système par pression c’est l’unique procédé traditionnel d’obtention d’huile d’olive, utilisé depuis 20 à 30 ans. Les systèmes en continu à 3 et 2 phases sont les plus récents, ils utilisent des centrifugeuses pour la séparation de la pâte .Dans le système à 3 phases, la quantité d’eau ajoutée dans le malaxeur est supérieure à celle du système traditionnel (entre 80-100 L/100 Kg d’olive), et la production des margines est très importante. Pour le système écologique à 2 phases, il ne nécessite pas d’ajout d’eau pour le processus d’extraction mais il y a génération de grignon humide. Dans les 2 cas, le grignon contient des polyphénols [6].

Tableau. I.1 : Comparaison des systèmes de production [1]

Presse	Eau de lavage	100-120Litres	Huile	200kg
	Energie	40-60Kw/h	Grignon : (eau26% huile71%)	400-600Kg
			Margines : 88% eau	400-600L
Système à 3 phases	Eau de lavage	100-120L	Huile	200kg
	Eau ajoutée	700-1000L	Grignons : 40 % eau ; 4% huile	500-600kg
	Energie	90-117kw/h	Margine : 94% eau ; 1% huile	1000-1200L
Système à 2 phases	Eau de lavage	100-120L	Huile	200kg
	Energie	~ 90 % kW/h	Grignons humides : 60 %eau; 3% huile	800kg
			Eau de nettoyage (huile)	100-150L

I.6. Sous-produits de la production

I.6.1. Margines ou eaux de végétation

I.6.1.1. Définition

Les margines ou eaux de végétation sont des effluents liquides. Le pressage de 1 tonne d'olives produit en moyenne 1,5 tonnes des margines avec les modes de productions modernes [8]. Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre, qui se transforme en margine de couleur noir, nauséabond, d'aspect trouble et une odeur spécifique d'huile d'olive [7]. La qualité et la quantité des margines dépendent de l'opération d'extraction d'huile d'olive, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et les conditions climatiques [2].

I.6.1.2. Origine des margine

Les margines c'est le résidu aqueux qui est généré lors de la phase de séparation solide Liquide par centrifugation ou sédimentation après le pressage. Les margines ou eaux de végétation proviennent pour 40 à 50% du fruit et de l'eau utilisée pour la trituration. Les margines proviennent de l'eau de végétation des olives, de l'eau ajoutée lors du procédé d'extraction et l'eau de lavage [1].

I.6.1.3. Caractéristiques physiques des margines

Les margines ou eaux de végétation se présentent comme un liquide résiduel aqueux brun. Ce liquide a une odeur agréable mais un goût amer. Cet effluent relativement riche en matières organiques constitue un facteur de pollution qui crée un problème réel à l'industrie oléicole [9].

I.6.1.4. Composition chimique des margines

Tableau I.2 : Composition chimique des margines

	Source		
	(A)	(B)	(C)
Eau	83,5%	83,0%	88%
Matière organique	14,7%	15%	10,5%
Matières minérales	1,8%	2%	1,5%
Matières azotées totales	2 – 8%	2,4%	1,25%
Matières grasses	0,03 - 0,8%	1,0%	0,1%
Polyphénols	-	1,5%	1,0%

(A) *Codounis, 1973* ; (B) *Cucurachi, 1973* ; (C) *Fiestas Ros de Ursinos, 1981*

La composition chimique des margines varie selon de nombreux facteurs, et en particulier selon le procédé d'extraction de l'huile d'olive [9].

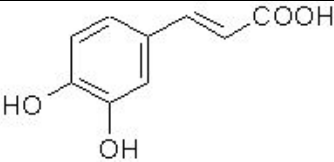
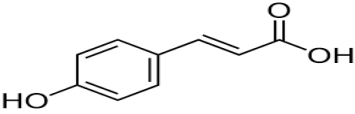
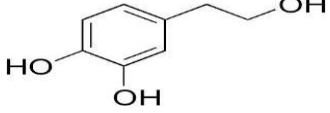
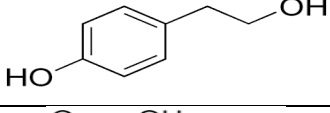
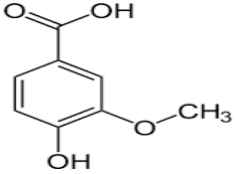
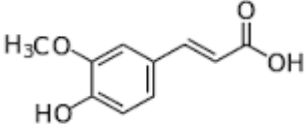
Composés phénoliques

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. La teneur en composés phénoliques dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive et de la variété d'olive traitée. En général, elle varie entre 3 et 5 g.l⁻¹ et elle peut même dépasser les 9 g.l⁻¹. Plus de 50 composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés, ces derniers sont classés en deux catégories [10] :

1) Les monomères phénoliques

Plusieurs monomères aromatiques ont été identifiés dans les margines par des techniques de chromatographie (HPLC, CPG), ils sont représentés essentiellement par des acides et des alcools phénoliques [10].

Tableau I.3. Structure et teneur des monomères phénoliques rencontré dans les margines [10].

Composés phénoliques	Structure	Teneurs
Acide caféique		0.32-1.36 (mM.l ⁻¹)
Acide p-coumarique		0.19-0.57 (mM.l ⁻¹)
Hydroxytyrosol		37.9-143.34 (mg.l ⁻¹)
Tyrosol		8.51-9.34 (mg.l ⁻¹)
Acide vallinique		20 (mg.l ⁻¹)
Acide ferrulique		95 (mg.l ⁻¹)

2) Les polymères phénoliques :

- **Les anthocyanes.**
- **Les tannins :** leur structure est très complexe, leur concentration peut atteindre 12g.l⁻¹. Ils sont classés conventionnellement en tanins hydrolysables et tanins condensés.

- **La lignine** : Est un hétéro polymère formé par la polymérisation oxydative de trois types de monomères dérivés de l'alcool hydrox cinnamique : le 4-hydroxycinnamate, Le 4-hydroxy 3-méthoxycinnamate (coniférylate) et le 3,5-diméthoxy-4-hydroxycinnamate (sinapylate) [10].

I.7.Problématique environnementale

Le rejet des effluents des industries productrices d'huiles d'olive est un problème majeur surtout dans les pays du bassin méditerranéen. Ces eaux fortement polluées causent de sérieux dégâts environnementaux. L'absence d'une politique étatique astreignant les propriétaires de moulins à huile à utiliser les méthodes de traitement adaptées amène ces derniers à rejeter ces eaux dans la nature sans aucun contrôle ou à surcharger avec ces substances toxiques un réseau d'égout pas adapté [11].

I.7.1.Pollution des eaux

Les margines sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras volatiles, insecticides, etc.) qu'elles contiennent. Les margines sont le plus souvent rejetées dans des récepteurs naturels, des cours d'eau, sans aucun traitement préalable et nuisent fortement à la qualité de ces eaux de surfaces [11].

La très forte charge en matières organiques empêche ces eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances. Les margines rejetées dans la nature par épandage sur les sols peuvent aussi poser des problèmes environnementaux. Par ce mode d'élimination des effluents, les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable. L'épandage des margines, très riches en éléments azotés, peut causer une pollution par les nitrates des nappes situées dans la zone ou à proximité de la zone d'épandage [11].

I.7.2. Pollution des sols

Epandues sur les sols, les margines diminuent la qualité des sols. Les substances toxiques contenues dans ces eaux se fixent dans les sols. Certaines de ces substances telles que les phénols peuvent inhiber l'activité microbienne du sol, d'autres, des résidus de pesticides notamment, sont nocives aux plantes [11].

I.8.Grignon d'olive

I.8.1.Définition

Le grignon d'olive est un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive composé des peaux. Des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux [2].

I.8.2.Différents types de grignon d'olive

- a) **Le grignon brut :** C'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre [2].
- b) **Le grignon épuisé :**
C'est le résidu obtenu après déshuilage de grignon brut par un solvant, qui est généralement de l'hexane [2].
- c) **Le grignon partiellement dénoyauté :**
Résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation [2].

Chapitre II

LES MÉTAUX LOURDS

II.1.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. Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N). 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), 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), 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 [12].

II.2.Sources des métaux lourds

II.2.1.Sources naturelles

Les sources naturelle des métaux lourds sont diverse telles que, l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement [13].

II.2.2.Sources anthropogènes

- Effluents d'extractions minières
- Effluents industriels
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles
- Activités pétrochimiques. [13]

Tableau II.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [13]

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

II.3. Impacts des métaux lourds sur environnement et l'homme

II.3.1. Impacts sur l'environnement

a) Contamination des sols

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique [14].

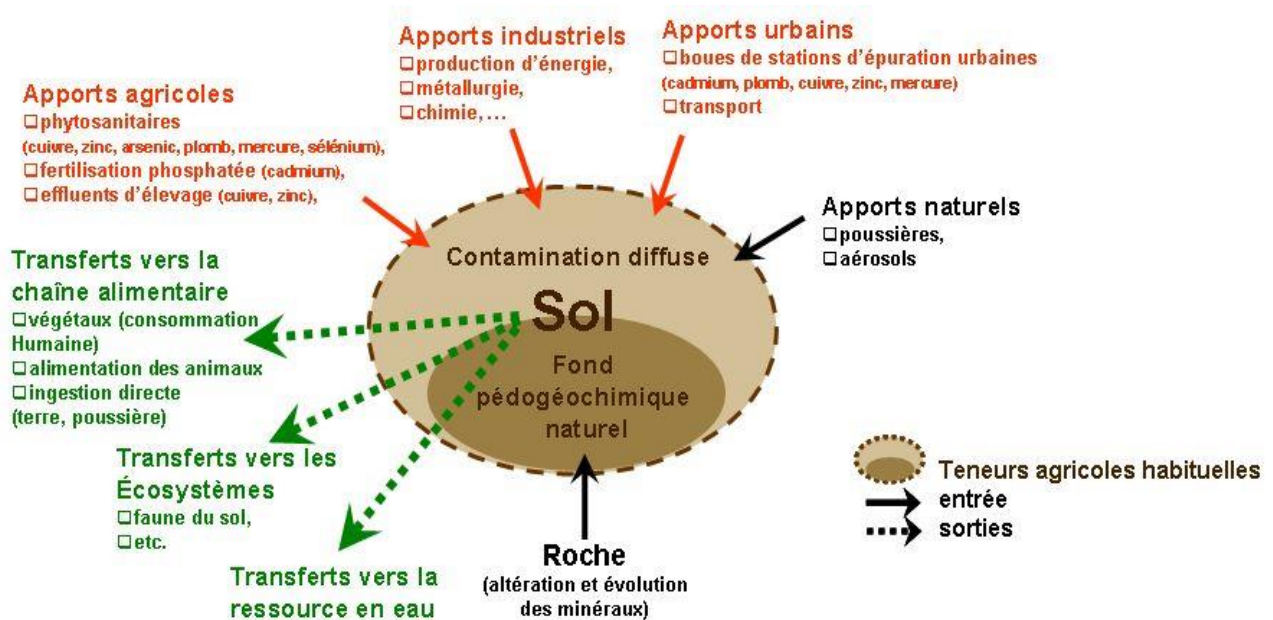


Figure II.1 : contamination des sols par les métaux lourds [15].

b) Contamination de l'air :

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de Combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, Des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [12].

c) Contamination des eaux

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres :

- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol,
- la porosité du sol,
- le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- l'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol : il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation [12].

II.3.2. Impacts sur l'homme

- **Exposition de l'homme aux métaux lourds**

Suivant la nature du métal, de la spéciation, de la dose et de la durée de l'exposition, les métaux peuvent avoir des effets toxiques. Pour un certain nombre de métaux lourds, il est possible de donner une valeur seuil fiable, sous laquelle aucun effet négatif n'est à prévoir. Pour les autres matières, un niveau acceptable d'effets nocifs est défini [16].

Il n'existe pas seulement un grand nombre de métaux différents, mais également différentes formes de composés). Le mercure peut par exemple être présent sous forme métallique (gouttelettes de mercure), sous forme d'oxyde, sous forme de sel (chlorure mercurique, sulfure de mercure) ou sous forme de composé organomercurique (méthyl mercure). Ces formes de composés varient en termes de toxicité et d'assimilabilité [16].

Une intoxication humaine subite au contact de sol ou d'eau souterraine polluée(e) est pratiquement à exclure, contrairement aux effets chroniques. Des effets chroniques peuvent apparaître en cas de consommation prolongée de légumes provenant de jardins populaires pollués, d'exposition prolongée à la poussière de sols pollués (par exemple à proximité d'une ancienne usine sidérurgique) ou de présence d'enfants sur des terrains très pollués [16].

Les métaux qui sont assimilés peuvent, dans une certaine mesure, être stockés dans, par exemple, les os et les cheveux ou être excrétés. Si l'absorption de métal est excessive, des symptômes de maladie peuvent apparaître, tels que :

- Effets sur le système nerveux (plomb, mercure) ;
- Lésions rénales (cadmium) ;
- Perturbation de l'hématose (plomb) ;
- Effets sur le métabolisme (divers métaux) ;
- Cancer (certains composés de, notamment, arsenic, nickel, plomb, cadmium) [16].

II.4. Caractéristiques physico-chimiques de quelques métaux lourds

Les principales caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau N° II.2

Tableau II.2 : caractéristiques chimiques de quelques métaux lourds [17] :

Métaux	La masse molaire (g/mole)	forme	Couleur	Odeur	Point de fusion (C°)	Point d'ébullition (C°)	Densité (20C°)	La solubilité dans l'eau (20C°)
Arsenic (As)	74.92	Copeaux, fragmentés, dureté moyenne	Gris argenté brillant	Inodore	817	613	5.78	Insoluble
Mercure (Hg)	200,59	liquide	Argenté	Inodore	-38,9	356,6	13,55	Insoluble
Plomb (Pb)	207,5	mou	gris terne	Inodore	327,5	1739.85	11.35	Insoluble
Zinc (Zn)	65.39	Métal	Blanc-bleuâtre	Inodore	419.58	906.85	7.13	Insoluble
Vanadium (V)	50.94	Mou à l'état pur	Argenté	Inodore	1930.85	3376.85	6.11	Insoluble
Argent (Ag)	50.94	Mou et malléable	Argenté couleur Caractéristique	Inodore	962	2212	10.5	Insoluble
Nickel(Ni)	58.71	Malléable et ductile	Blanc argenté	inodore	1455	2730	8.9	Insoluble
Chrome (Cr)	51.99	Dur et ductile	Argenté	inodore	1857	2672	7.19	Insoluble
Cadmium (Cd)	112.41	Lourd, mou et brillant	Blanc argenté	inodore	320.9	767	8.65	Insoluble
Cobalt (Co)	58.93	Métal ferromagnétique brillant	Gris acier	inodore	1495	2800	8.65	Insoluble

II.5. Les procédés de traitement des métaux lourds

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [18].

II.5.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (Précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [18].

a) La précipitation:

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous. Le procédé le plus fréquent consiste à précipiter ces métaux sous forme d'hydroxydes à un PH de précipitation maximale par ajout de NaOH , CaCO_3 , Ca(OH)_2 et NaHCO_3 . Cette technique est limitée par la présence de complexant (cyanures, phosphates, ammoniacaux, EDTA, ...) qui inhibent la précipitation et en plus elle devient inefficace quand la concentration en métal est comprise entre 1 et 100 mg/l [18].

b) Echange d'ions :

Les systèmes échangeurs d'ions sont constitués de résines possédant un squelette obtenu par polymérisation, plus un groupement actif capable d'échanger des ions mobiles avec d'autres

ions de même signe. L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continuent dans une solution, exemple un métal (cation), sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Cependant, ce traitement est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds [18].

c) Adsorption :

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de

Sa régénération ainsi que son prix élevé [18].

d) Electrolyse :

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par Réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes [18].

II.5.2. Procédés de transfert membranaire :

A) Osmose inverse :

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [18].

B) Electrodialyse :

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse. L'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [18].

II.5.3. Procédés biologiques :

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (Bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, Agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays. Parmi ceci, le processus de la Bio sorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption [18].

II.5.4. la coagulation-floculation :

Dans des eaux turbides, les colloïdes et particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant, ainsi, instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floccs facilement et rapidement décantables [19].

Le procédé de coagulation floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il est utilisé à fin de piéger les matières en suspension (colloïdales ou particulaires) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation [19].

Les coagulants généralement utilisés sont des sels métalliques de fer ou l'aluminium, qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspensions, st donc déstabiliser le système. parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Sont aussi utilisé des polymères organiques, poly-ioniques ou neutres comme floculants à l'exemple de l'amidon ou chitosane [19].

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides floculés [19].

II.6. Généralité sur l'adsorption

II.6.1. Définition et principe

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organique...) d'une manière plus ou moins réversible [20].

Cette rétention s'exerce sous l'effet des forces de surface attractives manifestée par le solide. Ainsi, l'intensité de cette force détermine l'énergie d'adsorption, et par conséquent, laquelle des molécules existant dans un système seront adsorbée [19].

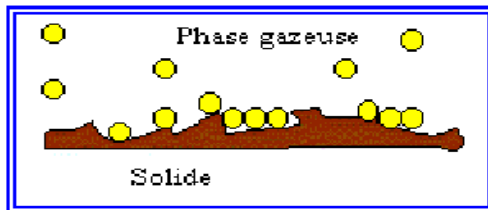


Figure. II.2 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [21].

II.6.2. Types d'adsorptions

Selon la nature des forces impliquées dans l'adsorption, nous pouvons distinguer :

- **La physisorption**

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol [21].

- **La chimisorption**

Est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 cal/ mol [21].

II.6.3 Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [23].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} = \frac{X}{m} \quad (1)$$

Ou : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X = (C_0 - C_e).V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

II.6.4 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât- adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al. (1960)

en quatre principales classes représentées dans la **figure II.3**

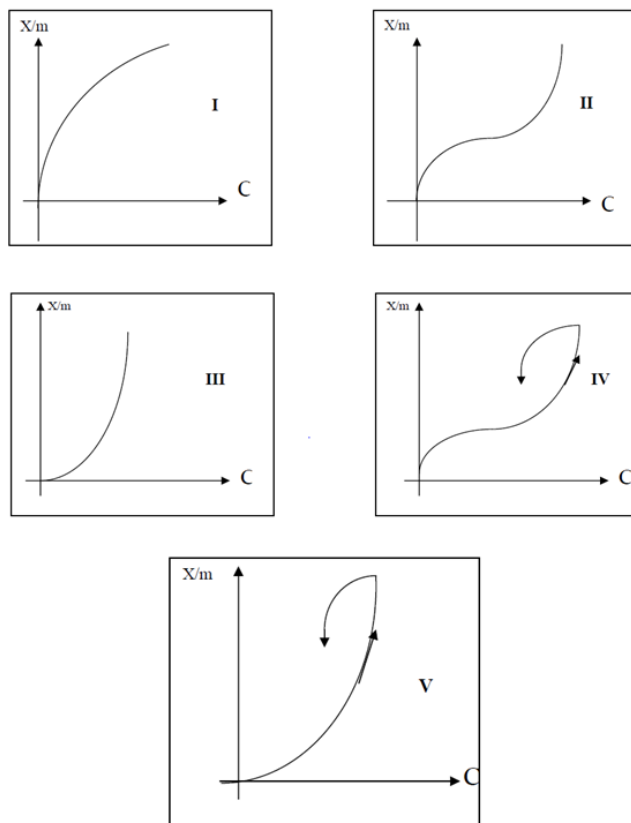


Figure II.3 : les différents types d'isothermes d'adsorption de I à V [20].

- **Isotherme de type I** : L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à la formation d'une monocouche complète adsorbée physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25Å. Les diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que les dimensions de la molécule d'adsorbat [20].
- **Isotherme de type II** : C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient dans le cas où les polychouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée. La polychouche peut alors se produire et le nombre de polychouche peut être important. Cette isotherme est obtenue pour les solide peu poreux ou ayant des pores de diamètre supérieur à 200Å [20].
 - **Isotherme de type III** : Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire. Un tel comportement

suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption [20].

- **Isotherme de type IV** elle est fréquente et s'obtient pour les solides poreux dont le diamètre de pores varie entre 15 et 1000Å.

Comme pour l'isotherme de type II, la polychouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Lorsque la pression augmente, il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur de pore pour former un ménisque. Quand les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores. La quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de l'adsorption, on observe un phénomène appelé "hystérésis" la courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption [20].

- **Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de type IV, lieu à une hystérésis. Elle est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polychouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

C'est une isotherme très rare, caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV [20].

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.7.1. Le modèle simple de Langmuir

Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, on retrouve une équation, telle

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l ou mmol/l) ;

Les paramètres q_m (mg/g ou mmol/g) et K_L (L.mg⁻¹ ou L.mmol⁻¹) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et désorption. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (2) C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L [22].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (3)$$

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivant [23] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (4)$$

C_0 : La concentration initiale en métal dans la solution (mg/L)

$R_L = 0$: il est irréversible

$0 < R_L < 1$: favorable

$R_L = 1$: linéaire

$R_L > 1$: non favorable

II.7.2. Le modèle simple de Freundlich

D'après Van Bemmelen en (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle est empirique, basé sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , selon la relation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (5)$$

K_f (L.g⁻¹) et $1/n_f$ (sans dimension) étant deux constantes ($1/n_f < 1$).

K_f est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale et $1/n_f$ est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (5) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_f et $1/n_f$ [22].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (6)$$

II.7.3 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Selon Chitour, (1981), ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité de solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation [22].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (7)$$

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

C_0 : concentration initiale (mg/L).

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

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

K_B : constante de B. E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (7) en $C/q_e (C_0 - C)$ en fonction de C/C_0 permettent de détermination le K_B et q_m [22].

$$\frac{C}{q_e(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m K_B} \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (8)$$

II.8. Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant [23].

A- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

B- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C- La diffusion du polluant dans le volume poreux **Figure .II.4**

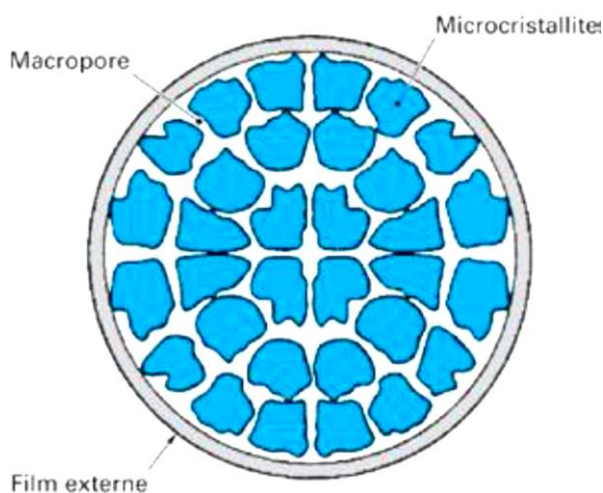


Figure .II.4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [23].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées [23] :

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- 4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

II.8.1. Modèle du pseudo-premier ordre :

L'expression générale de ce modèle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Où :

q_e et q_t capacité d'adsorption en (mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.

K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Après intégration et application des conditions aux limites : $t = 0$ à $t = t$ et $q_t = 0$ à $q_t = q_t$, on obtient la forme intégrée suivant, applicable aux données expérimentales [19]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (10)$$

II.8.2. Modèle du pseudo-second ordre :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Il s'écrit de la façon suivant :

Là aussi, q_e et q_t désignent les capacités d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement, K_2 représente la constante de vitesse d'adsorption (g/mg min).

En séparant les variables puis en intégrant et appliquant les conditions aux limites ($t = 0$ à $t = t$ et $q_t = 0$ à $q_t = q_t$), on obtient la forme intégrée suivant [19] :

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t} \quad (12)$$

Pour pouvoir appliquer le modèle aux données expérimentales, on doit passer par sa linéarisation qui donne l'équation suivant :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

CHAPITRE III

MATÉRIAUX UTILISÉS

III.1 Chitosane

III.1. 1.Définition

Le Chitosane est un Amin polysaccharide d'origine biologique : c'est un enchaînement monomériques de D-glucosamine et de N-acétyl- D-glucosamine relié par une liaison glycosurique (1→4). Ce biopolymère est caractérisé par son degré d'acétylation inférieur à 50 % (DA) [24]

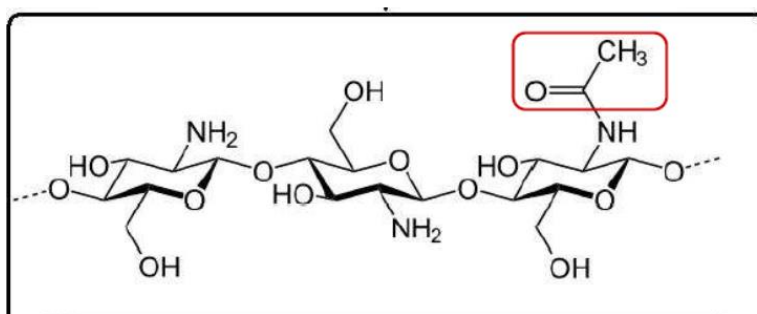


Figure III.I. Structure de la Chitosane [26].

III.1.2.Préparation du Chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation)

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyle présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines [18], ce qui peut entraîner une réduction excessive de longueur de chaîne du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de température, il est donc possible d'obtenir différents chitosane à partir d'une même chitine [25].

La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec la soude ou la potasse concentrée (40-50 %) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine [25].

III.1.3 Applications générales du chitosane

Les propriétés particulières du chitosane sont essentiellement à la présence de la fonction amine portée par le carbon C2 (figure III-1). Elles sont de deux types :

- à pH acide , où il est soluble , le chitosane porte de nombreuses charges positives. Il est donc un bon agent de floculation et un bon agent de coagulation .Il peut interagir avec des molécules chargées négativement (par exemple acides gras , protienes , argiles ...) et former ainsi des complexes polyanion-polycation. Cette propriété lui ouvre de multiples applications notamment en dermo-cosmétologie : elle permet d'interagir de façon très intime avec les kératines de la peau et ainsi former un film à la surface de celle-ci [25].

- à pH plus élevé (>6.5), le chitosane perd ses charges positives , le doublet électronique de l'azote est libre. Ces doublets et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant, en particulier des métaux lourds [22]. Il est donc possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux : Pd > Au > Pt > Cu > Ni > Zn > Mn > Pb > Co > Cr > Cd > Ag, avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la présence d'autres métaux qui entrent en compétition. Plusieurs technologies exploitent ainsi ces propriétés afin de décontaminer les eaux usées, notamment les membranes en gel, l'ultrafiltration avec complexe métal-chitosane, l'osmose inverse, la nano filtration et la pervaporation [26].

Le tableau III.1 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation. La chitine et le chitosane sont biocompatibles*, biodégradables* et non toxiques permettant ainsi leur utilisation dans des domaines allant de l'agriculture à la médecine [27].

Tableau III.1 : différentes application du chitosane

DOMAINES D'EXPLOITATION	APPLICATIONS
Traitement d'eau	-Floculant/coagulant -Chélateur des métaux
Agriculture	-Enrobage des graines -Fertilisant -Bio-fongicide
Pâtes et papier	-Traitement de surface -Papier carbone
Alimentation et nutraceutique	-Agent de conservation -Stabilisant -Antioxydant -Agent d'encapsulation et d'enrobage
Cosmitique	-Hydratant -Anti-bactérien -Anti-odeur -Traitements capillaires
Biotechnologies et Biomédical	-Anti -Bactérien et Anti- fongique -Hémostatique -Agent d'accélération de la cicatrisation -Transport de gènes -Support de transport et de libération contrôlée de médicaments

III.1.4. Principe de la coagulation–floculation pour le chitosane

La Coagulation est un Processus est un processus impliquant, dans une première étape, la déstabilisation d'une suspension colloïdale de chitosane .Dans une seconde étape, l'agrégation des particules génère de petits flocons sous l'action du mouvement brownien. Selon le DDA le pH du milieu et d'autres facteurs, la particule colloïdale de chitosane peut être une macromolécule isolée ou plusieurs chaînes polymériques agglomérées. La floculation, quant à elle, consiste en un grossissement des flocons sous l'influence d'un brassage modéré [28], suivi d'une sédimentation de ces flocons lorsqu'ils deviennent assez lourds.

III.2. La bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cex}, n\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O})$ avec :

-R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

-Ce (cation échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électro- positifs, ...) [21], issue des cendres volcaniques, et constituées de plusieurs minéraux [19].

Deux classes de bentonite existent : la bentonite sodique qui gonfle dans l'eau, et la bentonite Calciqque peu gonflante [19].

III.2.1.Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [21, 29,30].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oran (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [29,31 ,32 ,33].

III.5.2.Structure de la bentonite

La montmorillonite (Figure.III.1) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllo silicates 2 :1 (famille de smectite) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca , Mg , H⁺, K⁺, NH⁺ et Na⁺) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [29].

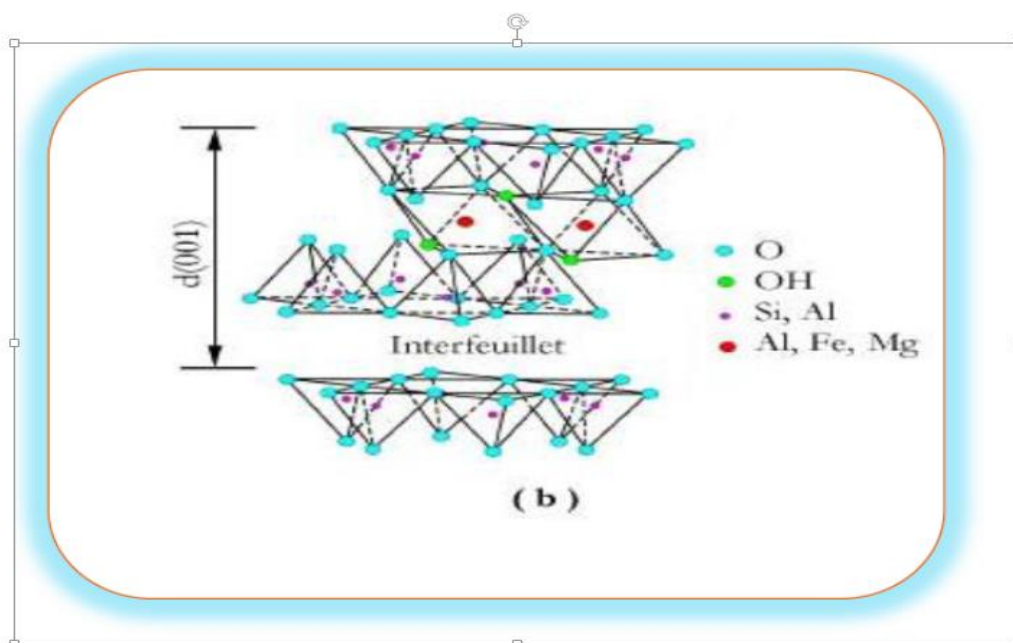


Figure III.2 : Structure de la montmorillonite [29].

Tableau III.2 : quelques propriétés de la bentonite et ses applications [19].

Principales caractéristiques	Principales applications
Capacité d'échange d'ions : Moyenne pour la bentonite calcique (40 à 70 meq/100g), haute pour la sodique (80 à 130 meq/100g).	- Dérivés organo-argileux grâce à l'échange entre l'eau et les cations des inter-couches avec les molécules organiques (éthylène glycols, amines quaternaires, ...): utilisés comme épaississants pour peintures et graisses, et gélifiants pour liquides organiques.
Surface spécifique : Moyenne (50-80 m ² /g) pour la bentonite calcique, grande (150-200 m ² /g) pour la sodique.	
Capacité d'adsorption élevée notamment pour bentonite sodique.	- Boues de forages pour jointer les puits, lubrifier et rafraichir la mèche, ...
Taille très fine des particules	- Moules pour les fonderies (mélange sable-bentonite) qui sert de supports pendant le façonnage des métaux.
Capacité élevée de gonflement dans l'eau (10 à 15 fois)	-Adsorbant : pour divers composés (métaux lourds, colorant, ...) - Autres applications : adhésifs ; catalyseurs, ciments, cosmétique, desséchants, détergents, additifs alimentaires, traitement des eaux, ...
Viscosité à faible concentration	
Thixotrope	
Couleur : ocre, vert olive, marron, bleu grise, rarement blanche	

La bentonite naturelle est généralement exploitée sans modification complémentaire grâce à la finesse de ses particules ($< 2 \mu\text{m}$) ; néanmoins ; elle peut être transformée en bentonite sodique par traitement alcalin ou sodique, ou en dérivés organiques par activation organique ou encore en matériau décolorant par activation acide [19].

Chapitre IV

MATERIEL ET METHODES

IV .1.Matériel

IV.1.1.Solutions et produits utilisés

- Nitrate de nickel : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Hexane: C_6H_{14} .
- Hydroxide de sodium: NaOH (98%).
- Acide chlorhydrique : HCl (35-37 %)
- Chitine
- Margine brute
- Bentonite brut

IV.1.2.Petit matériel

- Papier filter (0, 45 μm).
- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, éprouvettes, béchers, pipettes, tubes à essai, burettes, ampoules à décanter, creusets, micropipettes, flacons.
- Mortier
- Tamis.

IV.1.3.Appareillage

- Centrifugeuse.de marque Nahita model 2615
- Balance .de marque OHAUS
- Etuve. de marque BINDER.
- pH mètre. de marque HANNA.
- Spectrophotomètre Infrarouge.de marque FT/IR-4200
- Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).
- Jar test. de marque VELP SIENTIFICA (instrument : FP4 portable folcculator).

IV.2. Méthodes

Rappelons que les différents objectifs de notre étude sont :

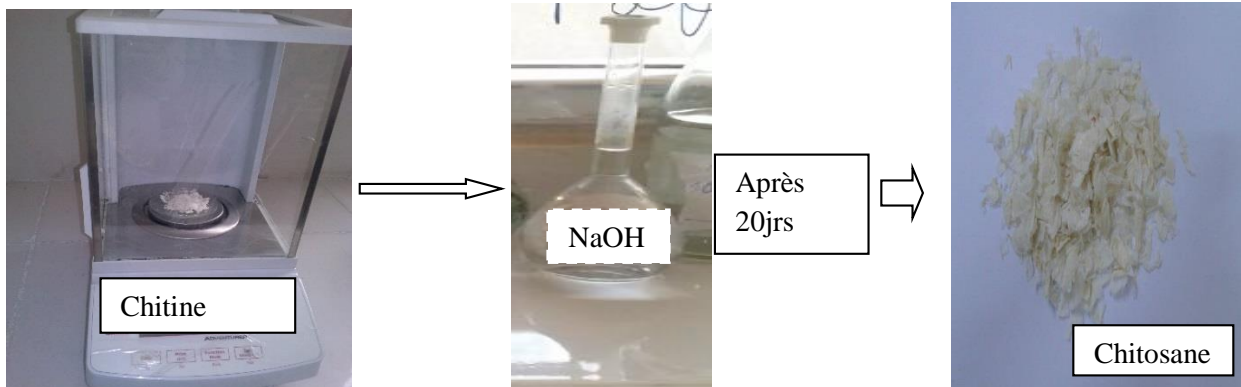
- Préparation d'un adsorbant à partir des matières organiques en suspension des margines.

- Obtention de la bentonite imprégné dans la margine (BM) à partir de la bentonite brut (BB).
- Obtention de chitosane à partir la désacétylation de chitine dans des conditions respectueuses de l'environnement (température ambiante).
- Evaluation de l'efficacité d'adsorption de nickel en solution synthétique sur BM et MOSM.
- Amélioration de la vitesse de décantation des suspensions adsorbantes de la MOSM et BM grâce au procédé de coagulation –floculation en utilisant le chitosane.
- La comparaison entre les capacités d'adsorption des deux matériaux (BM et MOSM) mises en œuvre au cours du processus d'absorption.

IV.2.1.préparation et caractérisation des matériaux (chitosane, BM, MOSM)

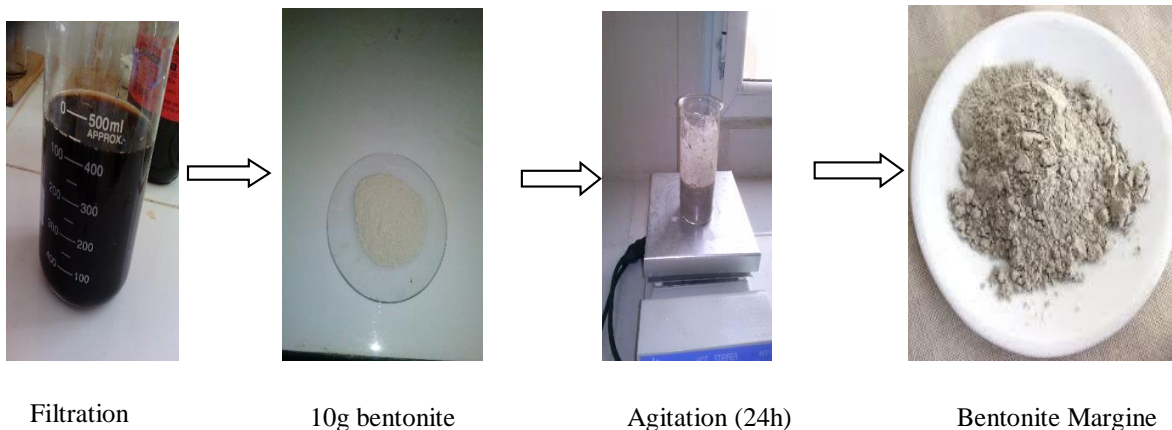
IV.2.1.1.protocole d'obtention de chitosane à partir de chitine

Le chitosane est obtenu par le processus de désacétylation qui se fait par hydrolyse alcaline. Afin d'optimiser les conditions d'obtention d'un chitosane ayant les propriétés d'un bon floculant et moins couteux ,nous avons opté à une quantité de chitine (10g) est mise en suspension dans une solution de NaOH 40% dans une flaçon de 500ml pendant 20 jours à température ambiante le chitosane produit est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à stabilité du pH puis étuvé à 50 C° pendant 24 heures.



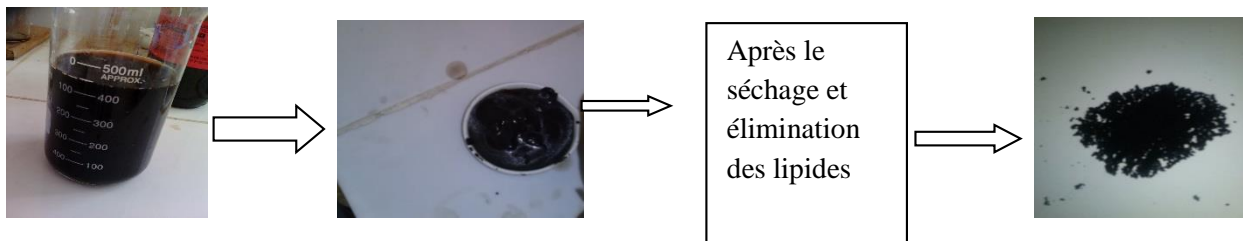
IV.2.1.2. protocole d'obtention de la bentonite imprégné dans la margine (BM) à partir de la bentonite brut (BB)

L'expérience est effectuée dans un milieu agité et à température ambiante (22C°). Dans des béchers de 250 ml nous avons pris des volumes constants des margines traités (200ml) et on ajoute des quantités identiques de bentonite (10g) puis agités pendant 24heures et centrifugés à 4500 tours pendant 20 min, puis étuvés les culots à 50 C° pendant 24 heures.



IV.2.1.3. protocole d'obtention d'un adsorbant à partir les matières organiques en suspensions des margines (MOSM)

Après la filtration des margines par un tamis du 80Um on récupère les MOSM, Puis étuvées à 50 C° pendant 24 heures après, on éliminer les lipides par l'hexane et on filtrés à l'aide d'un système de filtration sous vide jusqu'à l'élimination totale des lipides, puis étuvées pour la deuxième fois à même température et même durée. Après le refroidissement de MOSM, on les broyés et tamisés puis on les conservés dans un flacon brun jusqu'à leur utilisation.



IV.2.2. Caractérisation de la matière organique en suspension des margine

IV.2.2.1. Taux d'humidité

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans la matière en suspension, au poids du même matériau sec.

- **Mode opératoire**

On pèse 1g de MOSM qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit (m_1) la masse du MOSM mis dans le creuset. On place ensuite l'échantillon dans une étuve à 105°C pendant environ 24 heures. On pèse de nouveau l'échantillon, soit (m_2) la masse du MOSM sans le creuset (creuset préalablement pesé). Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (14)$$

IV.2.2.2. Teneur en cendres

Il permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la composition du MOSM et doit être le plus bas possible.

Mode opératoire

On pèse un gramme de MOSM sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit p_1 le poids du MOSM mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 550°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit p_2 le poids des cendres dans le creuset, On exprime le taux de cendres par l'équation :

$$\%C = (p_2 / p) * 100 \quad (15)$$

IV.2.3. Optimisation de l'adsorption du Ni sur (BM et MOSM)

IV.2.3.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

Préalablement à l'expérience d'adsorption une solution synthétique de l'ion métallique en question est préparée et ce diluant une masse adéquat de sel métallique dans un volume d'eau distillée ainsi pour chaque ion métallique une solution mère 1g/l est préparée. Dans une expérience d'adsorption en mode batch, et afin d'étudier la sélectivité et la compétitivité de ce

métal, une quantité déterminée d'adsorbant (BM et MOSM) est mise en contact dans un flacon de 100ml sous agitation à 150tpm dans un agitateur secoueur avec une solution synthétique de Nickel de concentration et de volume connu.

Après un temps de contacte suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré celle-ci est ensuite centrifugée et filtrée à l'aide d'un papier filtre de 0,45Um, la solution métallique recueillie est ensuite dosé par la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) pour en déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, noté q_e et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant, ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté E et exprimé en pourcentage, q_e est définie par la formule suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_e) * V/m \quad (16)$$

Pour le taux d'élimination, il est définie par :

$$E(\%) = (C_0 - C_e) * 100 \quad (17)$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en ion métallique dans la solution (mg/L)

C_e : concentration résiduelle en ion métallique relevée en équilibre (mg/L)

m : masse d'adsorbant introduite en solution (g)

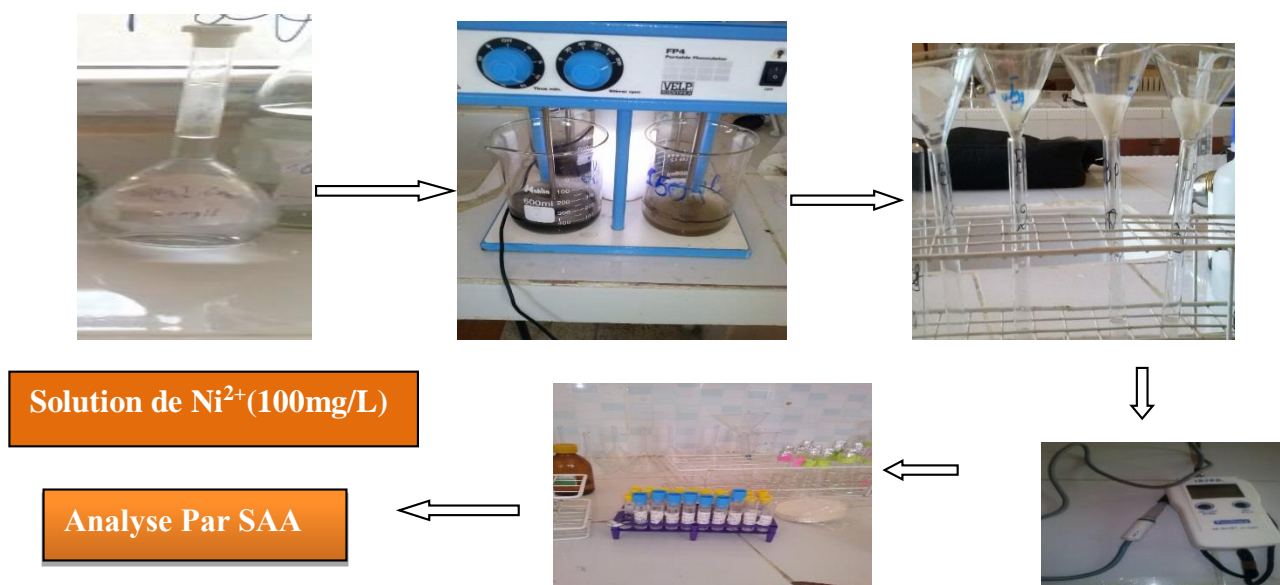
V : volume de solution métallique (L)

IV.2.3.2. Suivre la cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption de Nickel sur la BM et MOSM un volume de 100ml de la solution métallique à la concentration de 100mg/l de ce métal mis en contact avec une quantité précise d'adsorbant de 0,3g/l et ce à des intervalles de temps allant de 5 à 150 min

Au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique en question ainsi que le pH de la solution sont mesurés afin d'en suivre l'évolution dans le temps.

Pour mieux caractériser l'efficacité des adsorbants étudiés, la modalisation de la cinétique d'adsorption de chaque ion métallique dans différentes solutions est réalisée.



IV.2.3.3. Effet de la charge initiale en ion métallique

Des solutions de nickel de différentes concentrations (50, 100, 150, 200) mg/l sont préparées, puis mise en contact avec les adsorbants étudiés (BM et MOSM)

A la concentration de 0,3g/l pendant 2 heures et demie et à la température ambiante. A la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

IV.2.3.4. Coagulation floculation d'une suspension d'adsorbant(BM) par le chitosane

a-Préparation de la solution de chitosane

Le chitosane est un polymère de glucosamine dont l'effet flocculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble. Une quantité de 100mg de chitosane en poudre est donc dissoute sous agitation lente dans une solution diluée d'acide acétique, selon les proportions suivants : 100mg de chitosane/1ml d'acide acétique à 99% complément à 100ml en eau distillée.

b-Optimisation de la coagulation -floculation

En coagulation- floculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspensions. Comme son nom l'indique, ce procédé se réalise sur deux étape ; la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation (V1) (environ 200 tpm) en quelques minutes, puis la floculation à faible vitesse d'agitation (V2) (environ 40 tpm) en vingtaine de minute ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation des floes dont la taille déterminé la vitesse de la décantation et ce dans les conditions suivantes : la dose du chitosane 0,5mg/l et pH allant de 5 à 7.

IV.2.3.5.Couplage : adsorption –floculation de différents solutions du Nickel la BM

Pour visualiser l'efficacité de l'adsorption et de coagulation floculation d'éliminer les métaux lourds et la turbidité due à l'adsorbant, nous avons tenté de coupler la coagulation floculation à l'adsorption, tout en minimisant le temps de l'adsorption 30min et le temps de décantation 10 min, protocole suivi étant le suivant :

- 1- Préparation une solution métallique à raison de 100mg/l pour le nickel de pH 5, 6 et 7
- 2- Ajouter l'adsorbant (BM) à raison de 0,3 g/l et agiter à 200tpm pendant 30 min (étape de l'adsorption)
- 3- Mettre la quantité adéquate en solution de chitosane tout en maintenant l'agitation à 200tpm pendant 3min
- 4- Réduire l'agitation à 40 tpm pendant 20 min
- 5- Arrêter l'agitation et suivre l'évolution de la turbidité du surnageant dans le temps 10min
- 6- Au bout de 10 min, un prélèvement en surface suivie d'une filtration sont aussi faits afin d'analyser la concentration résiduelle en ion métallique en question



CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.1. Résultats et caractéristiques des matériaux utilisés

V.1.1. Caractérisation des matières organiques en suspensions des margines étudiés

Après les opérations de filtration, centrifugation et séchage, nous avons pu récupérer matières en suspension sous forme de poudre sur laquelle, nous avons

La matière organique en suspension étudiée est caractérisée par deux paramètres :

Paramètre	Teneur
TC (teneur en cendres)	1,92
TH (taux d'humidité)	4,9

V.1.2. Spectroscopie infrarouge

On rappelle que le spectrophotomètre infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est le plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées.

L'ensemble des bandes d'adsorption, de échantillon **MOSM** est examinée et le spectre infrarouge de l'échantillon est présenté dans la figure : **V-1** L'examen de ce spectre fait apparaitre les bandes d'adsorptions mentionnées dans le tableau : **V-1**.

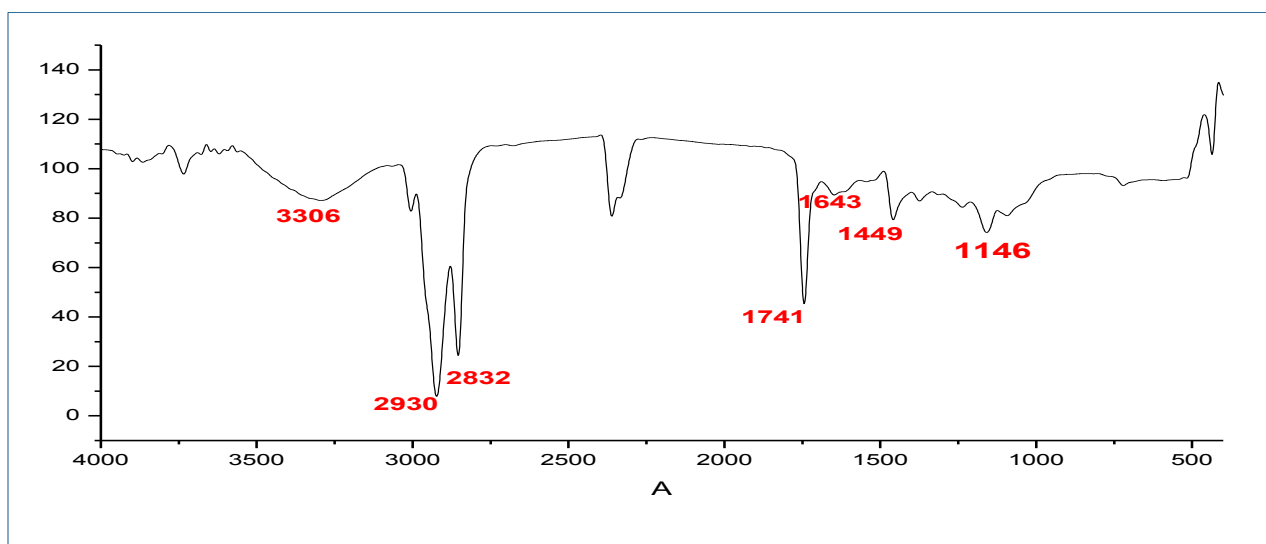


Figure V-1 : Spectre infrarouge de la matière organique en suspension des margines utilisée

Le spectre montre une bande large de l'intensité moyenne à 3306 cm^{-1} correspond à la vibration élongation de liaison O-H associé (alcool ou phénol)

Les absorbances des pics dus aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H du groupement (-CH₃) qu'ils sont respectivement $2930\text{--}2832\text{ cm}^{-1}$ le .le spectre IR de MOSM représente une bande de forte intensité à 1741 cm^{-1} correspond à la vibration élongation asymétrique de la liaison C=O d'une cétone aromatique.

Les pics apparus $1643,1449\text{ cm}^{-1}$ montrent l'existence de vibration élongation de liaison C=C dans un cycle aromatique, un pic de faible intensité à 1146 cm^{-1} correspond à la vibration élongation de liaison C-O d'un alcool primaire.

Tableau V.1 : bandes IR de la matière organique en suspension des margines utilisée

Nombre d'onde ν (cm^{-1})	Type de vibration
3306	O-H (associe), élongation
2930	C-H Elongation asymétrique
2832	C-H Elongation symétrique
1741	C=O Elongation asymétrique
1643,1449	C=C élongation
1146	C-O Elongation

V.2.Adsorption de nickel sur BM et MOSM

V.2.1.Etude de la cinétique d'adsorption

La figure V-2 représente la concentration résiduelle d'ion métallique Ni²⁺ au cours de temps d'adsorption.

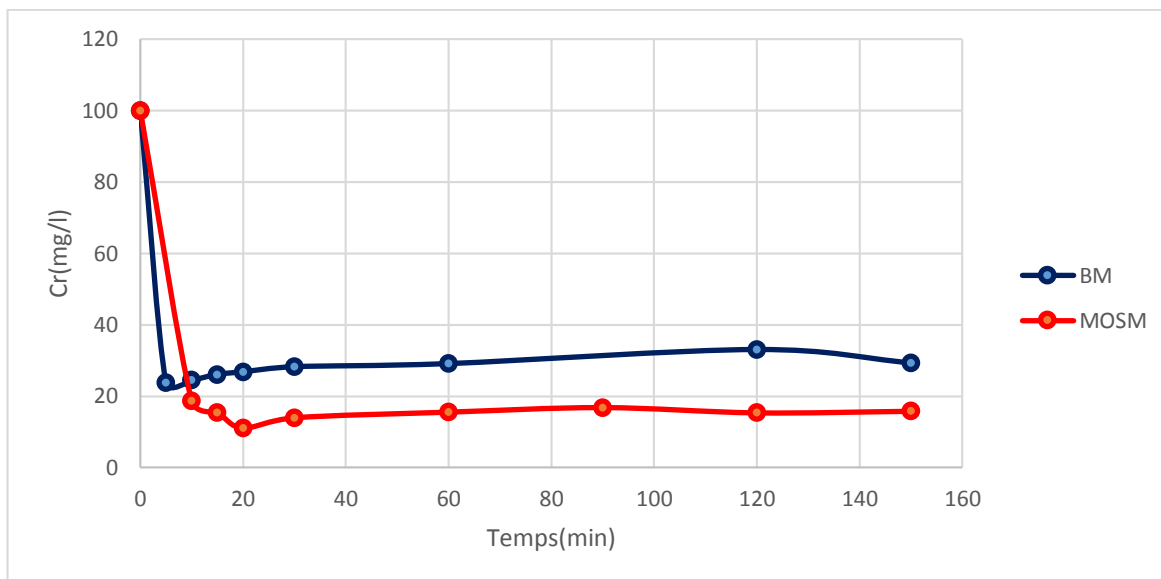


Figure V.2 : la concentration résiduelle d'ion métallique Ni²⁺ au cours de temps d'adsorption.

(pH_i= 5, 5 ; C_A=0,3g/l ; C₀ = 100 mg/l)

D'après la figure. V-2, on constate une diminution rapide de la concentration résiduelle dès le premier contact avec les deux adsorbants. Néanmoins, on remarque l'apparition d'un palier d'équilibre à partir de 5 minutes pour la BM et à partir de 20 minutes pour la MOSM.

La figure V-3 représente l'évolution de la capacité d'adsorption de Nickel au cours de son adsorption sur la **BM et MOSM**.

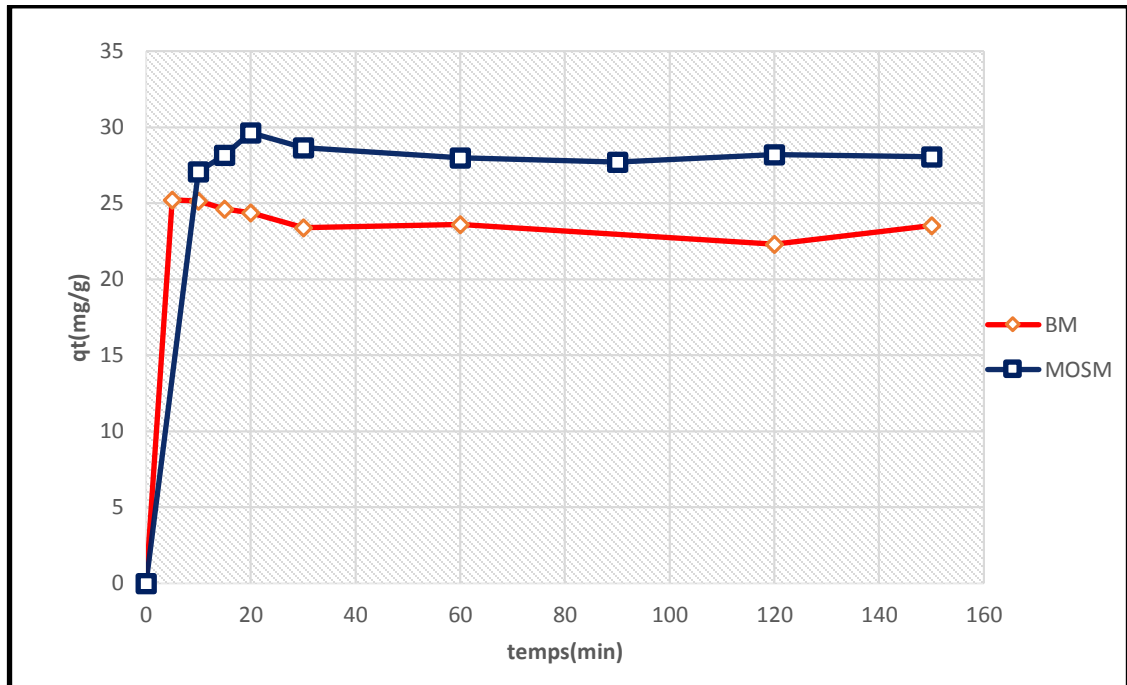


Figure V.3 : la capacité d'adsorption de Ni^{2+} sur BM et MOSM au cours de temps.

$$(C_0=100\text{mg/l}, C_A=0,3\text{g}, \text{pH}=5,5)$$

Les résultats de la figure. V-3, montrent que les adsorbants préparés ont une capacité d'adsorption élevée. Environ 30 mg/g pour la MOSM et 26 mg/g pour la BM qui correspond à un taux d'élimination de 88.92% et 76.22% respectivement (figure. V-4).

Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption du nickel pour les deux adsorbants.

1. Au cours de la première étape une augmentation rapide de capacité d'adsorption pour la BM et la MOSM, jusqu'au le temps d'équilibre, ceci explique par une fixation rapide des ions de nickel due à la présence des sites libres sur la surface des deux adsorbants, c'est l'étape de transfert de masse externe.
2. Au –delà du temps d'équilibre, on constate l'apparition d'un palier. Ce qui laisse à suggérer que les sites d'adsorption sont complètement saturés.

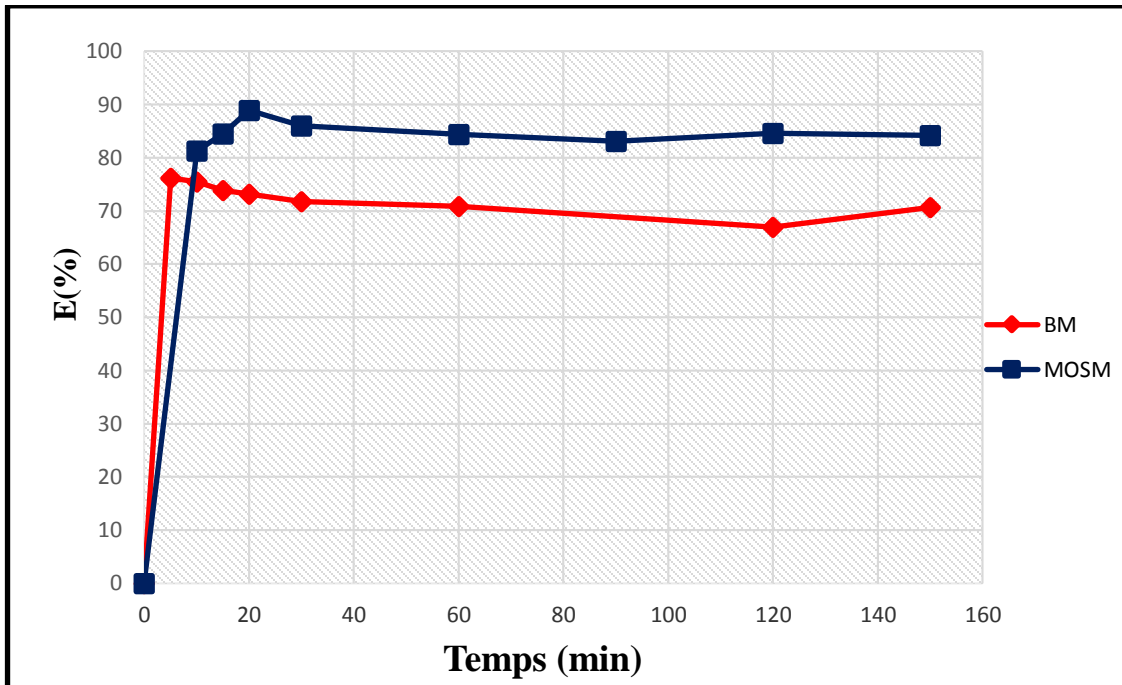


Figure V.4 : taux d'élimination de Ni²⁺ par la BM et MOSM au cours de temps de l'adsorption

D'après les résultats mentionnés dans les figures .V-2, V-3 et V-4, on conclue que le l'adsorbant (MOSM) a un pouvoir d'adsorption plus élevé que la BM.

V.2.2.Évolution de pH de la solution au cours de l'adsorption

La figure V-5 représente l'évolution de pH de la solution au cours de l'adsorption

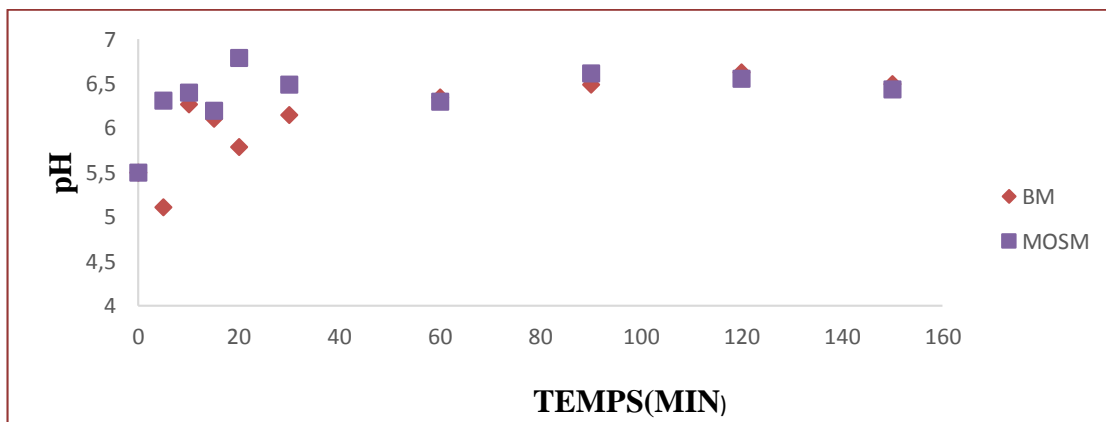


Figure V.5 : Evolution de pH de la solution au cours de l'adsorption de Ni²⁺ sur BM et MOSM (pHi=5,5, C₀=100mg/l, C_A=0,3g/l)

D'après la figure V-5 on constate l'apparition d'un palier dans les premier minute de traitement ce qui montre que l'élimination de Ni^{2+} ce passe à un pH presque constant. Cet équilibre laisse à suggérer une stabilité du système où aucun échange ne se produit, entre la solution métallique et les deux adsorbants utilisé.

V.2.3.Effet de la masse initiale en ion métallique

Cette étude permettra de prévoir la capacité maximale des adsorbants utilisés dans le traitement des effluents chargée en différentes masse métalliques.

La figure V.6 représente l'effet de la concentration initiale d'ion Ni^{2+} sur son adsorption par BM et MOSM.

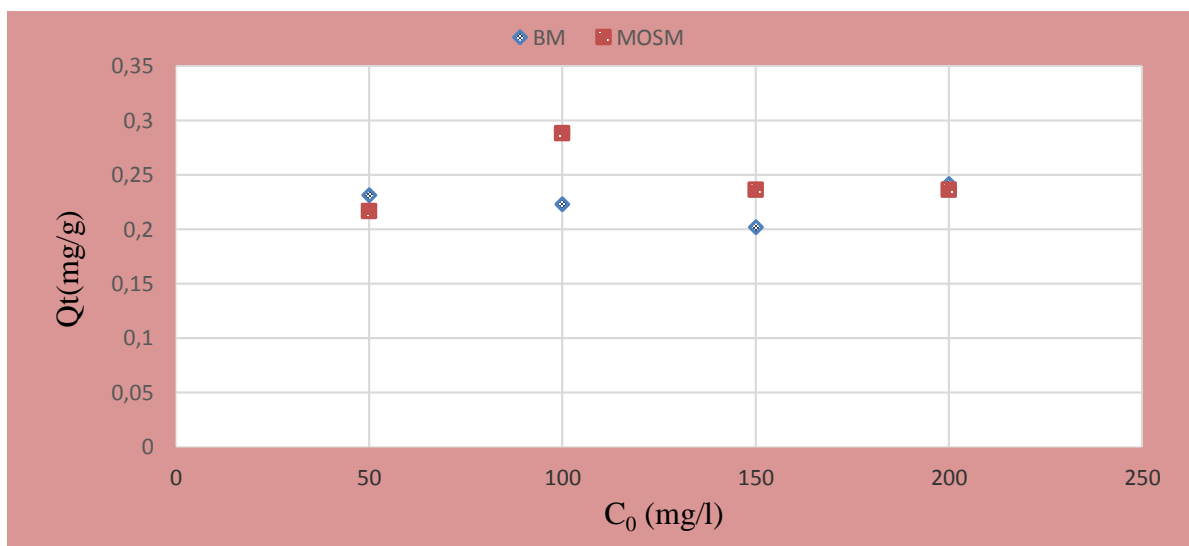


Figure V.6 : effet de la concentration initiale des ions Ni^{2+} sur leur adsorption par BM et MOSM ($\text{pH}_i = 5,5$ $C_0 = (50, 100, 150, 200)$ mg/l, $C_A = 0,3$ g)

D'après la figure V-6, on constate que les capacités maximales d'adsorption de la BM et MOSM sont observées à partir de d'une concentration initiale en ions métallique de 200 mg/L et 100mg/L respectivement

La figure V-7 représente le taux d'élimination des ions Ni^{2+} dans différentes concentrations initiales adsorbées par BM et MOSM.

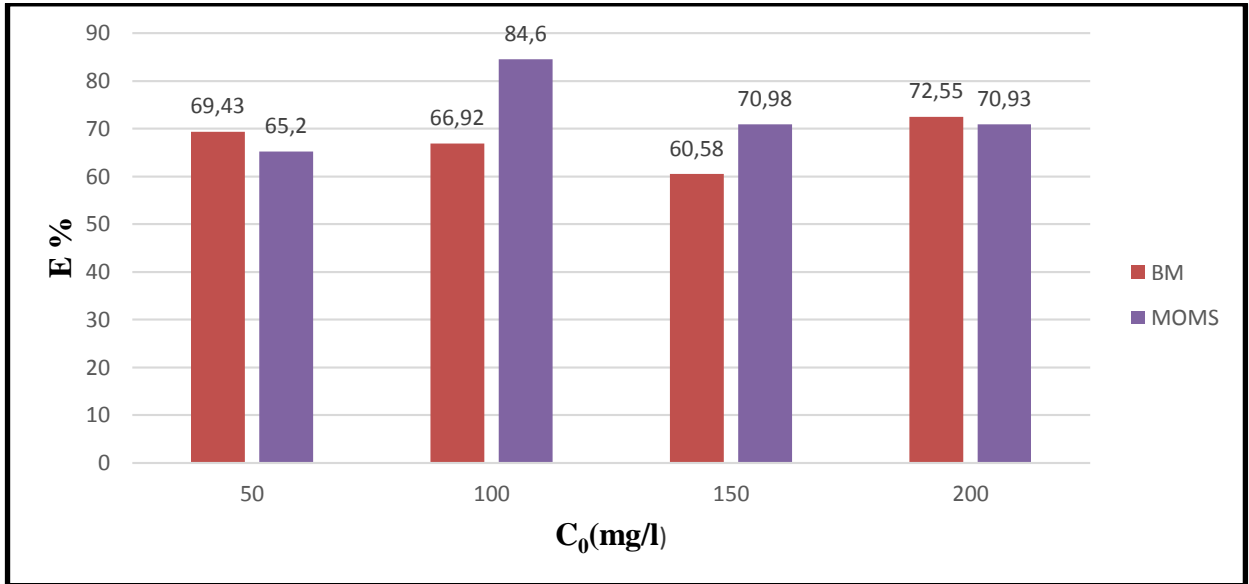


Figure V-7 : taux d'élimination des ions Ni^{2+} dans différentes concentrations initiales, adsorbées par BM et MOSM, (pHi= 5,5 C_0 = (50, 100, 150,200) mg/l, C_A = 0,3g)

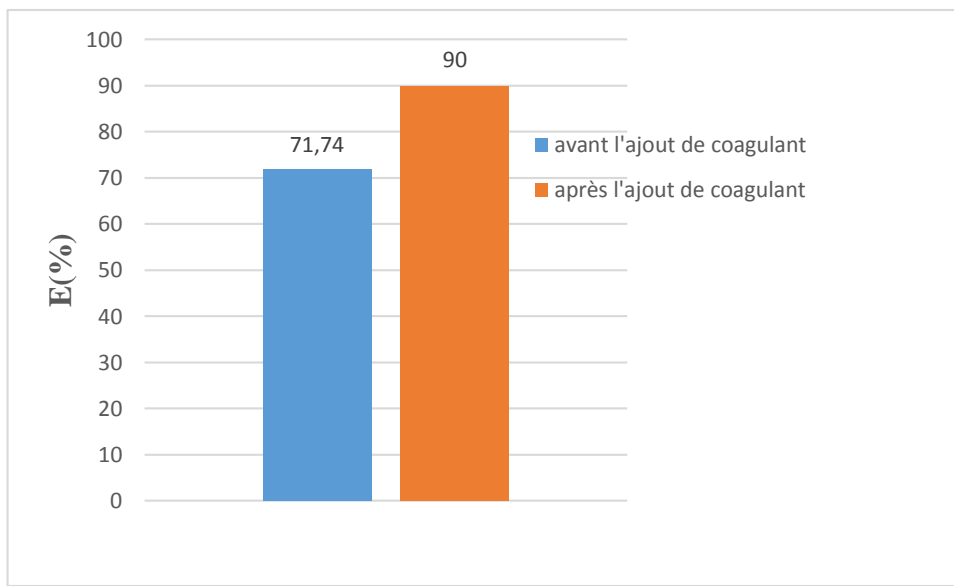
D'après les histogrammes de la figure. V-7, les taux d'élimination maximaux en ions Ni^{2+} par la BM et MOSM sont atteints 72,55% à 200 mg/l et 84,6% à 100mg/l respectivement.

V.3. Clarification par le chitosane

L'utilisation des poudres fine en générale et les argiles en particulier, génère des suspensions turbides difficilement décantables.

Pour remédie à ce problème on a opté a l'utilisation de chitosane comme agent de floculation afin d'augmenter la vitesse de décantation et de testé son pouvoir d'élimination.

La figure V.8 représente le taux d'élimination de Ni^{+2} après 30 minutes de contact avec la BM



avant et après l'ajoute du chitosane.

La figure V.8 : le taux d'élimination de ions Ni^{+2} à 30 minute de contacte par BM avant et après l'ajoute du chitosane. ($\text{pH}_i=5.5$; $C_0= 100\text{mg/l}$; $C_A= 0.3\text{g/l}$, $D_{\text{chit}}= 0.5 \text{ ml}$)

D'après la figure. V.8, on constate une amélioration de taux d'élimination de nickel après l'utilisation du chitosane, qui est correspondant à 90% après l'ajoute de chitosane et 71.74 avant l'ajoute de chitosane.

CONCLUSION

Notre étude a eu comme objectif le traitement de solution synthétique chargée en Nickel par le biais d'adsorption sur deux supports naturels, la bentonite imprégné dans les margines, et la matière organique en suspension de margine.

L'étude de l'adsorption de Nickel sur BM et sur MOSM a montré l'efficacité des deux adsorbants à éliminer le nickel, avec comme détail, les points suivants :

- Une capacité d'adsorption sur BM qui est 26mg/g ; et sur MOSM qui 30mg/g avec de taux d'élimination allant de 76.22% pour BM ; est 88.92% pour la MOSM.
- L'étude de l'effet de la charge cationique initiale de Nickel sur BM et MOSM a révélé une bonne adsorption avec la MOSM.

Dans le but d'améliorer le rendement d'élimination et la clarification des eaux générées par le traitement précédent, nous avons opté pour l'utilisation de chitosane comme agent coagulant floculant. Les résultats obtenus montrent une amélioration probante dans le rendement d'élimination de nickel, soit 90% après l'ajout de chitosane contre 71.74% sans avec un temps qui ne dépasse pas 30 minutes.

Enfin, les résultats de notre étude peuvent être qualifiés de très importants, encourageants, et originaux, tout en mettant un accent sur la valorisation des déchets pour la préservation de l'environnement.

Référence bibliographique

- [1]. **Boudoukhana, Hocine.** Mémoire de Magister. IMPACTS DES MARGINES SUR LES EAUX DE OUED BOUCHTATA (Wilaya de Skikda).2008, p16, 32, 24.
- [2]. **djadoun, Saida.** Mémoire de magister .influence de l'hexane acidifié sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive assistée par micro-ondes. Tizi-Ouzou, p3, 14, 23,25.
- [3]. **Ajmia, Chouchane.** Thèse de Doctorat. Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. French. Année 2010.p7.
- [4].L'huile D'olive. (Zit Ouzemmour ou Zit Zitoun). Article. Édition cacqe-info.
www.cacqe.org/fichier_etude/12.pdf.
- [5].Le marché mondial de l'huile d'olive-France grimé. Paris. Édition AFIDOL 200 exemplaires°
20.Mars 2013_
www.franceagrimer.fr /.../Market+Olea+n°20+-+Filière+HO+mondial.pdf.
- [6].**Sifoun, Naima.** Mémoire de Magister. Traitement des effluents de l'huilerie d'olive par l'oxydation au H₂O₂. boumerdes.2007/2008, p1, p2.
- [7]. **Leulmi, Nassima.** Mémoire de Magister. La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogènes ruminale chez l'ovin.Constantine.2011.p4,
- [8].**Kebbab, Ryma.** Mémoire de Magister .Etude du pouvoir antioxydant des polyphénols issus des margines d'olives de la variété chamlal : Evolution de l'activité avant et après dé glycosylation .tizi-ouzou.2014.p19,
- [9]. Food and Agriculture Organization of unite nation(FAO).article. Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin Méditerranéen (chapitre IV : les margines).
<http://www.fao.org/docrep/004/X6545F/X6545F04.htm>

[10]. **Yahiaoui, Nouara**. Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive hydroxyapatite et charbon actif. tizi-ouzou.2012. p11, 12, 13,27.

[11]. **Benyahia, Nadia. Zein, Karim** .Article. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. La 2ème Conférence Internationale Swiss Environmental Solutions. Lausanne, Suisse. Janvier 2003.P 4,5.

www.maison-huile-com/bib/problem.pdf

[12]. Centre SPIN, Ecole des Mines. Méthodes spectroscopique d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds). Saint-Etienne.

spin.mines-stetienne.fr/sites/default/files/uv-vis2.pdf

[13]. C.Biney, A.T. Amuzu, D.Calamari, N.Kaba, I.L.Mbome, H.Naeve O. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radeconde et M.A.H. Saad. Article ETUDE DES METAUX LOURDS. **www.fao.org/docrep/005/v3640f/v3640f04.htm**

[14]. **Thi My Dung HUYNH**. Thèse de doctorat. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante /vers de terre /microflores tellurique .Paris 2009.pg 6

[15]. (**www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr**) (image Google)

[16]. La Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol (Cahiers SKB).Article. Métaux Lourds. Pays -Bas.pg16

www.nsp-soil.com/.../Cahiersfrans/CAHIER%205%20METALEN%20FR.

[17].Article. Traitement des metaux lourds - Lenntech **www.lenntech.fr**>procede

[18]. **BENSAHA Sofiane**. Mémoire de Magister. La décontamination des eaux usées sur un support naturel. Tlemcen.2010. pg 24, 25,26

- [19].**BENAOUMEUR Kacem**. Mémoire de Magister .Adsorption des métaux lourds sur supports minéral, l'hydroxyapatite.2011. Pg 19, 24, 25, 32,33
- [20]. **Belkebir Zohra**. Mémoire de Magister .Valorisation des déchets agro-alimentaires cas de grignon d'olive .Boumerdes.pg 24, 29, 30,31
- [21].**BOUGDAH NABIL**. Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la bentonite. Pg16, 17,39
- [22].**FARHAT MOURAD**. Mémoire de Magister. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minérale et biologique.pg 30, 31,32
- [23]. **M^{elle} Nora SEDIRA**. Mémoire De Magister. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dates.pg 35, 36,37
- [24]. **ZEMMOURI épouse TEGUAR Hassiba** .Thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement présentée .Valorisation d'un biomatériau, le chitosane dans le traitement des eaux de surface et dans le conditionnement des boues. pg24.
- [25]. **Mr. MOKRANI Nadir**. Mémoire de Magister. Présentation et étude du comportement de membrane biopolymère alginate de sodium (chitosane).2013.pg32, 34
- [26]. **M^{me} BENOSMAN née BENGRINE Asma**. Mémoire de magister .dépollution des eaux usées sur un supporte naturelle chitosane -bentonite ,2011 ; UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN.pg33
- [27]. Chitine et chitosane. Article.
- [www.bibliomer.com/documents/fiches/Chitine et chitosan vf.pdf](http://www.bibliomer.com/documents/fiches/Chitine_et_chitosan_vf.pdf)**
- [28]. **Livre chitine et chitosane Du biopolymère à l'application cordonné par Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot et Eric Guibal**. Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2009.Chapitre 12 pg 234, 237, 238.
- [29]. **F.BOUAZZA**. Mémoire de magistère Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2012, pg 9-11.
- [30]. **L. YOUCEF, S.ACHOUR**. Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra, 2004.

[31]. **S. ACHOUR, L. YUCEF.** Élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 02, Université de Biskra, 2003.

[32]. **F.AL MARDINI.** Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles, thèse de doctorat, université de Poitiers, 2006, p 80.

[33]. **F. Ayari, E. Srasraet, M. Trabelsi-Ayadi.** Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, J. Phys. IV France 122, Hammam-Lif, Tunisie 2004.

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

1) Principe de la méthode

L'absorption de lumière par les atomes fournit un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée 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. La SAA est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple. L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage, l'élément est connu, on détermine une concentration.

2) La loi d'absorption en absorption atomique

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique **a**, au trajet optique **b** et à la concentration **c**.

$$\mathbf{A = a.b.c}$$

Où $A = \log I_0/I$

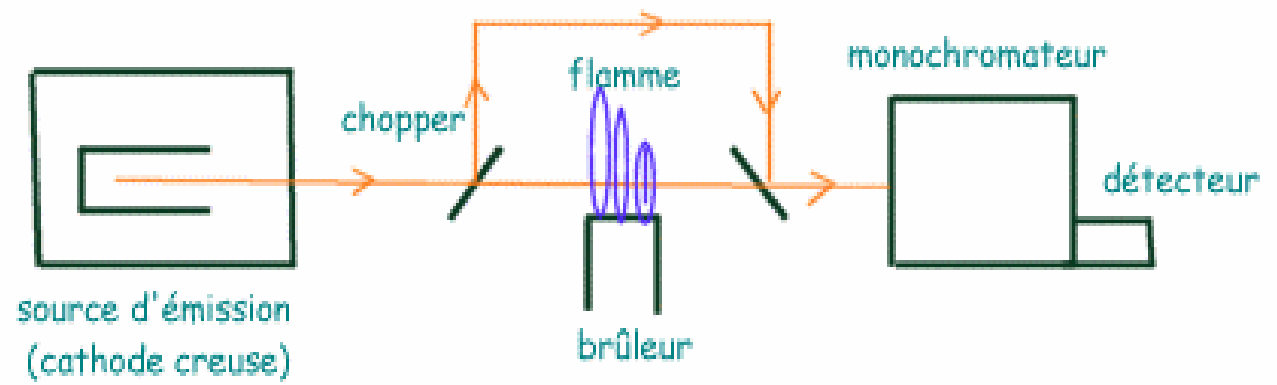
I = intensité après absorption par les atomes.

I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

3) Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique, se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition

ABSORPTION ATOMIQUE



RÉSUMÉ:

La pollution métallique représente un problème majeur dans le milieu aquatique à cause de leurs effets nocif sur l'environnement et sur tous les êtres vivants.

En vue de réduire la charge polluante de métaux lourds ; nous avons entrepris une étude qui consiste en l'adsorption de solution synthétique de nickel sur deux supports minéraux : BM et MOSM. Puis évaluer l'efficacité du chitosane -dans la clarification des eaux turbide générées après l'étape d'adsorption.

L'étude de l'adsorption des ions Ni^{2+} par les deux adsorbants permis l'obtention des résultats intéressants

Les résultats de l'adsorption de Ni^{2+} montrent que les adsorbants préparés ont une capacité d'adsorption élevée, Environ 30 mg/g pour la MOSM et 26 mg/g pour la BM qui correspond à un taux d'élimination de 88.92% et 76.22% respectivement, et une amélioration de taux d'élimination de 71.74% avant l'ajoute de chitosane à 90% après l'ajoute de chitosane.

Mots- clés : adsorption, métaux lourds, nickel, BM, MOSM, chitosane, clarification

Abstract:

Metal pollution is a major problem in the aquatic environment because of their harmful effects on the environment and all living beings.

To reduce the pollution load of heavy metals; we undertook a study that involves the adsorption of nickel synthetic solution on two mineral surfaces: BM and MOSM and followed by coagulation /flocculation with chitosan.

The study of the adsorption of Ni^{2+} ions by the two adsorbents permitted obtaining interesting results.

The results of the adsorption of Ni^{2+} show that the prepared adsorbents have a high adsorption capacity, about 30 mg / g for the MOSM, and 26 mg / g for the BM, which corresponds, to a removal rate of 88.92% and 76.22 % respectively. In addition, a Removal rate improvement of 71.74% before the addition of chitosan to 90% after the addition of chitosan.

Keywords:

Adsorption, heavy metals, nickel, BM, MOSM, chitosan, clarification