

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté des Sciences

Département de chimie

## Mémoire de Master

*Spécialité : Chimie de l'environnement.*

*Présenté par : TATEMANTE Fatma*

*Sous le thème :*

---

Adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'olivier  
De la région de Tazmelte

---

*Devant le jury d'examen composé de :*

- Mme DJABRI	Lydia	Professeur	UMMTO	Présidente
- Mr MEZIANE	Smail	Professeur	UMMTO	Rapporteur
- Mr KADOUCHE	Slimane	MCB	UMMTO	Examineur

Soutenu le : 23 /10/2014

## *Remerciements*

Ce travail à été réalisé au laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, je remercie le directeur du laboratoire monsieur S.TEZKRATT.

Je remercie profondément Monsieur S.MEZIANE ,Professeur à l'université de Tizi-ouzou pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude.

J'assure ma profonde gratitude à Mme DJABRI Lydia, Professeur à l'université de Tizi-ouzou, pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury d'examen.

Mes remerciements vont également à Mr S. KADOUICHE, Maitre de conférence, à l'université de Tizi-ouzou, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Mr A.ADKHIS, professeur à l'université de Tizi-ouzou d'avoir accepté de réaliser le travail d'analyse au sein de son laboratoire.

Je suis très reconnaissante, en particulier à Mr M.BRIHMAT, Mr ADRARI.I, et Mr BOUCHKOUT N,

Je vous remercie énormément pour toutes vos aides, pour vos remarques judicieuses, pour votre gentillesse, et pour votre serviabilité.

## *Dédicace*

**À mes Chères parents**

**À mes frères et mes sœurs**

**À toute ma famille et mes amis(es)**

## *Table des matières*

REMERCIEMENTS .....	1
DEDICACE.....	
LISTE DES FIGURES .....	
LISTE DES TABLEAUX .....	
SYMBOLES ET ABREVIATIONS .....	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPITRE I :POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PAR LES METAUX LOURDS.....</b>	
I-1 INTRODUCTION .....	<b>3</b>
I-2 DEFINITION DES METAUX LOURDS .....	3
I-3 COMMENT LES METAUX LOURDS CONTAMINENT L'ENVIRONNEMENT.....	4
I-4 IMPACT DE LA POLLUTION PAR LES METAUX SUR L'ENVIRONNEMENT ET LES ETRES VIVANTS .....	5
I-5 POLLUTION PAR LE CHROME .....	9
I-6 PROCEDES D'ELIMINATION DU CHROME(VI) .....	13
<b>CHAPITRE II :GENERALITES SUR L'ADSORPTION .....</b>	
II-1 INTRODUCTION.....	14
II- 2 DEFINITION DE L'ADSORPTION.....	14
II-3 MECANISME D'ADSORPTION .....	15
II-4 ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	16
II-5 MODELISATION MATHEMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	17
II-6 FACTEURS INFLUENÇANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION .....	19
II-7 CINETIQUE D'ADSORPTION .....	21
II-8 TYPES D'ADSORBANTS .....	23
<b>CHAPITRE III :SOUS-PRODUITS DE L'OLIVIER .....</b>	
II-1 INTRODUCTION.....	25
III-2 L'OLIVIER.....	25
III-3 CULTURE DE L'OLIVIER EN ALGERIE.....	25
III-4 SOUS- PRODUITS DE L'OLIVIER .....	26

III-5 VALORISATION DES SOUS - PRODUITS DE L'OLIVIER.....	28
<b>CHAPITRE IV: MATERIEL ET METHODES .....</b>	
IV-1 PRESENTATION ET PREPARATION DE L'ADSORBANT.....	32
IV- 2 CARACTERISATION DE L'ADSORBANT .....	33
VI-3 EXPERIENCES D'ADSORPTION DU CHROME(VI) .....	36
IV-5 COURBE D'ETALONNAGE.....	37
<b>CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	
V-1 ANALYSE GRANULOMETRIQUE.....	39
V.2 TENEUR EN EAU.....	39
V.3 pH DE CHARGE NULLE DE L'ADSORBANT ( $PH_{PZC}$ ) .....	39
V-4 INDICE D'IODE .....	40
V- 5 ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	41
V-6 ANALYSE SPECTRALE PAR IR DE L'ADSORBANT .....	42
V -7 RESULTATS DES EXPERIENCES D'ADSORPTION .....	43
V-8. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	46
V-9 CINETIQUE D'ADSORPTION .....	50
CONCLUSION GENERALE	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure 1</b> : Mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant .....	<b>15</b>
<b>Figure 2</b> : Différents types d'isothermes d'adsorption.....	<b>17</b>
<b>Figure 3</b> : Schéma du dispositif des expériences d'adsorption.....	<b>38</b>
<b>Figure 4</b> : Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en ion du $\text{Cr}^{+6}$ à la longueur d'onde de 540nm.....	<b>40</b>
<b>Figure 5</b> : $\text{pH}_{(pzc)}$ de la poudre des feuilles d'olivier .....	<b>42</b>
<b>Figure 6</b> : Analyse par le MEB de l'échantillon de la poudre des feuilles d'olivier .....	<b>44</b>
<b>Figure 7</b> : Spectre d'analyse par spectroscopie infrarouge de la poudre des feuilles d'olivier.....	<b>45</b>
<b>Figure 8</b> : Effet du pH sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) sur la poudre des feuilles d'olivier ( $C_0 = 50\text{mg/L}$ , $t_c = 120\text{ mn}$ , $m = 0.5\text{g}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	<b>46</b>
<b>Figure 9</b> : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des feuilles d'olivier ( $C_0 = 50\text{mg/l}$ , $\text{pH} = 2$ , $m = 0.5\text{g}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ .....	<b>47</b>
<b>Figure 10</b> : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'olivier ( $t_c = 120\text{ min}$ , $\text{pH} = 2$ , $m = 0.5\text{g}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	<b>48</b>
<b>Figure 11</b> : Effet de la masse sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des feuilles d'olivier ( $C_0 = 50\text{ mg/L}$ , $t_c = 120\text{ min}$ , $\text{pH} = 2$ , $T = 25^\circ\text{C}$ ).....	<b>49</b>
<b>Figure 12</b> : Isotherme d'adsorption du chrome sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Freundlich.....	<b>51</b>
<b>Figure 13</b> : Isotherme d'adsorption du chrome sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Langmuir.....	<b>52</b>
<b>Figure 14</b> : Isotherme d'adsorption du chrome sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Dubinin-Redushkevich.....	<b>52</b>
<b>Figure 15</b> : Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du chrome par la poudre des feuilles d'olivier ( $\text{pH} = 2$ , $m = 0.5\text{ g}$ , $T = 25^\circ$ , $C_0 = 50\text{ mg/l}$ ).....	<b>55</b>

**Figure 16 :** Cinétique du pseudo second ordre relatif à l'adsorption du chrome par la poudre des feuilles d'olivier ( pH = 2, m = 0.5( g), T = 25°C ,Cr<sub>0</sub> = 50 (mg/l)).....**55**

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1 :</b> Effets des métaux sur la santé humaine.....	<b>7</b>
<b>Tableau 2 :</b> Effets des métaux sur l'environnement.....	<b>8</b>
<b>Tableau 3:</b> Propriétés physiques du chrome.....	<b>10</b>
<b>Tableau 4:</b> Composition chimique globale des feuilles d'olivier.....	<b>30</b>
<b>Tableau 5 :</b> Résultat d'analyse granulométrique de la poudre des feuilles d'olivier.....	<b>39</b>
<b>Tableau 6 :</b> Récapitulatif des paramètres de l'adsorption du chrome sur le bio adsorbant...	<b>50</b>
<b>Tableau 7 :</b> Valeurs des coefficients de détermination et les paramètres des deux modèles cinétiques .....	<b>53</b>

## SYMBOLES ET ABREVIATIONS

### Symboles

- $b$  : Constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)
- $C_0$  : Concentration initiale de métal (mg/l)
- $C_e$  : Concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)
- $C_f$  : Concentration de métal résiduelle (mg/l)
- $C_i$  : Concentration d'iode (mol /l)
- $d_m$  : Diamètre moyen des particules (mm)
- $E$  : Energie moyen d'adsorption (kJ/mol)
- $F$  : Rapport de la quantité adsorbée à l'instant  $t$   $Q_t$  à la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ .
- $H$  : Teneur en eau (%)
- $k_1$  : Constante de vitesse de 1<sup>ere</sup> ordre ( $mn^{-1}$ )
- $k_2$  : Constante de vitesse de second ordre ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ )
- $k_f$  : Constante de Freundlich (mg/l)
- $m_0$  : Masse de l'adsorbant avant séchage (g)
- $m_1$  : Masse de l'adsorbant après séchage (g)
- $m_i$  : Fraction massique de produit recueilli
- $m$  : Masse de l'adsorbant (g)
- $n$  : Nombre de fraction
- $1/n$  : Constante de Freundlich
- $Q_e$  : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g)
- $Q_t$  : Quantité de soluté adsorbé à un instant  $t$  (mg/g)
- $Q_{max}$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
- $Q_{mdr}$  : Capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mg /g)
- $q$  : Potentiel de Polanyi
- $R$  : Rendement d'adsorption de la poudre des feuilles d'olivier (%)

$R^2$  : Coefficient de détermination

R: Constante universelle des gaz parfait ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

$R_L$  : Facteur de séparation adimensionnel

t : Temps en (mn)

$t_c$  : Temps de contact (mn)

T : Température °(C)

$V_0$  : Volume de thiosulfate avant adsorption (ml)

$V_f$  : Volume de thiosulfate après adsorption (ml)

V : Volume du filtrat (l)

$V_r$  : Volume du pot (ml)

$\beta$  : Constante reliée à l'énergie d'adsorption ( $mol^2 \cdot kJ^{-2}$ ),

$\emptyset_m$  : Diamètre moyen de maille de deux tamis consécutifs (mm).

$\emptyset$  : Diamètre du pot. (mm)

### **Abréviations**

Cr : Chrome

MEB : Microscope électronique à balayage

IR : Infrarouge

KI : Iodure de potassium

FAO : Food Agriculture Organization

D-R : Dubinin – Radushkevich.

ONU: Organisation des Nations Unis.

mn : minute

[Ar] : Argon

La notion de « développement durable » apparaît pour la première fois dans le rapport « Notre avenir à tous », publié par l'ONU en 1987, sous la direction du Premier ministre norvégien. Il s'agit de mettre en évidence un mode de développement permettant de « satisfaire les besoins des générations présentes sans grever les possibilités des générations futures de satisfaire les leurs », et donc de considérer le patrimoine écologique (air, eau, matières premières) comme un stock de ressources dont les prélèvements ne devraient pas excéder leurs capacités de renouvellement naturel. Actuellement, le développement durable prend de plus en plus de place dans les politiques de développement à l'échelle mondiale. Par conséquent, il est hautement incompatible avec un environnement pollué.

Depuis le début du siècle, l'environnement (atmosphérique, terrestre et aquatique) à été soumis à la pression croissante des activités industrielles et humaines dont les effets se sont fait rapidement sentir. Un des problèmes majeurs qui est posé est la contamination par de nombreux éléments et composés toxique comme les métaux lourds.

Les métaux comptent parmi les polluants les plus toxiques. Le plomb, par exemple encore utilisé comme adjuvant dans certains carburants automobiles, se retrouve à l'état de traces dans les eaux de l'Atlantique nord. Il est également libéré par les anciennes canalisations du réseau d'alimentation en eau potable. Il s'accumule dans les chaînes alimentaires et contamine notre alimentation.

D'autres métaux toxiques comme le Nickel ou le Zinc peuvent s'avérer dangereux pour les milieux lacustres ou marins. Quant à l'Aluminium, présent en très forte concentration, il pourrait être l'une des causes de la maladie d'Alzheimer. Comme ils ne sont pas biodégradables, ils posent un sérieux problème qui nécessite un traitement d'une façon définitive.

Les techniques de décontamination des eaux chargées en métaux lourds sont diverses et développées telles que l'extraction par solvant, l'osmose inverse l'échange ionique etc. Du coté économique ces techniques présentent un cout d'exploitation très élevé face à l'adsorption sur des matériaux naturelles. Ces matériaux, présents en abondance dans la nature, ont une grande capacité d'adsorption et une importante surface spécifique. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du chrome hexavalent par un sous-produit de l'olivier : les feuilles d'olivier.

Ce travail est structuré en trois parties :

-La première partie regroupe trois chapitres dédiés aux données bibliographiques de base portant sur l'environnement, les métaux lourds, l'adsorption et les produits de l'olivier.

- La deuxième partie de ce mémoire est consacrée à l'étude expérimentale telle que le protocole d'obtention de l'adsorbant, l'analyse physique et chimique de l'adsorbant et les expériences d'adsorption.

-La troisième partie concerne l'interprétation des résultats des caractéristiques physico-chimiques de la poudre des feuilles d'olivier et des expériences d'adsorption du chrome hexavalent sur cet adsorbant.

## 1 INTRODUCTION

La dégradation de l'environnement est due à des substances naturelles ou chimiques, des déchets ménagers ou industriels, ou des nuisances diverses (sonores, lumineuses, thermiques, biologiques, etc.). Bien qu'elle puisse avoir une origine entièrement naturelle (éruption volcanique, feu de forêt, gaz produits par les marais), la pollution est liée principalement aux activités humaines. Avec la révolution industrielle et jusqu'à nos jours, les sources de pollution deviennent plus nombreuses et plus importantes [1]. L'industrie minière, par exemple, est une source importante de pollution (directe ou indirecte) de l'eau, de l'air, des sols et des écosystèmes par les métaux lourds. Notons que la complexité et la difficulté du contrôle des émissions des métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejet, de leur importance quantitative et, enfin, de leurs toxicités [2].

### I-2 DEFINITION DES METAUX 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. Les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différents. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement. Certains de ces métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques [2].

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

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ).

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

- ils sont non biodégradables au cours du temps
- ils sont toxiques dans des limites de tolérances
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [3].

## **I-3 COMMENT LES METAUX LOURDS CONTAMINENT L'ENVIRONNEMENT**

### **I-3.1 Contamination du sol**

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobile ; les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux.

Des valeurs cibles, qui dépendent des teneurs en particules d'argile et en matières organiques dans le sol, ont été formulées pour un certain nombre de métaux. L'argile et la matière organique contiennent naturellement plus de métaux. Ceci est dû d'une part à la composition des minéraux formant l'argile, et d'autre part, à la genèse du sol. L'argile et la matière organique ont une capacité beaucoup plus importante à combiner des métaux et peuvent donc assimiler des métaux présents dans l'eau de surface ou souterraine, si bien que les teneurs augmentent progressivement. Une concentration peut également avoir lieu si les plantes assimilent des métaux ; la matière organique se minéralise alors à long terme en humus ou tourbe. Les surfaces concernées par la pollution métallique sont estimées à proximité des sites industriels [6].

### **I-3.2 Contamination de l'air**

Les principales sources des 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 fusion métallurgique, des incinérateurs municipaux.

Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille, de leur concentration et de leur composition. Le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules [3].

### **I-3.3 Contamination de l'eau**

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température).

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces des métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues [4,5]. Les principales sources de contamination de l'eau par les métaux lourds sont les suivantes : [4,5].

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges

#### **I-4 IMPACT DE LA POLLUTION PAR LES METAUX SUR L'ENVIRONNEMENT ET LES ETRES VIVANTS**

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés [7]. L'analyse des transferts des métaux lourds dans les sols, par le haut (dans les plantes) ou par le bas (vers les nappes phréatiques) est essentielle à la détermination des risques pour la santé et l'environnement. La variable déterminante est le degré de solubilité du métal. Si le métal est soluble, il va passer dans les nappes et/ou dans la plante ; s'il est insoluble, il va rester dans le sol. Les impacts des métaux lourds sur les communautés microbiennes peuvent être abordés de diverses façons : la densité, la taille, la structure des communautés (génétique et fonctionnelle) et également l'activité enzymatique. Les métaux lourds ont la particularité de se fixer à l'intérieur de nos cellules et en particulier des cellules nerveuses. Ils provoquent par le biais du phénomène d'oxydation, des dégénérescences cellulaires qui peuvent aboutir au vieillissement accéléré de celles-ci. D'autres part, ils bloquent une partie des systèmes enzymatiques et notamment l'action d'une

des enzymes indispensables au métabolisme des acides gras essentiels (delta 6 désaturase). Ce qui entraîne notamment des troubles nerveux.

Parmi les maladies pour lesquelles on soupçonne l'implication des métaux lourds il y a en particulier l'autisme et les maladies neuro-dégénératives (Alzheimer, Parkinson, sclérose en plaques), mais aussi des troubles mineurs comme les troubles du comportement chez l'adulte et l'enfant, les troubles du sommeil, les troubles digestifs, les maux de tête, les dépressions légères, les problèmes de peau [8]. Les tableaux 1 et 2 donnent, respectivement, les effets des métaux lourds sur la santé humaine, et sur l'environnement.

Tableau 1 : Effets des métaux sur la santé humaine [9].

Métal	Effets sur la santé humaine	
	Effets aigus	Effets chroniques
Nickel	dermatoses, différentes allergies	Cancérogènes tératogènes mutagènes, troubles digestifs, céphalées et asthénie
Cobalt	dépressions, anorexie, nausée, vomissement, diarrhée, symptômes neurotoxiques: maux de tête, dépression du système nerveux périphérique changement des réflexes	Perte partielle ou complète du sens de l'odorat, les troubles digestifs du type gastroentérites, la dilatation du cœur, les thrombopénies, l'augmentation d'érythrocytes dans le sang et les maladies de Langland thyroïdienne
Cuivre	Brûlure épigastrique, nausée, vomissement, diarrhée. une induction, d'anémie, hémolytique, allergie par contact avec la peau	la maladie de Wilson (accumulation de cuivre dans le foie, le cerveau et les reins dont résulte une anémie hémolytique et de la malformation neurologique).
Zinc	crampes d'estomac, diarrhée, vomissement, nausée, fièvre, irritations, anémie.	Endommagement de pancréas, perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, dysfonctionnement lent du foie
Fer	vomissement, saignement gastro-intestinal, pneumonie, convulsion, coma, jaunisse.	Des troubles du sang, perturbation de métabolisme du glucose, augmentation des maladies cardiaques. Pneumoconioses
Chrome	nausée, diarrhée, endommagement du foie et des reins, hémorragie interne, dermatites et des problèmes de respiration	Cancérogènes et mutagènes modifiant les bases d'ADN, des dermatites de contact, ulcère de la peau, irritation septiques, congestion pulmonaire, perforer les tympanes et la néphrite.

Tableau 2 : Effets des métaux sur l'environnement

Métal	Effets sur les plantes	Effets sur les poissons	Effets sur Les invertébrés
Nickel	Toxique sur la majorité des plantes. Provoque des changements de la composition des algues à partir de 0.002mgNi/L.	La réduction de la calcification de squelette, l'augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine et la diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie .Concentration létale est >1mg/l	La concentration létale typique est de l'ordre de 0.5à20mg/L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique
Cuivre	Très toxique sur les plantes aquatiques .inhibe la croissance de ces plantes à des concentrations inférieures à 0.1mg/l.,réduction de la désorption du carbone à partir d'environ0.003–0.03mg/l	l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase, le changement cellulaire dans le foie et la réduction de l'immunité .Concentration létale est 0.02 à 1mg/l	l'augmentation d'acide lactique dans. les tissus, la diminution du triglycéride et la nécrose du tissu épithélium . La concentration mortelle typique est inférieure à 0.5 mg/l.
Zinc	Diminution de la production cellulaire .perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien	La réduction de la désorption minérale, la réduction de la calcification squelettique, des effets tératogènes dans l'étape d'embryogénèse et une réduction de la croissance. Concentration létale est 0.5 à 5mg/l	La diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique .La concentration létale périodique >100mg/l
Fer	Toxicité moyenne sur plusieurs plantes	étouffe les ouïes de ces poissons. Concentration létale est 0.3 à >10mg/l	
Chrome	Toxicité moyenne sur plusieurs plantes	endommagement des tissus. Affecte le foie, les reins et la rate. Concentration létale est 0.005–0.09mg/l	Inhibe le développement de bactéries des sols à partir d'Une concentration de 10à12mg/l.il altère le matériel cellulaire ,le métabolisme et réactions physiologiques

## I-5 POLLUTION PAR LE CHROME

### I-5.1 Définition du chrome

Le nom « chrome » vient du mot grec « chroma » qui signifie « couleur » et se rapporte aux nombreux composés colorés qui composent le chrome : chromates ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ) jaunes, dichromates ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) oranges, poly chromates  $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{-2}$  rouge vif, peroxychromates ( $\text{HCrO}_6^-$ ) violets. Le chrome est un polluant hautement toxique. Il se trouve sous plusieurs formes, le chrome (VI) et le chrome(III) sont les espèces les plus dominantes. La forme la plus toxique est la forme hexa valent Cr(VI) ; il est hydrosoluble et extrêmement irritant et toxique au tissu de corps humain dû à son potentiel d'oxydation et perméabilité des membranes biologiques. Le chrome(III) est connu pour être un élément essentiel de trace impliqué dans le mécanisme de l'action de l'hormone pancréatique métabolisme d'insuline et/ou de glucose [10,11].

### I-5.2 Origine du chrome dans l'environnement

Le chrome se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Il se rencontre en petites quantités à l'état naturel. Il peut être entraîné dans l'atmosphère par mise en suspension de poussières et dans les eaux de surface par ruissellement, altération et érosion des matières du sol.

Le chrome présente plusieurs valences : dans la nature, il est généralement à l'état trivalent (Cr [III]), et dans une moindre mesure à l'état hexa valent (Cr [VI]), mais on le trouve rarement à l'état divalent (Cr[II]). On ne le retrouve pas sous forme de métal. La grande majorité du chrome contenu dans l'écorce terrestre se trouve dans les minerais de chromite sous forme de Cr [III]. Les composés du chrome hexa valent sont habituellement appelés « chromates ». Parmi ceux qui sont le plus utilisés par l'industrie, on compte le chromate et le dichromate de potassium, le chromate et le dichromate de sodium, le chromate de plomb, le chromate de calcium et le trioxyde de chrome. Il peut passer d'un état à l'autre, selon les caractéristiques du sol ou de l'eau [12].

### I-5.3 Propriétés physiques et chimiques du chrome

Le chrome naturel, de masse atomique 51,996, renferme les isotopes 50 (4,31 1%), 52 (83%), 53 (9,55 %) et 54 (2,38 %) non radioactifs. De configuration électronique :  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ , c'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il se présente en solution sous formes hydroxydes  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  comme il forme des complexe de coordination avec les ligand  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Le Cr(VI) est un puissant oxydant, il se trouve sous formes d'oxy-anions qui sont très solubles dans l'eau. Il à une aptitude a former des sels fortement colorés et insolubles [12]. Le tableau ci- dessous résume quelques propriétés physiques, du chrome.

**Tableau N°3 : propriétés physiques du chrome**

Etat ordinaire	Solide
Point de fusion	1907°C
Point d'ébullition	2671°C
Masse atomique	51.996 g/mol
Numéro atomique	24
Densité à 20°C	7.2
Structure cristallin	Cubique centré
Solubilité	Soluble dans HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué

### I-5.4 Utilisation du chrome

Le chrome ne tarda pas à jouer, au XX<sup>e</sup> siècle, un rôle essentiel dans la métallurgie des aciers spéciaux et des aciers inoxydables et dans celle des alliages pour résistances électriques ; la découverte des stellites qui conservent toutes leurs propriétés mécaniques à des températures élevées donna un nouvel essor à cette métallurgie. Il ne faut pas oublier la mise au point du chromage des métaux et alliages ; non seulement le chrome assure dans ce cas une protection très efficace contre la corrosion, mais encore il communique aux surfaces ainsi traitées un caractère esthétique. Il est utilisé sous forme de chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome (FeCr), utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique. Les grands producteurs de minerai de chrome sont le Zimbabwe, l'ex-Union soviétique, l'Afrique du Sud et la Turquie [12].

### **I-5.5 Rôle biologique**

Le chrome trivalent est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme du sucre chez l'être humain. Une déficience en chrome peut affecter le potentiel de l'insuline à réguler le niveau de sucre dans l'organisme. Le chrome n'a pas, comme les autres oligo-éléments, été trouvé dans une protéine avec une activité biologique, et donc son mécanisme d'action dans la régulation du sucre reste inexpliqué. En fait, les composés organiques du chrome (III) sont plutôt stables, plus que ceux des métaux de transition de la même période (Mn, Fe, Co, Ni, Cu...) et sont donc peu susceptibles de participer à des réactions biologiques, par définition réversibles [12].

### **I-5.6 Effet du chrome sur l'environnement et la santé humaine**

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation car même à faible concentration, le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le Cr(III). Il provoque des nuisances soit sur la santé humaine ou sur l'environnement.

### *I-5.6 .1 Sur l'environnement*

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation du chrome. Mais lorsque la quantité du chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation du chrome par les cultures. En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III). C'est peut-être le type essentiel de chrome mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire.

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs [13].

### *I-5.6.2 Sur la santé humaine*

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées. Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez. Le Cr(VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont [14] :

- Estomac dérangé et ulcère,
- Problèmes respiratoires,
- Système immunitaire affaiblis,
- Dommage au foie et au rein,
- Altération du matériel génétique.

## I-6 PROCÉDES D'ÉLIMINATION DU Cr(VI)

Face à la réglementation de plus en plus stricte, les métaux lourds sont aujourd'hui les polluants environnementaux prioritaires et deviennent l'un des problèmes environnementaux les plus graves. Ces métaux lourds toxiques, dont le chrome, doivent être retirés des eaux, afin de protéger les personnes et l'environnement [15]. Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination du chrome.

### Procédés chimiques

- précipitation,
- complexation,
- Les procédés d'oxydation avancée (POA), (Procédés d'oxydation photochimique Procédés d'oxydation électrochimique).

### Procédés physico-chimiques

- Electrocoagulation- floculation,
- Extraction liquide-liquide
- L'échange d'ions
- Procédés membranaires
- Procédé d'adsorption

## II-1 INTRODUCTION

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies la plus importante. Elle est largement utilisée pour sa facilité d'emploi dans la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [16]. L'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds dans les eaux usées, reste le procédé le plus fiable et le plus efficace malgré le développement et l'utilisation des nouvelles technologies modernes dans ce domaine [17].

## II- 2 DEFINITION DE L'ADSORPTION

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [18].

L'adsorption est un procédé de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques vers une phase solide [18]. La phase qui se fixe s'appelle principalement adsorbat, et celle qui s'attire (solide) est l'adsorbant. Un bon pouvoir d'adsorption est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique comme le charbon actif [19]. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou (physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

### II- 2-1 Adsorption physique et chimique

L'adsorption physique est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques comme les forces de dispersion de London qui suscitent des interactions entre dipôles instantanés au sein de molécules non polaires, et d'interactions spécifiques comme les forces coulombiennes qui suscitent des interactions entre ions ou entre ions et dipôles. L'importance des unes ou des autres est fonction du couple adsorbat (molécule qui s'adsorbe)/adsorbant (surface d'adsorption) [20]. L'adsorption chimique se réalise par la formation des liaisons chimiques nettement supérieures aux forces de Van der Waal avec mise en commun ou transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat qui résulte une modification dans la structure moléculaire des molécules d'adsorbat. Ces modifications libèrent de l'énergie (chaleur)

comprise entre 40 et 200 kJ/mol ce qui veut dire que ce phénomène est exothermique et généralement irréversible [21,22].

### II-3 MECANISME D'ADSORPTION

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données. Considérons une particule d'adsorbant d'une masse connue placée au sein d'un fluide. L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite (Figure 1):

**a)** son transport du sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire (et parfois également tourbillonnaire) qui prend place dans la phase fluide à l'extérieur de la particule.

**b)** son transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte également d'un processus de diffusion qui peut révéler du couplage d'autres phénomènes. Cette diffusion prend place dans la phase fluide mais à l'intérieur des pores du solide.

**c)** son transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est une migration en surface. On peut le comparer à un véritable mécanisme de diffusion. Par abus, on l'appellera « diffusion interne » dans le solide

**d)** son adsorption proprement dite, c'est à dire sa fixation a la surface de l'adsorbant (paroi des pores). Cette étape est très rapide et n'influe jamais sur le processus global [23].

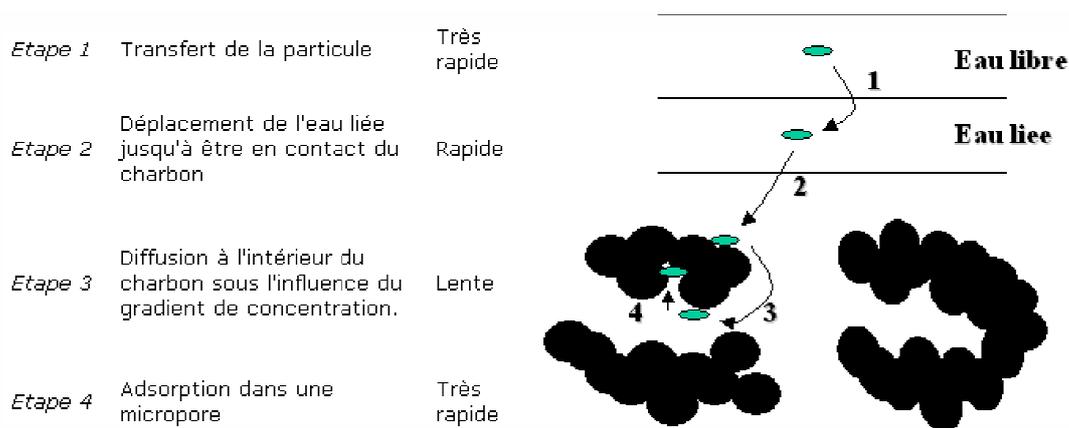


Figure 1 : Mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant.

## II-4 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [24].

### II-4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Les différents types d'isothermes d'adsorption sont représentées par la figure 2.

#### *1°/ Isotherme de type I*

Elle représente la formation d'une monocouche d'entités adsorbées chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètres inférieurs à 25 Å.

#### *2°/ Isotherme de type II*

Ce type d'isotherme est très fréquent. Elle est obtenue dans le cas des solides non poreux ou à macropores de diamètres supérieurs à 500 Å. Elle repose sur l'hypothèse que les multicouches n'apparaissent que lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés.

#### *3°/ Isotherme de type III*

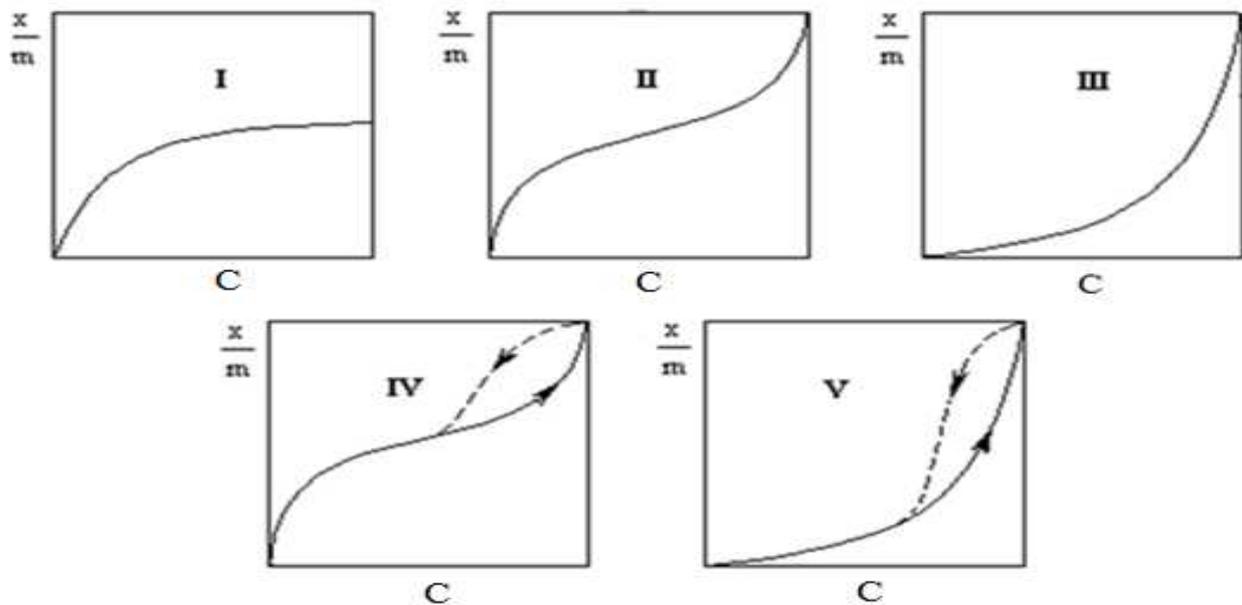
Elle est assez rare. Dans ce cas, il y a formation des multicouches dès le début de l'adsorption, c'est-à-dire avant que toute la surface ne soit recouverte d'une monocouche. Un tel comportement suppose que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

#### *4°/ Isotherme de type IV*

Ce type d'isotherme s'obtient pour le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. On suppose qu'il y a formation des multicouches à l'intérieur des pores et donc un remplissage préférentiel de ces derniers.

#### *5°/ Isotherme de type V*

Cette isotherme est observée, très rarement, également dans le cas des solides poreux de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de réversibles. Elle est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée [25].



**Figure 2** : Différents types d'isothermes d'adsorption

## II-5 MODELISATION MATHÉMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'isotherme décrit la relation, existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont celles de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches [26].

### IV-5-1 Isotherme de Langmuir

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle repose sur des considérations d'équilibre chimique en surface et a initialement été développé au vu de l'interprétation des réactions d'adsorption. Il est proposé en 1918 ; ce model repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;

- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) [27].
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

$$Q_e = Q_{\max} \times \frac{b \times C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$Q_e$ : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g)

$C_e$ : concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)

$Q_{\max}$ : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$b$ : constante cinétique de Langmuir (l/mg)

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté  $R_L$ , donné par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (2)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale en métal (mg/l)

Si  $R_L > 1$  : les conditions du processus d'adsorption sont défavorables

Si  $R_L < 1$ : les conditions du processus d'adsorption sont favorables

Si  $R_L = 0$  : l'adsorption est irréversible

## II-5 .2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique. Cette équation est parmi les isothermes le plus largement répandue pour la description de l'équilibre d'adsorption. Elle est capable de décrire l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur une large variété d'adsorbants.

$$Q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

Où :

$Q_e$ : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g),

$C_e$ : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l),

$k_f$  et  $1/n$ : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné [28].

### II -6 -3 Isotherme de Dubinin - Radshkevich

Dubinin et ses collègues ont conçu cette équation pour sous-critique des solides microporeux où le processus d'adsorption suit un mécanisme de remplissage des pores sur une surface énergétiquement non-uniforme [29].

$$Q_e = Q_{\text{mdr}} \times e^{-\beta q^2} \quad (4)$$

Avec :

$Q_{\text{mdr}}$  : capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mg /g)

$\beta$  : constante reliée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ )

$q$  : potentiel de Polanyi,

$R$ : constante universelle de gaz ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$Q_e$ : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g),

$$q = R \times T \times \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (5)$$

## II-6 FACTEURS INFLUENÇANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer sur le processus d'adsorption des métaux lourds sur des bio adsorbants. Parmi ces facteurs le pH, la vitesse d'agitation, la masse de bio adsorbant, le rapport solide /liquide, la force ionique ainsi que d'autres facteurs lié à l'état du bio adsorbant. Les facteurs les plus utilisés sont :

### II-6.1 Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Pour cette raison, il est préférable d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible et les températures inférieures à 40°C sont préconisées.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [30].

### **II-6.2 Force ionique**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [31].

### **II-6.3 pH**

Le pH est le paramètre prédominant qui à un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption dans la plus part des cas. Les meilleurs résultats sont acquis aux pH le plus faible. L'influence du pH sur la bioadsorption du chrome VI sur le charbon actif a montré que le pourcentage d'adsorption accru avec l'augmentation du pH à une valeur maximale comprise entre 4.8 et 5.6), et diminue alors rapidement avec un accroissement du pH [32]. La diminution de l'efficacité d'adsorption à une valeur du pH plus grand que 5,6 et due principalement à l'espèce de l'hydroxyde de chrome.

### **II-6.4 Structure de l'adsorbant**

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande, ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

### II-6.5 Temps de contact

Le temps de contact est l'un des plus importants facteurs affectant l'efficacité d'adsorption. Une étude menée par Sari et Tuzen [33] sur l'adsorption du chrome VI sur les algues rouges montre que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à 90 mn. après cette valeur l'adsorption est constante, ainsi l'équilibre adsorbant-adsorbat est atteint.

MANJEET et al [34] ont montré que l'adsorption du Ni(II) a augmenté de 30.3% à 50.8% avec l'augmentation du temps de contact de 10 à 180 mn. L'adsorption maximale de Ni(II) a été réalisée à moins de 120 mn.

### II-6.6 Concentration initiale en métal

Hamadi et al [35] ont fait une étude sur l'adsorption du chrome(VI) sur le charbon actif où ils concluent que l'effet de la concentration en Cr(VI) est étudié entre 5 et 200 mg/l à un pH de 3. Le pourcentage de Cr(VI) adsorbé est de 99% pour une concentration initiale de 5mg/l. Ce pourcentage chute à 67% pour une concentration initiale de 200 mg/l. Les pourcentages d'adsorption sont de 94% et de 44% pour des concentrations initiales respectives de 5 et 150 mg/l. Le pourcentage de Cr(VI) adsorbé est donc très dépendant de sa concentration initiale.

## II-7 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

### II-7.1 Introduction

La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant et les ions de l'adsorbat portant une charge positive (cations) en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange cationique avec les charges négatives de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules de l'adsorbat.

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels.

Pour les ordres concernant l'adsorption, la grande majorité des études se basent traditionnellement sur des schémas réactionnels du premier ordre (équation de Lagergren) ou de second ordre (équation de Ho et Mc Kay) par rapport à la quantité de métal adsorbée à tout instant.

### **1°/ Equation de Lagergren(1898)**

Cette équation du pseudo premier ordre est basée sur la quantité de métal adsorbée à la surface de l'adsorbant. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (6)$$

Où :

$Q_e$  et  $Q_t$  : les quantités de soluté adsorbé en (mg/g) à l'équilibre et à l'instant  $t$

$k_1$  : constante de vitesse de 1<sup>ère</sup> ordre ( $mn^{-1}$ )

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t \quad (7)$$

### **2°/ Le pseudo second ordre**

L'équation de Ho et Mc Kay est une équation du pseudo- second ordre, donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (8)$$

$k_2$  : constante de vitesse de second ordre ( $g.mg^{-1}.mn^{-1}$ )

La vitesse de la réaction du pseudo-second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre [36,37].

L'intégration de l'équation conduit à l'expression suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (9)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), peuvent être obtenues grâce à la représentation :  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ , où  $\frac{1}{Q_e}$  est la pente et  $\frac{1}{k_2 * Q_e^2}$  est l'ordonnée à l'origine.

## II-8 TYPES D'ADSORBANTS

### II-8.1 Adsorbants naturels

L'utilisation des matières biologiques normales est une alternative prometteuse due à leur abondance relative et leur basse valeur marchande. Récemment, beaucoup de sources industrielles, agricoles et de sylviculture sont employées comme adsorbants. Parmi eux, on peut citer, les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les ligno-celluloses des déchets solides, la canne à sucre et divers autres produits agricoles [38]. La capacité d'adsorption de ces adsorbants à prix réduit est comparée à celle employant le charbon actif pour la récupération des métaux lourds des eaux polluées [39].

### II-8.2 Adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes : [40].

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée
- une aptitude à être facilement régénérées et utilisées de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

Les adsorbants les plus utilisés sont :

#### ➤ **Charbons actifs,**

Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone: bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers.

#### ➤ **Zéolites**

Une zéolithe, ou zéolite est un cristal formé d'un squelette microporeux d'alumino-silicate, dont les espaces vides connexes sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau.

➤ **Oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ )**

L'oxyde d'aluminium(III) ou monoxyde d'aluminium est un composé chimique de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il a été détecté dès les années 1960 en phase gazeuse dans la haute atmosphère ainsi que dans le milieu interstellaire par spectroscopie.

➤ **Silices (silice gel :  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ )**

La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui entre dans la composition de nombreux minéraux.

La silice existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates, les groupes  $\text{SiO}_2$  étant alors liés à d'autres atomes (Al : Aluminium, Fe : Fer, Mg : Magnésium, Ca : Calcium, Na : Sodium, K : Potassium...).

Les silicates sont les constituants principaux du manteau de l'écorce terrestre. La silice libre est également très abondante dans la nature, sous forme de quartz, de calcédoine et de terre de diatomée. La silice représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale

➤ **Tamis moléculaires**

Le terme tamis moléculaire tient son origine de McBain et définit un matériel solide et poreux qui a la propriété d'agir comme un tamis à l'échelle moléculaire. Il s'agit d'une classe d'adsorbant qui a la capacité de retenir certaines molécules à l'intérieur de ses pores. Dans l'idéal, il possède des pores de petite taille distribués de manière homogène. Il a de ce fait une grande surface spécifique.

Les zéolithes sont un exemple de tamis moléculaire d'origine naturelle ; mais il existe également de nombreuses zéolithes synthétiques pouvant s'appliquer à diverses tailles de molécules.

Les tamis moléculaires sont souvent utilisés pour filtrer des gaz et des liquides ; un bon exemple est l'élimination de l'eau dans un solvant organique ou dans l'air, les micropores du tamis moléculaire réabsorbant l'eau jusqu'à des concentrations très faibles.

### III-1 INTRODUCTION

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile (huile d'olive vierge et huile de grignons) laisse deux résidus l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). De plus l'olivier à travers la taille (annuelle, bisannuelle, de rajeunissement, etc.) engendre des feuilles, des brindilles et du gros bois.

### III-2 L'OLIVIER

Symbole de paix, de sagesse et d'éternité, l'olivier (*Olea europea*) est un arbre d'exception, d'une noble beauté, et qui opère une véritable fascination. Il doit sa symbolique à une puissance de végétation exceptionnelle. Cet arbre à feuilles persistantes possède une longévité hors du commun. Malgré le feu ou le gel, même si son tronc est détruit, l'olivier repousse inlassablement. Sa résistance au gel varie en fonction de l'époque, de la variété, de la durée du gel et de la taille de l'olivier. Les plus jeunes ne résisteront pas à  $-6^{\circ}\text{C}$  alors que les plus âgés supporteront des températures de  $-12^{\circ}$  à  $-15^{\circ}\text{C}$ .

### III-3 CULTURE DE L'OLIVIER EN ALGERIE

Plus de 240 200 ha ont été plantés durant la période 2000-2012, avec un taux de 37% d'arbres plantés entre 2009 et 2012. Le potentiel existant entre 1970 et 2 000 s'établissait à plus de 16 millions de plants. En termes de superficie, la filière oléicole occupe actuellement 389 000 ha. Elle se présente, de ce fait, comme la filière arboricole la plus importante en couvrant 38,7% des superficies. La relance de cette filière demeure liée à l'intégration de l'oléiculture dans le renouveau agricole et rural. Cela a permis son extension sur l'ensemble du territoire algérien et une amélioration notable des systèmes de production.

Reposant sur tout un programme d'actions, le plan de développement national de l'oléiculture se donne comme objectif d'atteindre un potentiel d'un million d'hectares à l'horizon 2014 pour une production annuelle de 100 000 tonnes d'huile d'olive. 1 953 huileries, dont 408 huileries modernes, assurent la transformation. 248 nouvelles huileries ont été créées entre 2000 et 2011, selon la même source [41].

### III-4 SOUS- PRODUITS DE L'OLIVIER

Bien que la production de l'olivier soit répartie sur les cinq continents, elle est surtout prédominante dans la zone du Bassin Méditerranéen qui représente 98% de la surface, des arbres en production et 97% de la production totale d'olives [42]. L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile d'olive comme produit principal, trois sous produits de type solide (produits de la taille des oliviers, les grignons d'olive) et de type liquide (margines d'olive). Après la récolte des olives, les oliviers subissent en général une taille sévère un an sur deux et une taille légère l'année suivante. Les quantités des produits de la taille ont été estimées à 25 kg de feuille et brindilles (diamètres inférieurs à 3 cm) produites par an et par arbre. Par ailleurs, les quantités des grignons d'olive et des margines dépendent étroitement du procédé de trituration appliqué [43]. Dans le but de la réduction de la pollution de l'environnement et de la mise en valeur du secteur oléicole en Algérie, la valorisation de ces sous produits est devenue une nécessité écologique et économique

#### III-4.1 Grignons d'olives

C'est un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive .Les différents types de grignons sont :

- ❖ **Le grignon brut:** c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière. sec teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.
- ❖ **le grignon épuisé:** c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.

### III-5.2 Margines

Elles comprennent deux fractions, l'une insoluble (matières organiques 64,6%) constituée essentiellement de pulpes d'olives, l'autre soluble et contient les sucres (12%), les lipides (4,2%), les sels minéraux (7,2%) et les composés phénoliques (2,2%) [46]. Des études de toxicité et de biodégradabilité de ces margines ont montré que la toxicité est due à la fraction soluble et que les composés phénoliques de type anthocyanes et monomères aromatiques sont très toxiques mais biodégradables. Par contre, les composés phénoliques responsables de la coloration noire sont peu toxiques et très difficilement biodégradables. La qualité des margines dépendent de l'opération d'extraction d'huiles d'olive, la variété d'olive et le taux de maturation des fruits [45,46].

### III-5.3 Feuilles d'olivier

Pouvant être cueillies avec les olives durant la récolte, les feuilles de l'olivier sont séparées des olives dans les oliveraies et dans les huileries. Elles représentent 10% de la masse globale des olives récoltées. Sa composition chimique est riche et varie selon les facteurs (climatique, l'âge de plantation, etc). Ainsi, la diversité de sa composition permet aux chercheurs de les mettre en valeur dans beaucoup de domaines soit dans l'intérêt de la santé humaine ou dans la dépollution de l'environnement [49]. Le tableau ci-dessus résume la composition chimique globale des feuilles d'olivier exprimé en gramme par 100 g selon Boudhrioua et al 2009 [48].

**Tableau 4 : composition chimique globale des feuilles d'olivier [48].**

Eau	46.2-49.7 <sup>a</sup>
Lipides	1.0-1.3 <sup>a</sup>
Protéines	5.0-7.6 <sup>a</sup>
Minéraux	2.8-4.4 <sup>a</sup>
Carbohydate	37.1- 42.4 <sup>a</sup>
Fibre brute	valeur non déterminée
Cellulose	valeur non déterminée
Hémicellulose	valeur non déterminée
Lignine	valeur non déterminée
Poly phénols totaux	1.3-2.3 <sup>b</sup>
Tannins solubles	valeur non déterminée
Tannins condensés	valeur non déterminée

a. correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse fraîche des feuilles d'olivier.

b. correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse sèche des feuilles d'olivier.

### III-5 VALORISATION DES SOUS - PRODUITS DE L'OLIVIER

#### III-5.1 Grignon

La valorisation du grignon d'olive est très diversifiée.

❖ Dans le but d'améliorer la valeur alimentaire des grignons, ces derniers vont subir des traitements, soit alcalin, le tamisage pour séparer la pulpe et la coque, ou bien l'épuisement afin de les utiliser dans l'alimentation de bétail [49,50].

❖ Le domaine de construction les utilise comme ingrédient dans la fabrication de la brique [51].

- ❖ Dans le domaine cosmétique la poudre de grignon est utilisée dans la fabrication de quelques produits cosmétiques [52].
- ❖ Avec un bon pouvoir calorifique de 3500Kcal/Kg les grignons sont utilisés comme des biocombustibles pour alimenter en énergie le secteur oléicole et d'autre secteur [53].
- ❖ L'obtention de l'huile de grignon d'olive par l'extraction par solvant (hexane)[54].
- ❖ Des recherches sont effectuées récemment sur l'utilisation des grignons et le carbonis de grignon d'olive comme charbon utilisé dans l'adsorption pour le traitement des eaux. Parmi ces études on peut citer :
  - Christian et al. [55] ont étudié la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds suivants : Hg (II), Cd (II), Pb (II) sur du charbon fossile. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation des valeurs de ces variables qui sont (pH, masse de l'adsorbant et la concentration de la solution en ions métalliques).
  - Kadirvelu et al. [56] ont étudié l'adsorption des métaux lourds (Hg, Pb, Cd, Ni, et le Cu) sur un charbon activé préparé de noyaux d'olives par une activation chimique. Ils ont montré que 73% des ions de  $\text{Cu}^{2+}$ , 100% des ions de  $\text{Hg}^{+2}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  et de  $\text{Cd}^{2+}$  et 92% de  $\text{Ni}^{2+}$  ont été éliminés pour des pH respectifs 5, 3.5, 4, 4 et 3.5. Les isothermes sont de type I.
  - B Khalil et al. [57] ont préparé du charbon actif à partir des noyaux d'olives en utilisant deux méthodes ; la première est la méthode chimique qui repose sur l'imprégnation des noyaux dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  suivi d'une pyrolyse de 300-700°C, la deuxième est la méthode physique qui passe par une pyrolyse avec de la vapeur (d'eau ou de  $\text{CO}_2$ ) à compléter à 600-700°C, suivi d'une activation à la vapeur (d'eau ou de  $\text{CO}_2$ ) à 850°C. Les charbons activés obtenus sont utilisés pour la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les résultats montrent que la préparation des charbons actifs par la méthode physique est la plus efficace, vu qu'elle donne une meilleure décomposition.

### III-6.2 Margines

Les margines peuvent faire l'objet de plusieurs types de valorisation dans les domaines de la biotechnologie, de la chimie de l'agriculture et même du bâtiment, dans le but de minimiser ou d'éliminer le produit qui est très polluant.

### ***1/•Production du biogaz***

Transformation de (80%) des substances organiques des margines en biogaz dont 65-70% c'est de méthane [58].

### ***2/•Utilisation des margines en génie civil***

HAMZA et al. [60] ont étudié, l'utilisation des margines séchées et l'argile comme la matière première, pour préparer des disques. Ils concluent que l'intérêt de l'intégration de ces margines séchées comme adjuvant dans les matériaux de construction est de lutter contre la pollution qu'ils génèrent. Ces disques incorporées, préparées selon le même protocole adopté dans la préparation des briques, confirme que l'incorporation des margines séchées comme adjuvant fait augmenter les propriétés physicomécaniques des disques telles que l'absorption de l'eau, retrait volumique et la force à la rupture.

### ***3/•Production des composts***

La fertilisation du sol se fait par les composts produits via la dégradation aérobie –anaérobie de la matière organique des résidus solides, tels que les résidus agricoles, en présence des margines. En effet, les éléments fertilisant du compost sont fixés sur un substrat carboné et sont par la suite restitués au sol, en fonction des besoins des plantes [61].

## **III-6.1 Feuilles d'oliviers**

Les domaines d'utilisation des feuilles d'olivier sont très diversifiés :

***Industrie cosmétique*** : De par leur propriété radio-protectrice et anti-âge, les feuilles d'olivier sont utilisées comme ingrédient dans la production de quelques produits cosmétiques et diététiques, tels que les crèmes, les savons [62,63 ,64].

***Industrie alimentaire*** : les feuilles d'olivier sont utilisées pour l'amélioration de la qualité et la conservation des aliments tels que les huiles, la viande et d'autres aliments [65,66].

**Dépollution des eaux:** elles sont utilisées comme sorbant pour enlever les métaux lourds comme le cadmium dans le milieu aqueux [67].

**Sidérurgie :** elles inhibent la corrosion acide de l'acier [68].

**Biochimie :** les feuilles d'olivier sont utilisées dans la biosynthèse de nanoparticule d'or en plus d'autres utilisations [69].

D'autres domaines comme, pharmaceutique, thérapeutique, alimentation animale utilisent les feuilles d'olivier dans des diverses applications.

#### IV-1 PRESENTATION ET PREPARATION DE L'ADSORBANT

L'adsorbant utilisé dans cette étude est la poudre de feuilles d'olivier. Les feuilles sont collectées durant la campagne oléicole 2013/2014 dans la région de Tazmalt, wilaya de Bejaïa.

Le protocole expérimental de la préparation de l'adsorbant comprend les étapes suivantes :

➤ **Premier lavage**

Nous avons réalisé deux lavage avec de l'eau courante pour enlever la poussière et les impuretés qui peuvent être colées ou enrobées à l'intérieur des feuilles. Ces lavages sont suivis par un rinçage des feuilles à l'eau distillée.

➤ **Séchage**

Après lavage, les feuilles sont égouttées dans l'étuve portée à une température de 105°C pendant 24 h.

➤ **Broyage**

Le broyage des feuilles est effectué avec un mixeur électrique et la poudre obtenue est tamisée à l'aide d'une passoire manuelle.

➤ **Deuxième lavage**

Le second lavage est réalisé sur la poudre des feuilles. Cette opération est effectuée avec l'eau courante chaude pendant jusqu'à obtention d'une eau bien claire et limpide. La poudre est ensuite rincée deux fois avec de l'eau distillée.

➤ **Séchage**

La poudre des feuilles est égouttée ensuite séchée dans une étuve portée à une température de 90°C pendant 24h.

➤ **Tamisage**

Ce processus est le dernier du cycle de la préparation des échantillons de l'étude. La poudre des feuilles a été passée dans une passoire afin de se débarrasser de tout les grimeurs. La poudre ainsi obtenue est raffinée et prête à l'analyse.

## IV- 2 CARACTERISATION DE L'ADSORBANT

La caractérisation consiste à réaliser une série d'analyse physico-chimique sur l'adsorbant avant de l'utiliser dans les réactions d'adsorption.

### IV- 2.1 Granulométrie

L'analyse granulométrique de l'adsorbant s'effectue par le passage d'une masse de 10g à travers un nombre de tamis de diamètre de maille différente ( 0,5 ;0,315 ;0,2 ;0,165 et 0,08mm ) suivi de la pesée de la fraction recueillie avec une balance de précision de ( ±0.01g) (OHUS, New jersey (USA)).Le diamètre moyen des particules est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \phi_m \quad (10)$$

Avec

$m_i$  : fraction massique de produit recueilli (g).

$\phi_m$  : diamètre moyen de maille de deux tamis consécutifs (mm).

$n$  : nombre de fraction.

### IV-2.2 Teneur en eau

La teneur en humidité de l'échantillon est déterminée suivant la norme AFNOR NF V 03-921 [86]. Une prise d'essai de 10 g de poudre des feuilles est séchée dans une étuve portée à la température de  $103 \pm 1^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un poids constant. On pèse ensuite la poudre séchée.

L'humidité (H en % massique) est donnée par la relation suivante :

$$H (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (11)$$

$m_0$ : masse de l'adsorbant avant séchage (g),

$m_1$ : masse de l'adsorbant après séchage (g).

### IV-2.3 pH de la charge nulle de l'adsorbant (PH<sub>pzc</sub>)

Le pH de point de charge nulle correspond à la valeur du PH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Pour le déterminer, on place 50 ml d'eau distillée dans une série de flacons fermés et on ajuste le pH (pH<sub>initial</sub> = valeurs comprises entre 2-12) par addition de NaOH (0.1M) ou HCl (0.1M). On ajoute à chaque flacon 0,5 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation pendant 2h à la température de 25°C. On mesure ensuite le pH (PH<sub>final</sub>) de chaque solution. Le pH<sub>pzc</sub> est le point où la courbe (pH<sub>final</sub> - pH<sub>initial</sub>) en fonction de pH<sub>initial</sub> intercepte la ligne PH<sub>final</sub>-PH<sub>initial</sub>=0.

### IV-2.4 pH de l'adsorbant

0.2g de l'adsorbant sont placés dans un flacon contenant 50ml de KCl (0.1M) à la température de 25°C. le pH de la solution est mesuré ensuite après 2 h d'agitation.

### IV-2.5 indice d'iode

Cet indice nous renseigne sur la porosité de l'adsorbant [54]. 0.1g de l'adsorbant sont introduits dans une fiole de 100 ml avec 5 ml de la solution de HCl à 5% et 95 ml de la solution d'iode. L'ensemble est mis sous agitation pendant 1heure. Le mélange est ensuite filtré et 20 ml de filtrat sont dosés par une solution de thiosulfate de sodium en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon. Le test est réalisé deux fois. La solution d'iode est préparée selon le protocole suivant : on dissous (2,7 g de I<sub>2</sub>+4,1g de KI) dans 1000 ml d'eau. L'indice d'iode est défini avec l'opération suivante :

$$\text{Indice d'iode} = C * \text{facteur de conversion (B)}$$

Où C est donné par cette relation :

$$C = V_0 - V_f \quad (12)$$

Dont :

V<sub>0</sub> : volume de thiosulfate avant adsorption (ml),

Vf : volume de thiosulfate après adsorption (ml).

Le facteur de conversion est déterminé par la relation suivante :

$$B = \frac{253,81 \times C_i \times 20}{m \times V_0} \quad (13)$$

Où :

m : masse de l'adsorbant (g)

V<sub>0</sub> : volume de thiosulfate avant adsorption (ml)

C<sub>i</sub> : concentration d'iode (mol /l)

#### **IV-2.6 analyse avec le microscope électronique à balayage (MEB).**

L'étude de la morphologie des feuilles d'olivier a été étudiée avec un microscope électronique à balayage de type ESEM XL 30 de marque PHILIPS (Allemagne), équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Le principe de fonctionnement repose sur le fait, que sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électronique et électromagnétique suite à l'interaction électron – matière.

#### **IV-2.7 Analyse spectrale par la spectroscopie infrarouge IR**

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption du rayonnement, dans la région allant de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>, où tout composé organique possède une signature qui lui est propre. Les bandes d'absorption IR sont dues essentiellement aux vibrations fondamentales des molécules. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera enregistrée [70]. Pour déterminer les divers fonction à la surface des feuilles d'olivier par la spectroscopie infrarouge, l'analyse est effectuée au laboratoire d'électrochimie de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge de marque BRUKER TENSOR 27 (France).

### VI-3 EXPERIENCES D'ADSORPTION DU CHROME(VI)

Les expériences d'adsorption sont effectuées en mode batch dans un réacteur fermé à double enveloppe de ( $\Phi_r = 4$  cm,  $v = 100$  ml) (Figure 3). Ces expériences sont réalisées de la façon suivante :

- la solution de métal, de concentration et de pH connus, est placée dans le réacteur. On ajoute ensuite la prise d'essai d'adsorbant tout en déclenchant le chronomètre.
- La séparation de la phase liquide de la phase solide a été réalisée au moyen d'une filtration en utilisant du papier filtre n°3. Le métal restant contenu dans le filtrat est ensuite dosé à l'aide de la méthode utilisant le réactif 1.5-diphénylcarbazide.

Les paramètres examinés dans cette étude sont : temps contact, concentration initiale du métal, masse de l'adsorbant et pH du milieu. L'agitation magnétique (environ 300 tr/mn) et la température sont maintenues constantes pour toutes les expériences d'adsorption.

L'ajustement du pH de la solution métallique se fait au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) ou hydroxyde du sodium NaOH (0.1M). La mesure de ce pH se fait à l'aide d'un PH-mètre de marque HANNAph211.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée soit par la détermination du rendement d'adsorption, noté R(%), ou par le calcul de la capacité d'adsorption, noté par q exprimée en mg de chrome hexavalent par gramme d'adsorbant.

Le rendement est calculé la relation suivante:

$$R\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

et q est évaluée à l'aide de la relation :

$$Q_{mg/l} = \left( \frac{C_i - C_f}{m} \right) \times V \quad (12)$$

où:

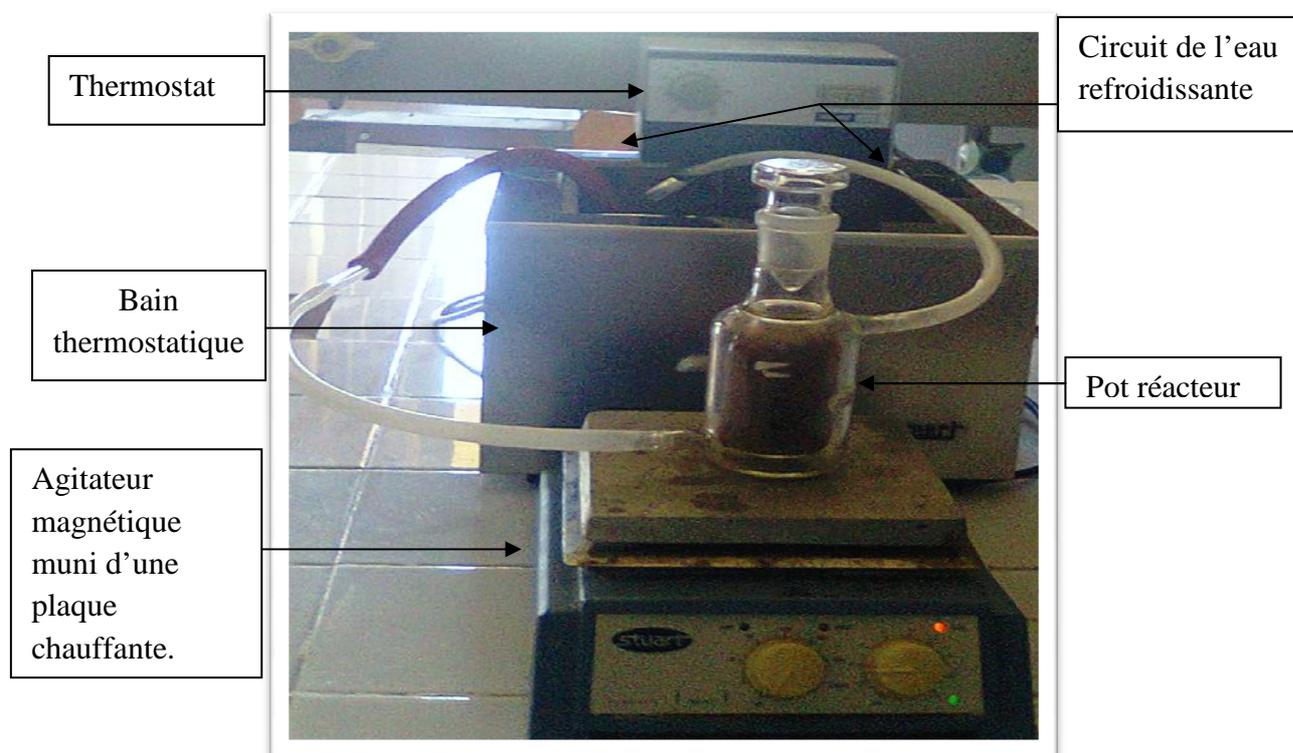
$C_i$ : concentration initial du métal (mg/l)

$C_f$ : concentration de métal résiduelle (mg/l)

m : masse de l'adsorbant en gramme

V : volume de la solution métallique(L)

Chaque résultat obtenu est une moyenne de 03 déterminations.



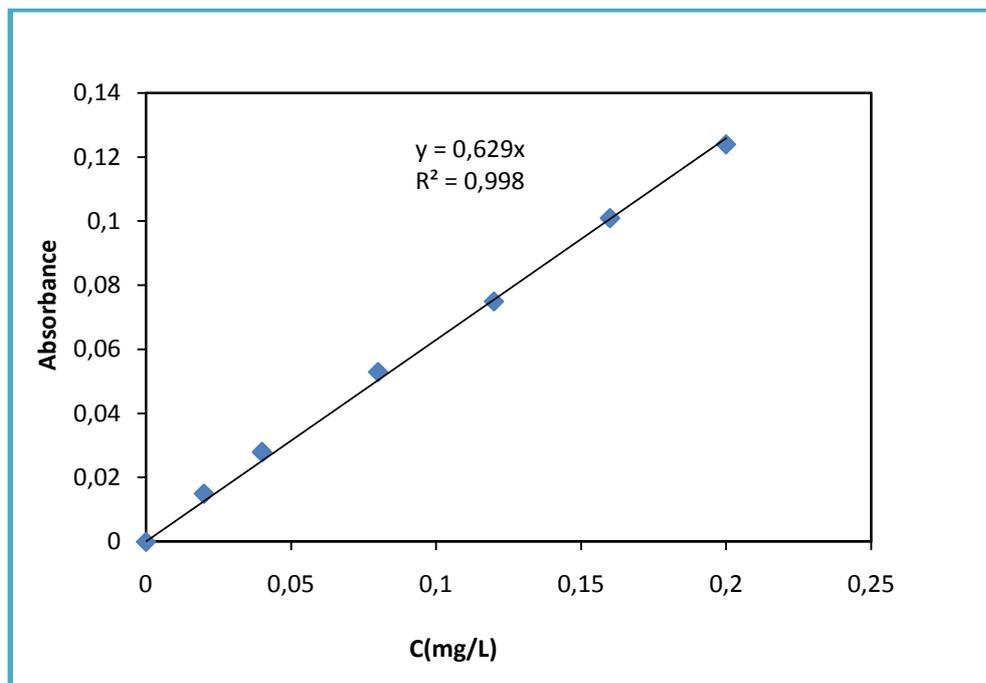
**Figure 3** : Schéma du dispositif des expériences d'adsorption

#### VI -4 DOSAGE DES SOLUTIONS METALLIQUES

Le dosage des solutions métalliques du chrome est effectué par spectrophotométrie UV-Visible de type THERMO SCIENTIFIQUE EVOLUTION 220 (France). La méthode de dosage utilisée est celle qui emploie le réactif 1.5-diphénylcarbazine. Un volume de 1ml de la solution du chrome est placé dans une fiole jaugée de 50 ml auquel on ajoute 2.5 ml de réactif. On complète ensuite avec de l'eau distillée. La mesure de l'absorbance de la solution est réalisée après 30 mn à la longueur d'onde de 540nm.

#### IV-5 COURBE D'ETALONNAGE

Cette courbe est obtenue on faisant varier la concentration en Cr(VI) de 0 à 0.2 mg/l. les solutions du chrome dosées par le réactif 1.5-diphénylcarbazine donnent une couleur rose pour ensuite les analysées par la spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 540nm. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure 4.



**Figure 4** : Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en ion de Cr(VI) à la longueur d'onde de 540nm.

### V-1 ANALYSE GRANULOMETRIQUE

La granulométrie est l'étude qui, dans le cas d'un matériau fractionné, permet la répartition des éléments selon leur taille. Cette dernière, est une caractéristique fondamentale, en relation directe avec toutes les opérations unitaires de broyage ; séparation, mélange et transfert.

La méthode la plus simple dans la granulométrie est obtenue par passage d'une masse connu de l'échantillon à travers une série de tamis de mailles décroissantes appelée tamisage à sec. Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau 5

**Tableau 5** Résultat d'analyse granulométrique de la poudre des feuilles d'olivier

Diamètre du tamis (mm)	Masse recueilli (g)
0,315	0,79
0,2	3,51
0,165	1,97
0,08	3,09

Le diamètre moyen des particules de l'échantillon est donné par la relation suivante (10) :

Le diamètre moyen obtenu est :  $d_m = 0,13$  mm.

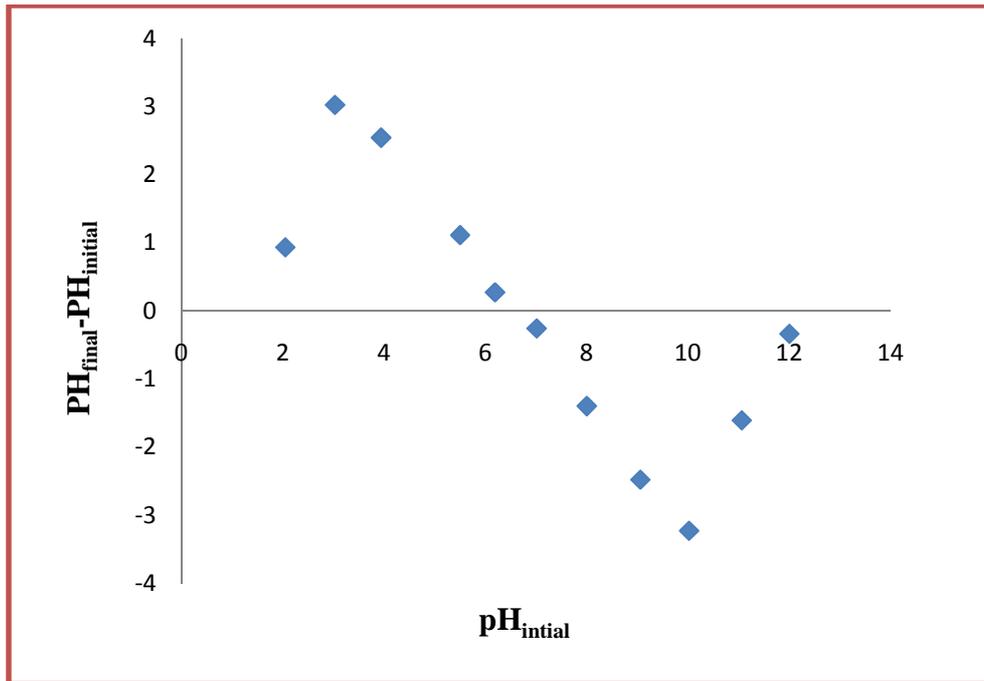
### V.2 TENEUR EN EAU

En pratique, tous les solides, par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se charge d'une certaine humidité. C'est le cas des nos échantillons qui piègent des molécules d'eau dans ses structures, même à la surface.

L'humidité finale obtenue calculée suivant la relation (11) est  $H = 1\%$

### V.3 pH DE CHARGE NULLE DE L'ADSORBANT ( $\text{PH}_{\text{pzc}}$ )

La figure 5 permet de déterminer le ph de charge nulle de l'adsorbant



**Figure 5 :** pH ( $p_{zc}$ ) de la poudre des feuilles d'olivier utiliser

D'après cette figure des titrages potentiométriques, la charge de la surface des particules du biosorbant dépend du pH initial de la solution. La valeur du pH ( $p_{zc}$ ) obtenue est de 6,46. Aux valeurs du pH initial inférieures à celle du pH( $p_{zc}$ ), la charge extérieure de l'adsorbant est positive et l'adsorption des cations n'est, par conséquent, pas favorable. Dans ce cas, les ions d'hydrogènes concurrencent fortement les ions métalliques pour les sites actifs conduisant ainsi à une faible adsorption.

Aux valeurs du PH supérieur à celle pH( $p_{zc}$ ), la charge extérieure de l'adsorbant est négative et la liaison entre les cations métalliques et la surface de l'adsorbant est favorable.

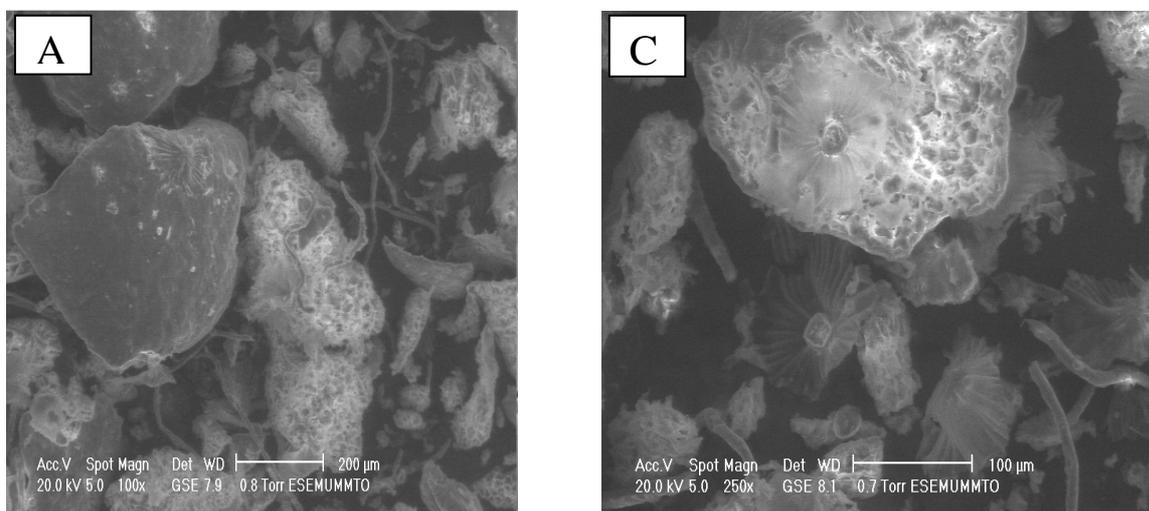
### V.3 pH D'EQUILIBRE DE L'ADSORBANT

La valeur du pH d'équilibre de l'adsorbant obtenue est égale à 6.15. Cette valeur, légèrement acide, est du même ordre de grandeur que celle du pH( $p_{zc}$ ).

#### V-4 INDICE D'IODE

L'indice d'iode donne une évaluation de la surface spécifique des adsorbants, et il est habituellement employé pour mesurer la porosité des pores de diamètres plus grands que 1,0 nm. Ainsi, l'indice d'iode est mesuré pour évaluer la capacité d'adsorption des adsorbants [72]. et la valeur obtenue dans notre étude est 512 mg/g. Cette valeur est très proche de celle du charbon actif préparé à base de biomasse (583mg/g), et (575mg/g) [73,74]. Ce qu'indique une grande capacité d'adsorption du chrome (VI) par la poudre des feuilles d'olivier

#### V- 5 ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)



**Figure 6 :** Analyse par le MEB de l'échantillon des feuilles d'olivier .

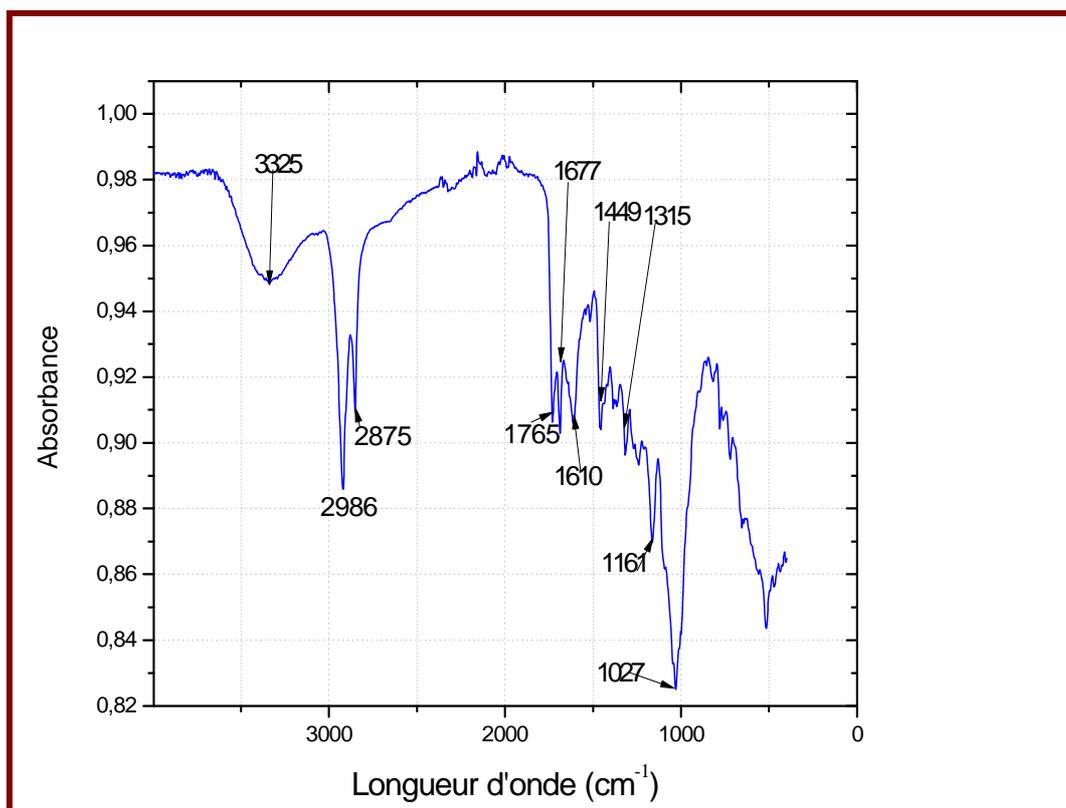
Le but de l'analyse par le microscope électronique à balayage (MEB) effectuée sur l'échantillon de la poudre des feuilles d'olivier c'est d'observer la morphologie et la distribution de différentes structures de cette poudre. Deux images sont prises à deux agrandissements différents (200 et 100μm) illustrées par la figure 6.

La figure 6-A montre que l'échantillon de la poudre des feuilles d'olivier présente une large distribution des particules (fragments de pétioles, nervures et limbes) de formes et de tailles différentes.

La figure 6-C montrent la présence d'un certain nombre de particules ayant aussi des formes différentes. On observe que la structure de chaque particule présente une surface hétérogène comportant une multitude de pores et de cavités de tailles différentes.

## V-6 ANALYSE SPECTRALE PAR IR DE L'ADSORBANT

Le spectre IR réalisé sur la poudre des feuilles d'olivier est constitué de différentes bandes de nombre d'ondes différent. La large bande vers  $3325\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué aux vibrations d'élongation O-H (n OH) ou N-H et aux alcynes. Le pic à  $2986\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement (-C-H) d'alkyle. la bande caractéristique qui se situe à  $2875\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de O=CH, -CH et OH. Les trois pics d'absorption à  $1765$ ,  $1677$  et  $1610\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation de la liaison C=O des esters et cycles, C=C et N-H. Le pic caractéristique à  $1449\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation dans le plan du groupement  $\text{CH}_2$ , aux vibrations d'élongation de  $-\text{NO}_2$  et aux déformations dans le plan OH. Les pics de la région spectrale  $1315 - 1161\text{ cm}^{-1}$  sont associés à des vibrations d'élongation de C-O des éthers, alcools et acides et CN des amines. Le pic caractéristique de nombre d'onde  $1027\text{ cm}^{-1}$  est du aux vibrations C-OH alcools primaires et CN.

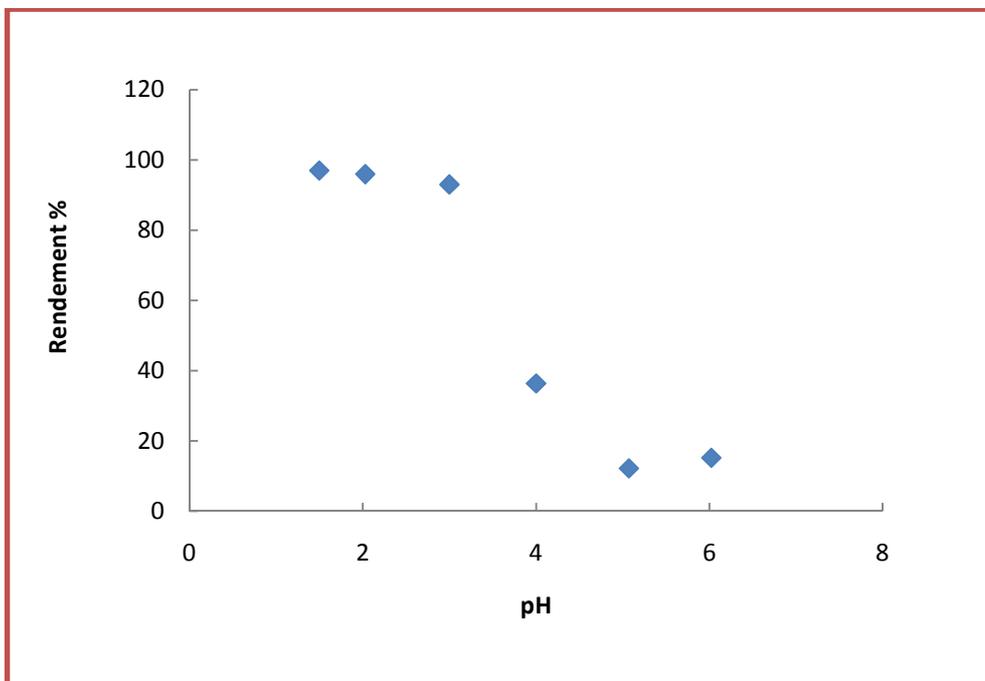


**Figure 7 :** Le spectre d'analyse par spectroscopie d'infrarouge de la poudre des feuilles d'olivier

## V-7 RESULTATS DES EXPERIENCES D'ADSORPTION

### V-7.1 Effet du pH

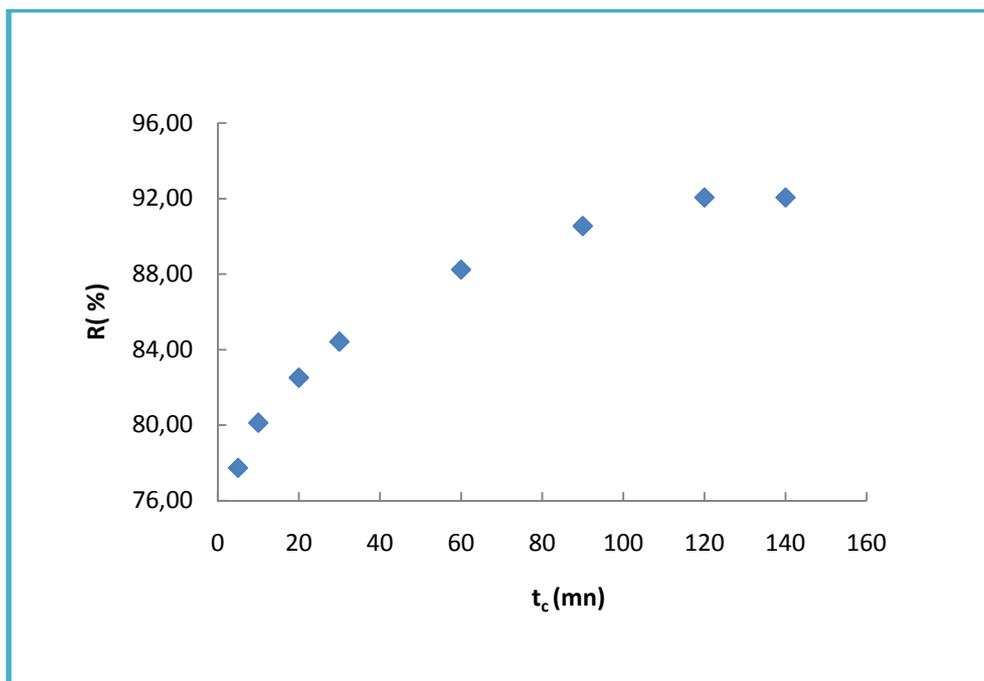
L'influence du pH sur l'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'olivier a été étudiée dans l'intervalle allant de 1.5 à 6.02. Les résultats obtenus sont présentés par la figure7 .Le rendement d'adsorption est très élevé (supérieur à 96.96%) pour des valeurs du pH inférieures à 3 Le maximum d'adsorption est observé pour pH=1.5. Dans cet intervalle de pH, les ions chromiques existent sous la forme de  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , etc [33,76].L'ion  $\text{HCrO}_4^-$  étant la forme prédominante. L'adsorption de ces espèces se fait par des forces d'attraction de nature électrostatique avec les groupes fonctionnels chargés positivement à la surface de l'adsorbant. Lorsque le pH augmente, la concentration en  $\text{OH}^-$  devient importante et la charge globale de la surface des particules de l'adsorbant devient négative conduisant ainsi à une diminution de la bio adsorption de l'espèce métallique [78].



**Figure 8 :** Effet du pH sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) sur la poudre des feuilles d'olivier ( $C_0 = 50\text{mg/L}$ ,  $t_c = 120\text{ mn}$ ,  $\text{mas} = 0.5\text{g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

### V-7.2 Effet du temps de contact

Les expériences d'adsorption réalisées avec le temps de contact variant de 0 à 140 mn conduisent aux résultats représentés par la figure. Ces résultats montrent que le rendement augmente avec le temps de contact puis tend progressivement vers un palier, correspondant à l'équilibre de bio adsorption, qui est atteint au bout de 120 mn environ. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dans ces conditions est estimée à 4.60 mg/g.

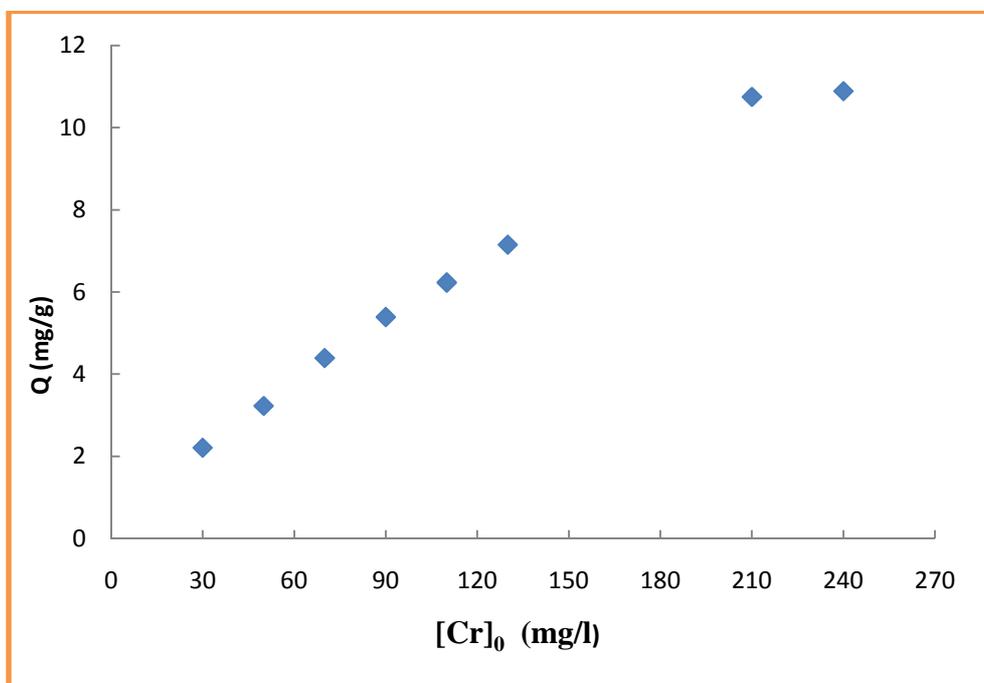


**Figure 9:** Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des feuilles d'olivier ( $C_0 = 50\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $m = 0.5\text{g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .)

### V-7. 3 Effet de l'influence de la concentration initiale en Cr(VI)

L'influence de la concentration initiale de chrome (VI) sur la capacité d'adsorption de la poudre des feuilles d'olivier a été étudiée pour des concentrations variant de 30 à 240 mg/l. Les résultats obtenus, représentés par la figure 9, montrent que la capacité d'adsorption des ions  $\text{Cr}^{6+}$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du métal. Ceci est dû aux paramètres structurels de l'adsorbant comme la surface spécifique, la charge à la surface de l'adsorbant et aussi à l'effet de l'augmentation du nombre de collisions entre les ions Cr(VI)

et la surface des particules de l'adsorbant [82]. Au-delà de la concentration initiale égale à 210 mg/l, l'adsorption se ralentit dûe probablement à un début de saturation du bio adsorbant.

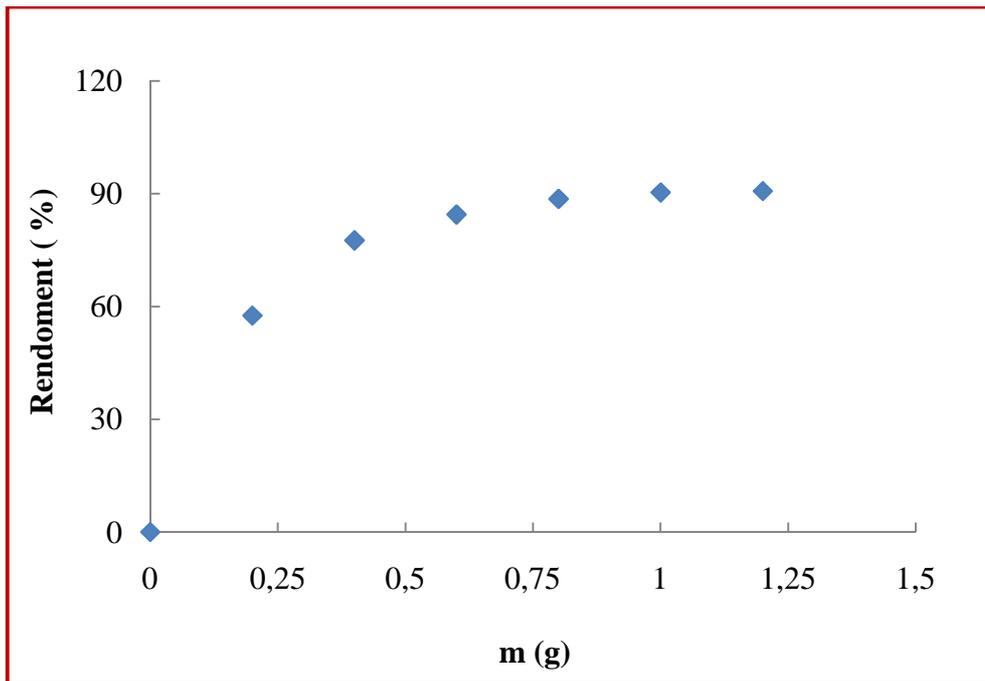


**Figure 10:** Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'olivier ( $t_c = 120$  min,  $\text{pH} = 2$ ,  $m = 0.5\text{g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

#### V- 7.4 Effet de la masse de l'adsorbant

Les résultats donnés par la figure 10 indiquent que le rendement d'adsorption augmente quand la masse de l'adsorbant dans la solution varie de 0.2 à 1.2 g. Cette augmentation du rendement d'adsorption du chrome hexavalent avec la dose de l'adsorbant est due principalement à une augmentation conséquente du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de la poudre des feuilles d'olivier. Cette même tendance a été rapportée par les auteurs parmi eux VINOD et al [79]. Qui ont travaillé sur l'adsorption des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  et le chrome total dans une solution aqueuse sur gym kondagogu (*Cochlospermum gossypium*) à carbohydrate biopolymer.

La valeur maximale du rendement (90.69%) est obtenue avec une masse d'adsorbant de 1.2 g.



**Figure 11:** Effet de la masse sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des feuilles d'olivier ( $C_0 = 50$  mg/L,  $t_c = 120$  min, pH = 2, T = 25°C)

## V-8. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les modèles mathématiques choisis pour représenter l'isotherme d'adsorption du chrome hexa valent sur la poudre des feuilles d'olivier sont ceux que on a décrit précédemment dans le chapitre II, (Langmuir, Freundlich, et Dubinin-Radushkevich). Les transformées linaires de ses modèles sont représentées par les figure 12,13et14.

### ❖ Isotherme du Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times b} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (17)$$

Où :

$Q_{max}$  : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

$C_e$  : concentration à équilibre des ions métallique dans la solution (mg/l)

$b$  : constante d'équilibre (l/mg).

❖ **Isotherme du Freundlich**

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (18)$$

$K_f$  et  $1/n$ : constantes expérimentale du Freundlich .

❖ **Isotherme du Dubinin-Radushkevich**

$$\ln Q_e = \ln Q_{mdr} - \beta q^2 \quad (19)$$

Où :

$Q_{mdr}$  : la capacité d'adsorption. (mg/g)

$q$  : Potentiel de Polanyi

$\beta$  : constante reliée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ).

$\beta$  : est calculé à partir de la pente du tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $q^2$ , et l'énergie moyenne d'adsorption  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) peut être obtenue à partir des valeurs de  $q$  en

employant équation suivante :  $E = \frac{1}{2\sqrt{\beta}}$

La représentation graphique de ces formes linéaires (17,18 et 19) sont données par les figures 12,13 et 14.

Les principaux paramètres caractérisant chaque isotherme sont représentés, dans le tableau suivant.

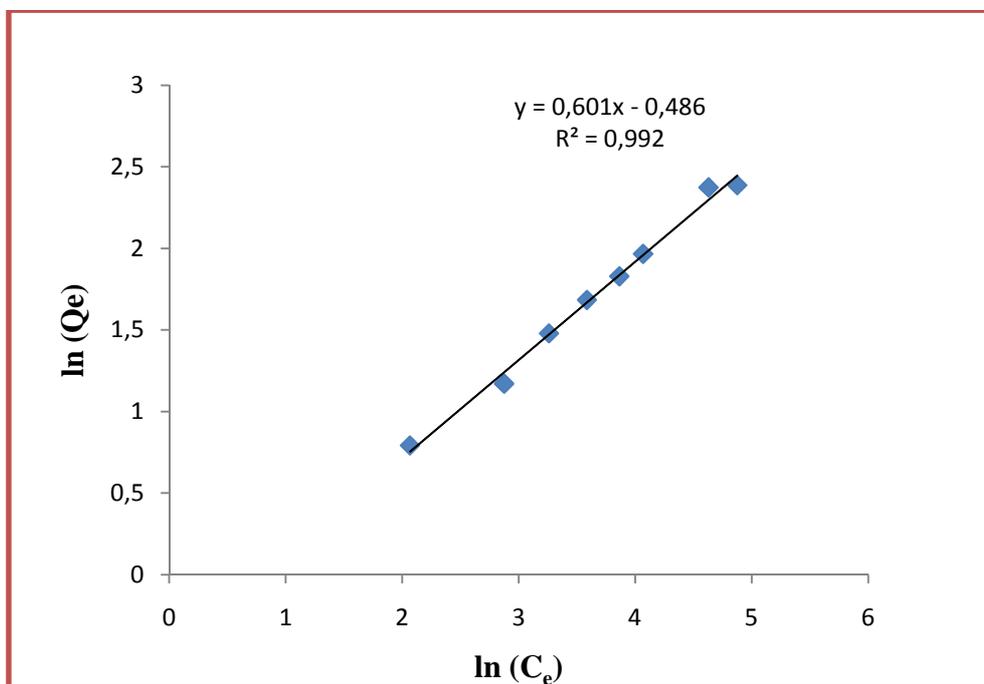
**Tableau 6** : paramètres des différents modèles de l'adsorption du chrome sur le bio adsorbant

Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
$Q_{\max}(\text{mg/g})$	$b$ (l/mg)	$R^2$	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	$E(\text{kJ/mol})$	$R^2$
16.95	0.014	0.945	0.62	0.601	0.996	6.967	0.074	0.621

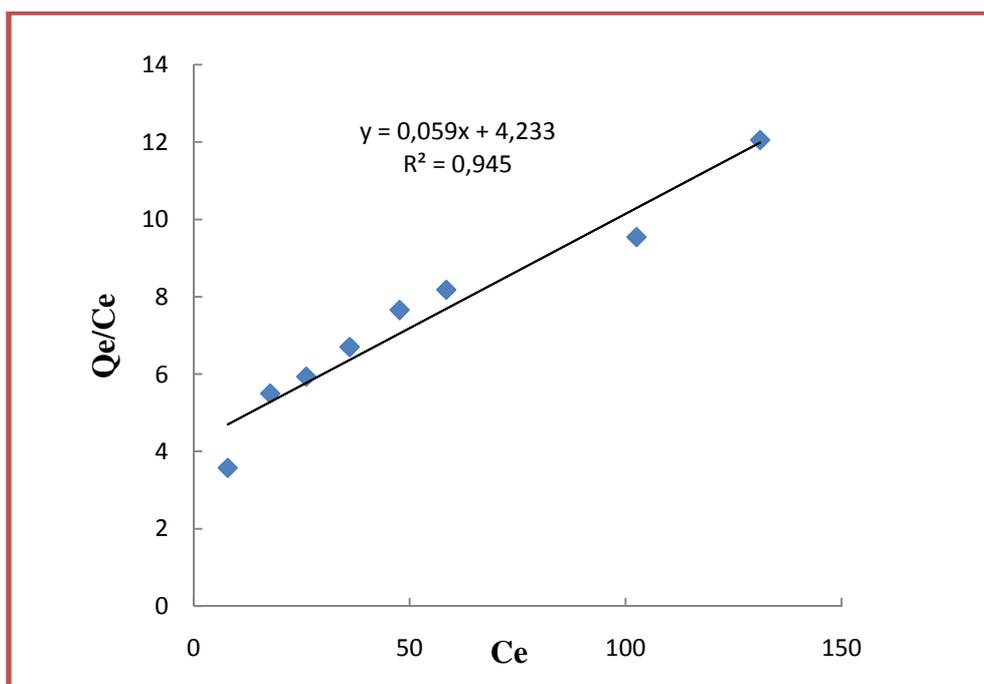
Les paramètres, caractérisant chaque modèle d'adsorption, sont regroupés dans le Tableau 6 Les coefficients de détermination obtenus pour les modèles de Langmuir et de Freundlich, sont relativement élevés (supérieurs à 0.94) indiquant un bon ajustement de ces

modèles aux résultats expérimentaux. Néanmoins, le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle de Freundlich plus élevé que les autres, paraît le plus approprié pour décrire ce processus d'adsorption. Ainsi, l'adsorption des ions Cr(VI) sur la poudre de feuilles d'olive serait une adsorption en multicouche sur des sites actifs d'affinités différentes. La valeur de  $1/n$  qui indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité, est inférieure à l'unité indiquant que, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent [77].

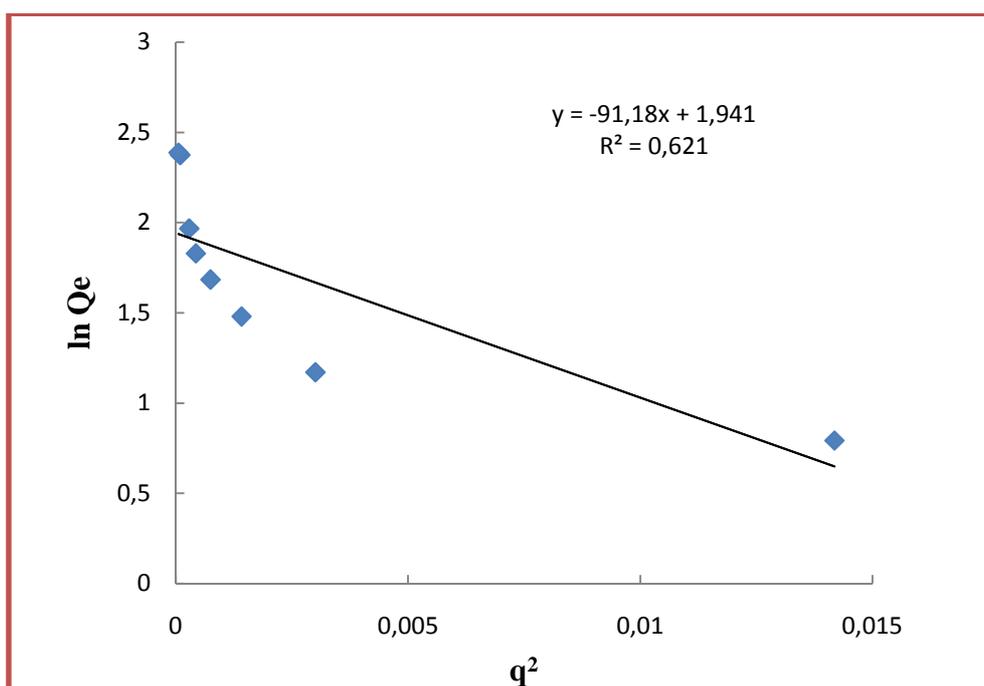
Notons que, dans le domaine des concentrations initiales étudiées, le facteur de séparation adimensionnel ( $R_L$ ) a varié de 0.70 à 0.25 indiquant que l'adsorption est très favorable.



**Figure 12 :** Isotherme d'adsorption du chrome(VI) sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle Freundlich



**Figure 13** : Isothermes d'adsorption du chrome(VI) sur la poudre de la feuille Selon le modèle de Langmuir



**Figure 14** : Isotherme d'adsorption du chrome(VI) sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Dubinin-Redushkevich.

## V-9 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées on utilise les deux modèles cinétique déjà cités dans la partie bibliographie, à savoir le modèle cinétique du pseudo premier ordre proposée par Lagergren, et celui de pseudo second ordre de HO et Mc Kay ; le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation  $R^2$ .

### *V-10.2 Modèle de la cinétique du pseudo premier*

Le modèle est exprimé par la relation (6) et la forme linéaire est donnée par la relation (7)

$k_1$  est la constante de vitesse du 1<sup>ère</sup> ordre donné par la pente du graphe  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$  (Figure15).

### *V-10.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre*

L'équation de Ho et Mc Kay est une équation du pseudo- second ordre, donnée par la relation(8).et sa forme linéaire est donnée par la relation (9).

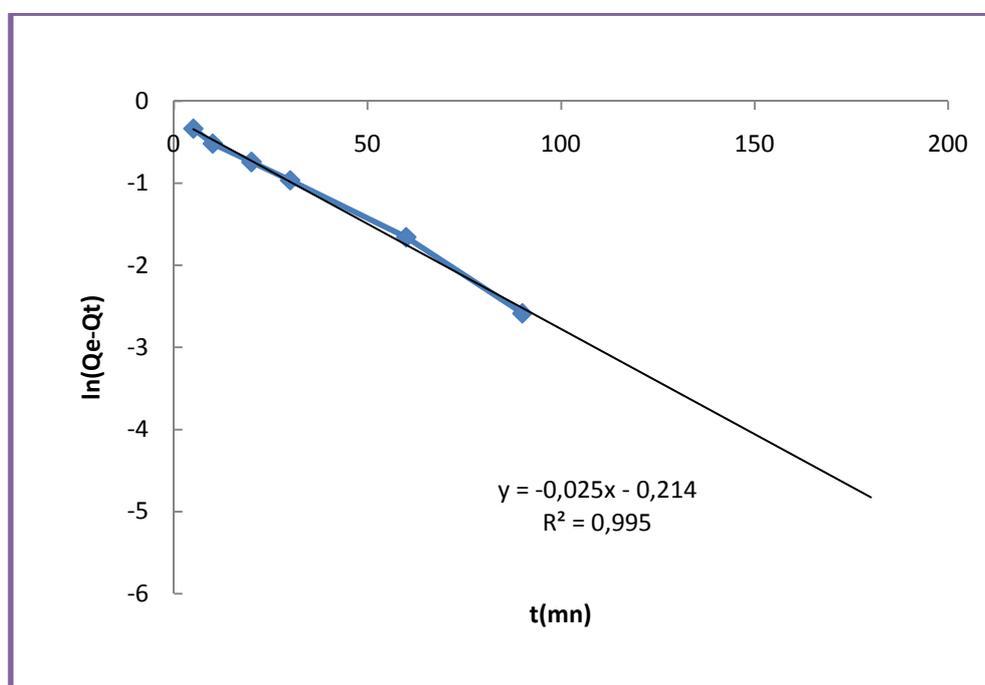
$k_2$  constante de vitesse de second ordre déterminée à partir du graphe  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  (Figure16).

Les valeurs des coefficients de détermination et les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau 7

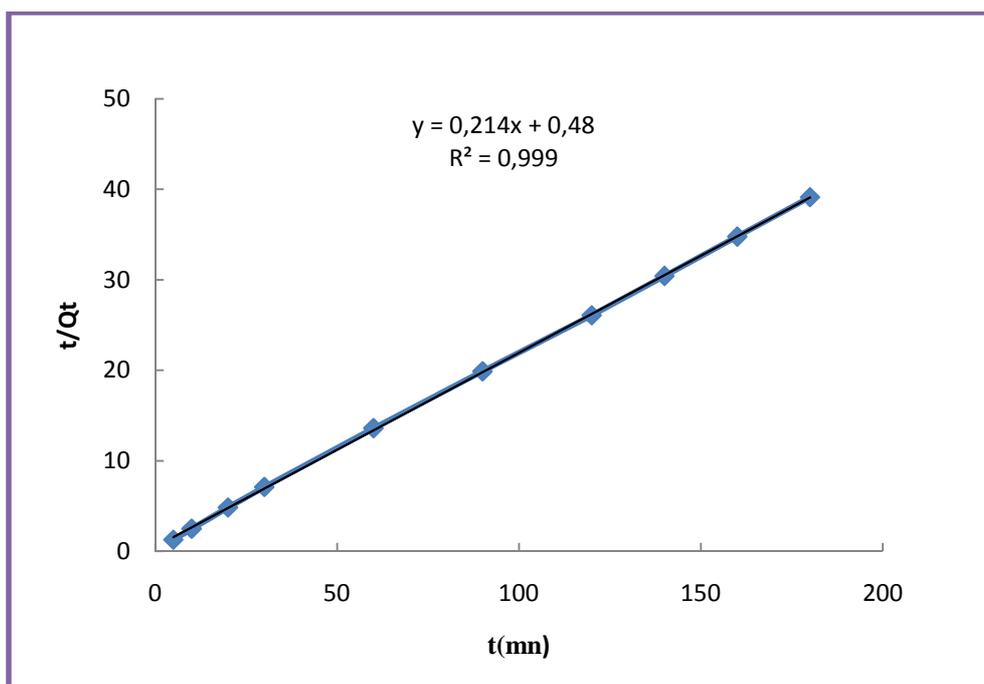
**Tableau 7** : Valeurs des coefficients de détermination et paramètres des deux modèles cinétiques

Le pseudo premier ordre			Le pseudo second ordre		
R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (l/min)	Q <sub>e</sub> calculée	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> calculée
0.995	0.0589	0.807	0.999	0.0958	4.65(mg/g)

D'après ce tableau, on remarque que les coefficients de détermination R<sup>2</sup> donnés par le modèle du second ordre sont beaucoup plus élevés que ceux du premier ordre. En conséquence, le modèle cinétique du second ordre convient le mieux à la cinétique d'adsorption du chrome(VI) par la poudre des feuilles d'olivier. Ce résultat est en accord avec des travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds sur des bio adsorbants [84,85].



**Figure 15** : Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du chrome par la poudre des feuilles d'olivier ( pH = 2, m = 0.5g, T = 25°C, C<sub>r0</sub> = 50 mg/l ).



**Figure 16 :** Cinétique du pseudo second ordre relatif a l'adsorption du chrome par la poudre des feuilles d'olivier ( pH = 2, m = 0.5g, T = 25°C, Cr<sub>0</sub> = 50 mg/l ).

L'objectif visé par cette étude est la valorisation de la biomasse issue du secteur oléicole à savoir les feuilles d'olivier, Comme adsorbant alternatif non couteux dans le procédé de bio adsorption pour l'élimination du Cr(VI) contenue dans des solutions synthétique.

Les résultats de la caractérisation de ce bio adsorbant montrent :

- Le pH d'équilibre de l'échantillon des feuilles d'olivier est de même ordre de grandeur que le pH de la charge nulle à la surface de bio adsorbant.
- L'adsorption de l'iode montre une grande capacité d'adsorption pour la poudre des feuilles d'olivier.
- L'analyse effectuée par le microscope électronique à balayage (MEB) sur l'échantillon montre la diversité dans la morphologie et dans la structure à la surface de chaque particule.
- Les spectres d'analyse par IR obtenus sur la poudre des feuilles d'olivier montre la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupement C-N, C=O, O-H, O=CH, CO, C-OH, N-H et CH.

L'étude de l'influence de quelques paramètres (pH, la concentration initiale en métal, le temps de contact et la masse du bio adsorbant) sur l'adsorption du chrome par la poudre des feuilles d'olivier, montre que ces facteurs sont des facteurs déterminants pour la capacité et le rendement d'adsorption,

- L'adsorption du Cr(VI) est dépend fortement du pH le meilleur rendement est obtenue à  $\text{pH} = 1.5$
- L'équilibre d'adsorption est obtenu à 120 mn avec une capacité d'adsorption de 4.0mg/g
- La concentration initiale influe d'une manière inverse sur le rendement d'adsorption. à 30(mg/l) le rendement est de 64.76% la capacité d'adsorption est de 10.64 à  $C_0 = 180$  (mg/l).
- Le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Le maximum est obtenu à 1.2 g

La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich parait le plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption du chrome (VI) sur la poudre des feuilles d'olive. La cinétique d'adsorption peut être exprimée par la loi cinétique du second ordre.

- [1] <http://www.larousse.fr/encyclopedie>
- [2] **Duverneuil P., Fenouillet B., Chaffon Ch. (1997).** Récupération des métaux lourds dans des déchets et boues issue des traitements des effluents. Ed, Lavoisier TEC et DOC, Paris.
- [3] **DINETTO M., (1997).** «Les métaux lourds » école nationale supérieure des mines de Saint Etienne.
- [4] **FISHBETN I. (1981).** Source, transport and alteration of metal compounds; an overview.i.arsenic ,beryllium , cadmium , chromium and nickel.
- [5] **GANJOUS D., (1993).** la pollution des milieu aquatique : aide-mémoire. Technique et documentation, Ed Lavoisier, paris
- [6] **Jaap Stekene Tauw bv. , (2010).** « Métaux lourds», Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol, Pays-Bas.
- [7] <http://www.fao.org>, (2013), «Etude des métaux lourds ».
- [8] [www.Valerievidal.fr](http://www.Valerievidal.fr).
- [9] **James W., Moor. (1991),** «Inorganique contamination of surface water, researches and monitoring propriété.», Springer-Verlag, NEWYORK.
- [10] **KHEZAMI L., CAPART R. (2005)** .Adsorption de chrome (VI) sur charbon actif. Etude paramétrique et influence du mode d'activation Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 –ISBN 2-910239-66-7, Ed. Sfgp, Paris, France
- [11] **Threeprom j., Purachaka S., Potipan L. (2005).** Simultaneous determination of Cr(III)–EDTA and Cr(VI) by ion interaction chromatography using a C18 column. J. Chromatograph. 1073A ,291–295.
- [12] [WWW.WIKIPIDIA.FR](http://WWW.WIKIPIDIA.FR)
- [13] [http://www.lenntech.fr/francais/chrome-environnement .htm](http://www.lenntech.fr/francais/chrome-environnement.htm) .
- [14] **Losi M.E., Amreheim C., and Frankenberger. (1994).** Biodegradation and bioremediation of chromate. Contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. j environ . Gaul. (23), pp 203-224.

- [15] **KADOUCHE S. (2013)** .utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux thèse de doctorat, université de Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou.
- [16 ] **Harker J.H., Richardson J.F. (2002)**. particule technology and separation processes , vol 2 ,5<sup>eme</sup> edition ,edition Butter Worth Heinemann ,
- [17] **Puls R.W. , Clarch D.A., Paul C.J., Vardy.J.(1994)**.transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water .journal of soil contamination .(3),2,203-224.
- [18] **Montgomery Y.J.M., (1985)**. water traitement principales and designes, Ed .J.wily et sous, NEW YORK.
- [19] **AKSSAS, H .(2013)**. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorats, université M'hamed BOUGARA – Boumerdes.
- [20] **R Calvet., M Terce., J.C Arvieu.,(1980)**. **Ann Agron.** 385-427.
- [21] **W.J. Jr. Weber., P.M. Mc Ginley., L.E. Katz. (1991)**, **Water Res**, 499-528.
- [22] **M.A Ferro-Garcia.,J Rivera-Utrilla.,I. Bantista-Toledd., A.C Moreno-Castilla. (1998)**. **Langmuir.**( 14),1880-1886.
- [23] **De Flou S., Wetterhahn K.E .(1989)** . Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. **Life chemi Repots**,(7),169-244.
- [24] **N.Naib. (2006)**. étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive , modélisation par les plans d'expériences , mémoire de magister ., université M'Hamed bougara , boumerdes .,
- [25] **Chitour C .E. (1992)** Chimie des surfaces. Vol II, éd. OPU. Alger
- [26] **Ghoul M . (2003)** Silice polyethyleneimine modifiées, élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux, Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologie de Lille.
- [27] **Langmuir,I.(1916)**. The constitution and fundamental proprieties of solid and liquid ., **Am.j. chem. soc** .(38).2221-2295.
- [28] **Freundlich,H. (2000)**.kapillarchemie .Akademische verlagsgesllschaft Leipzig .

- [29] **Dubin, M.M., Rdushkevich L.V. (1947).** the equation of the characteristic curve of activated charcoal. *dokl. Akad. Nauk SSSR*, (55), 327-329.
- [30] **Ould Ramoul A. S.** « valorisation de la sciure de bois par modification chimique application à l'élimination par adsorption d'un pesticide, le DDT. » Ecole nationale polytechnique .
- [31] **Barroug A., Lemaitre J., Rouxhet P.G. (1989).** Lysozyme on apatites: A model of protein adsorption controlled by electrostatic interactions", *Colloids Surf.*, (37). 339-355.
- [32] **Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A. (2009).**  
Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions
- [33] **Ahmet Sari., Mustafa Tuzen (2008).** Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *Journal of Hazardous Materials*. 160, 349–355.
- [34] **Manjeet B., Diwan S., V.K. Garg. and Pawan R. (2009).** Use of Agricultural Waste for the Removal of Nickel Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium and Kinetics Studies, *Environmental Science and Engineering* 1:2.
- [35] **Hamadi, N.K., D.X. Chen., M.M. Farid., et M.G.Q. Lu. (2001).** Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84, 95-105.
- [36] **Khan, S.A., Rehman, R., Khan, M.A. (1995).** Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bantonite, *waste manag.* 15. 271-282
- [37] **Ho, Y.S., McKay, G. (1998).** kinetic model of lead(II) sorption onto peat. *Ads Sci technol.* 16. 943-55.

- [38] **Barka. N., Abdennouri. M., Boussaoud. N., EL Makhfouk. M. (2010)**, Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent, *Desalination*, 258. 66–71
- [39] **C.L, Mack., B, Wilhelmi., J.R, Duncan. ,J.E, Burgess., (2007)**. biosorption of precious metal , *biotechnology Advances* ,25.264-271.
- [40] **M. Popescu, J., M. Blanchard. (1998)**. Analyse et traitement physico chimique des rejets Atmosphériques industriels, Edit Lavoisier.
- [41] [http://www.econostrum.info/L-Algerie-a-triple-ses-plantations-d-oliviers-en-dix-ans\\_a13250.html](http://www.econostrum.info/L-Algerie-a-triple-ses-plantations-d-oliviers-en-dix-ans_a13250.html) .
- [42] **Sansoucy, R., Alibés, X., Martilotti , F. , Nefzaoui, A. et Zoiopoulos, P. (1983)**. étude FAO num . 43 (division de la production et de la santé Animal) ,(FAO.Rom).
- [43] **Nefzaoui ,A. (1988)**. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits . option méditerranée, pp.153-173.
- [44] **Ranalle ,G., Alfano, G., Bahammi, M., Bellic, C. , Tustrato, G. ,** gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc , pp, 56-78.
- [45] **Vercauteren, J. , Cheze, C. , Triaud, J. (1998)**. polyphénols . 18<sup>th</sup>: international conférence on polyphenols, N°87. Ed. IRNA.
- [46] **Francesco , G.L., (1993)**. évaluation économiques sur l'innovation technologique . les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie . *Olivae*, 74.15-20.
- [47] **Nefzaoui A. (1984)**. Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales 43, Rome.
- [48] **Boudhrioua, N., Bahloul, N., Ben Slimen, I., Kechaou, N. (2009)**. Comparison on the total phenol contents and the color of fresh and infrared dried olive leaves. *Industrial crops and products*, 29. 412–419.
- [49] **Nefzaoui A. (1991)**. Valorisation des sous-produits de l'olivier. Option Méditerranéennes. Séries Séminaires, 16, pp 101-108.
- [50] **Molina, E., Aguilera, J.F.**, utilisation des sous produits de l'olivier dans l'alimentation des ovins , *Option Méditerranéennes. Séries Séminaires* ,16 . 163-166.

- [51] **Djadouf Samia et al**, étude de l'influence des ajouts (grignon d'olive et foin) sur les caractéristiques physico-mécaniques de la brique de terre cuite, communication science et technologie, N°9 janvier 2011 COST.
- [52] **Elina .Fernandez. Ibonez.(2002)**. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorats INAPL décembre.
- [53] [http:// www.afidoltek.org/index.php/olea2020](http://www.afidoltek.org/index.php/olea2020).
- [54] **CAR/PP. (2000)**. (centre d'activité régional pour la production propre), catalogue, prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive, plan d'action pour la méditerranée.
- [55] **CHRISTIAN.A., LIGWE .E., NAREUS.B. (1999)**. Adsorption thermodynamiques and kinetics of mercury (II), Cadmium (II) and lead (II) on lignite, chem. Ing. Technol. N° 22 p22.
- [56] **KADIRVELU .K., THAMARAISELVI. K ., NAMASIVYAM .C .( 2000)**. Removal of heavy metals industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Bioresource Technology N° 76, p 63-65.
- [57] **KHALIL.B., GIRGIS.S., AM TAMFIK.T. (2001)**. Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on activated carbon obtained from olive stones. Chem. Technol. Biotechnol 76. p 1132-1140.
- [58] **NefzaouiA. (1987)**. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits, OLIVAE IV Tunisie .
- [59] **HOMARIA., ELBOUARDIA., AJZOUL .T.**Traitement et valorisation des margines Laboratoire d'Energétique Equipe de Thermique Energie solaire et Environnement Université Abdelmaleek Essaadi Faculté des Sciences B.P 2121 Tétouan Maroc.
- [60] **HAMZA.W., MEKKI .H.and BENZINA. M. (2010)**. École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, B. P. "W" – 3038 – Sfax – Tunisie
- [61] **Sierra j., Marti E., Garau A.M. et Guanias R .(2007)**. Effects of the agronomic use of olive oil mill waste water : field experiment. Science of the total environment. 378. 90-94 .
- [62] **Tadashi, U., (2006)**. Antiaging food compositions containing collagen, and their manufacture. Patent written in Japanese. Application: JP 2006191845 A 20060727, 7 pp.

- [63] **Pinnell-Sheldon, R., Omar Mostafa, M., (2004).** Topical composition comprising olive leaf extract. United States Patent 6743449 .
- [64] **Coll, D., Mathonnet, J.P., Zannini, G. (2000).** Composition à destination cosmétique et/ou diététique contenant un mélange de lycopène et d'extrait de feuille d'olivier. Brevet rédigé en français. PCT/FR2000/001105. WO/2000/066078.
- [65] **Hayes J.E., Stepanya V., Allen P., O'Grady M.N., O'Brien N.M., Kerry J.P. (2009).** The effect of lutein, sesamol, ellagic acid and olive leaf extract on lipid oxidation and oxymyoglobin oxidation in bovine and porcine muscle model systems. *Meat Science*, 83 (2). 201-208.
- [66] **Jimenez P., Masson L., Barriga A., Chávez J., Robert P., (2011).** Oxidative stability of oils containing olive leaf extracts obtained by pressure, supercritical and solvent-extraction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (4). 497-505.
- [67] **Hamdaoui O. (2009).** Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent. *Chemical Engineering and Processing*, 48, 1157-1166.
- [68] **El-Etre A.Y., (2007).** Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314. 578-583.
- [69] **Ben Akacha N., Gargouri M. (2009).** Enzymatic synthesis of green notes with hydroperoxide-lyase from olive leaves and alcohol-dehydrogenate from yeast in liquid /gas reactor. *Process Biochemistry*, 44 (10). 1122-1127.
- [70] **AOUIDI.F. (2012).** Etude et valorisation des feuilles d'olivier (*olei europaea* dans l'industrie agro-alimentaire thèse de doctorat , université Université du Carthage Tunisie.
- [71] **Martín-Lara.M.A., F Hernáinz.F., Calero. M., Blázquez. G., Tenorio .G .(2009).** Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions . *Biochemical Engineering Journal*, 44. 151-159.

[72] **Baçauoui A., Yaacoubi A., Dahbi A., Bennouna C., Luu R., Maldonado-Hodar F Rivera- Utrilla J., Moreno-Castilla C. (2001).** Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39. 425–432.

[73] **Baccar R., Bousid J., FEKI M ., and Montiel A .(2009).**préparation of activated carbon from tunisian olive-waste cackes and its application for adsorption of heavy metal ions . journal of Hazardous Matèriel , 162.pp 1522-1529.

[74] **Galiatsatou P., Metaxas M., Arapoglou D., and kasselouri-Rigopolou V.(2002).** Treatment of olive mill wastewater with activated carbon from agricultural by-products , waste management ,22.pp 803-812.

[75] **Huang .G., Jeffrey ShiTim .X., Langrishb. A.G. (2009).** Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid *Chemical Engineering Journal* ,152. 434–439

[76] **Ertugay .N ., Bayhan . Y.K. (2008).** Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus* *Journal of Hazardous Materials* ,154 .432–439

[77] **Ozaca M., Sengil I.A.(2003)** . adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution . *j.Hazard.Mater* 98.211-224.

[78] **Blázquez. G., Hernáinz F., Calero. M., Martín-Lara .MA., G Tenorio. (2009).** the effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, *Chemical Engineering Journal* 148. 473–479.

[79] **Vinod V.T.P., Sashidhar.R.B., Sreedhar.B.(2010).** Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A carbohydrate biopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 178. 851–860.

[80] **Al Mardini. F.(2008).** 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

[81] **Crini G., Badot P., Guibal E., (2009)** chitine et chitosane , Du bio polymère à l'application, université deFranche-comté.

- [82] **Huseyin. D ., Yakup .K .(2013)**. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis, journal of industrial and engineering chemistry, 19.190-196.
- [83] **TRIFI.M.I.( 2012)**. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat .Tunisie.
- [84] **Norhafizah binti A.H., Nurul Aimi binti.,R and Wong chee S**. Removal of Cu(II) from water by adsorption on papaya seed. Asian Tranaction on Engineering , 05.49-55.
- [85] **Nuhoglu Y. and malkoc E.(2009)**. Thermodynamic and kinetic studies for environnementally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory bioresource , Technology ,100,2375-2378.
- [86] Norme française homologue NFV 03-921(1967).Détermination de la teneur en eau .