RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Magister en Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par

M^{elle} AZIRI Sabrina

Thème

ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL PAR DES BIOSORBANTS

Devant le jury composé de :

Mr. SAHMOUNE Amar	Professeur	UMMTO	**Président**
Mr. MEZIANE Smail	Maître de conférences A	UMMTO	**Rapporteur**
Mr. LOUNICI Hakim	Professeur	UBouira	**Examinateur**
M^{me} FERNANE Farida	Maître de conférences A	UMMTO	**Examinatrice**
Mr. CHAOUCHI Ahcène	Maître de conférences A	UMMTO	**Examinateur**

Soutenu le 04 /09 / 2012

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

REMERCIEMENTS

*Ce travail a 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. TAZKRATT**.*

*Je remercie profondément Monsieur **S. MEZIANE**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses encouragements. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je remercie vivement Monsieur **A. SAHMOUN**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **F. FERNANE**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, Monsieur **H. LOUNICI**, Professeur à l'université de Bouira et Monsieur **A. CHAOUCHI**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation en particulier Monsieur **S. AMIROUCHE**, ingénieur au laboratoire physique et chimie des matériaux à l'Université de Tizi-Ouzou.*

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ceux qui ont contribués de loin où de prés à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutient.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

DÉDICACES

Mes dédicaces vont :

À mon père

À ma mère

À mes frères et sœurs chacun à son nom

À tous mes amis (es)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Symboles

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol^{-1}. g. mg^{-1})

C_0 : concentration initiale en cation Ni^{2+} (mg/L)

C_e : concentration à l'équilibre des ions Ni^{2+} (mg/L)

d_m : diamètre moyen des particules (mm)

e_i : résidus (%)

H : humidité initiale du grignon d'olive (%)

k : nombre de facteurs

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (mn^{-1})

k_2: constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/mg.mn)

K_d : constante de distribution de sorption

K_f : capacité d'adsorption (L. g^{-1}),

K_T : constante d'équilibre (L. mg^{-1}).

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

m_g : masse de la matière sèche (g).

m_h : masse de l'huile extraite (g),

m_i : fraction massique de produit recueilli (g)

m_0 : masse de l'échantillon avant séchage (g)

m_1 : masse de l'échantillon après séchage (g)

m_n : masse des noyaux broyés d'olives (g)

m_p : masse de la pulpe d'olives (g)

n : constante de Freundlich

N : nombre d'expériences

p : nombre de facteurs incluant la constante

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté / g d'adsorbant)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

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

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

R^2 : coefficient de détermination

R_{cal} : rendement calculé par le modèle (%)

R_{exp} : rendement expérimental (%)

R_g : constante des gaz parfaits (J. mol^{-1}. K^{-1})

R_{i+}: réponse du facteur i dans son niveau (+)

R_{i-}: réponse du facteur i dans son niveau (-)

R_n : rendement d'adsorption sur les noyaux d'olives (%)

R_{opt} : rendement optimal (%)

R_p : rendement d'adsorption sur la pulpe d'olives (%)

S_e : erreur standard

T : température absolue (K)

t_c : temps de contact (mn)

t : test de Student

V : volume de la solution (L)

x_i : variable indépendante dans sa forme codée

X_0 : valeur au centre du domaine d'étude exprimé en variable réelle

ΔX : valeur de la moitié de l'intervalle du domaine d'étude exprimé en variable réelle

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard (Joule/mole)

ΔH°: variation d'enthalpie standard (Joule/mole)

ΔS°: variation d'entropie standard (Joule/mole K)

α : risque de première espèce

$ß_0$: constante du modèle

$ß_i$: coefficient linéaire du facteur i

$ß_{ii}$: coefficient quadratique

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

$ß_{ij}$: coefficient de l'interaction

ν : nombre de degrés de liberté

λ : longueur d'onde (nm)

Φ_i : diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm).

ρ : teneur en huile (%)

Abréviations

BB : Box – Benkhen

DDL : degré de liberté

DMG : dimethylglyoxime

[Mé] : concentration en métal

MEB : microscopie électronique à balayage

MSR : méthodologie des surfaces de réponses

NO: noyaux d'olives ou NBO: noyaux broyés d'olives

PB: Plackett - Burman

PO: pulpe d'olives

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET ENVIRONNEMENT 3

I.1. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS 3
I.2. DEFINITION DES METAUX LOURDS 4
I.3. LE NICKEL 5
I.4.EFFETS TOXIQUES DU NICKEL SUR LA SANTE HUMAINE ET SUR L'ENVIRONNEMENT 6
I.5.SPECIATION ET BIODISPONIBILITE DES METAUX LOURDS EN MILIEUX AQUEUX 7

CHAPITRE II : PROCEDES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS 9

II.1 PROCEDES CHIMIQUES 9
II.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques 9
II.1.2 Procédés d'oxydation classique 9
II.1.3 Procédés d'oxydation avancée électrochimique 9
II.2 PROCEDES PHYSICOCHIMIQUES 10
II.2.1 Extraction liquide-liquide 10
II.2.2 Coagulation-floculation 10
II.2.3 Techniques membranaires 10
II.2.4 Echange d'ions 11
II.2.4 Adsorption 11

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION 12

III.1 DEFINITION DE L'ADSORPTION 12
III.2 CARACTERISATION DE L'ADSORPTION 12
III.3 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION 13
III.4 MODELISATION DES ISOTHERMES 15
III.4.1 Modèle de Langmuir 15
III.4.2 Modèle de Freundlich 15
III.4.3 Modèle de Temkin 16
III.5 CINETIQUE D'ADSORPTION 16
III.6 ASPECTS ENERGITIQUES DE L'ADSORPTION 17
III.7 FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR DES BIOSORBANTS 18
III.7.1 pH initial 18
III.7.2 Température 19
III.7.3 Temps de contact 20

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III.7.4 Concentration initiale en métal 21
III.7.5 Rapport solide/liquide 21

CHAPITRE IV : OBTENTION DU GRIGNON D'OLIVE 22

IV.1 PRODUCTION OLEICOLE 22
IV.2 LE FRUIT : L'OLIVE 22
IV.2.1 Définition 22
IV.2.2 Composition physique et chimique 23
IV.3 MISE EN ŒUVRE DES OLIVES 24
IV.4 SOUS PRODUITS DE L'OLEICULTURE 25
IV.4.1 Grignons d'olives 26
IV.4.2 Margines 26
IV.5 VALORISATION DES SOUS PRODUITS DE L'INDUSTRIE OLEICOLE 27
IV.5.1 Valorisation des grignons d'olive 27
IV.5.2 Valorisation des margines 27

DEUXIEME PARTIE : MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE V : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE 30

V.1 MATERIEL VEGETAL 30
V.1.1 Provenance 30
V.2.2 Caractérisation du grignon d'olives 30
V.2 PREPARATION DES BIOSORBANTS 32
V.3 EXPERIENCES D'ADSORPTION DES IONS NICKEL 34
V.4 ANALYSES DES SOLUTIONS METALLIQUES 35

CHAPITRE VI : METHODOLOGIE D'OPTIMISATION DES CONDITIONS DE L'ADSORPTION 38

VI.1 Recherche des facteurs influents 39

V.1.1 Matrices de Plackett et Burman 39
V.1.2 Analyse statistique 41
VI.2 Optimisation des conditions de l'adsorption 42

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE VII : CARACTERISATION DES ADSORBANTS 44

VII.1 HUMIDITE INITIALE - TENEUR EN HUILE - DIAMETRE MOYEN 44
VII.2 MECROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 44

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

CHAPITRE VIII : APPLICATION DE LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES A L'ADSORPTION DES IONS Ni^{2+} 46

VIII.1 DETERMINATION DES FACTEURS INFLUENTS..... 46
VIII.1.1 Facteurs étudiés et domaines de variation..... 46
VIII.1.2 RENDEMENTS D'ADSORPTION ET RESULTATS DES ANALYSES STATISTIQUES..... 47
VIII.2 OPTIMISATION DES FACTEURS INFLUENTS ET MODELISATION DU RENDEMENT..... 53
VIII.2.1 Facteurs étudiés et domaines de variation..... 53
VIII.2.2 Rendements d'adsorption et analyses statistiques..... 54
VIII.2.3 Détermination des valeurs optimales..... 59
VIII.3 REPRESENTATION DES CONTOURS ET DES SURFACES DE REPONSE..... 60
VIII.3. 1 Noyaux broyés d'olives..... 60
VIII.3.2 Pulpe d'olives..... 62

CHAPITRE IX : CINETIQUE – THERMODYNAMIQUE – MODELISATION DES ISOTHERMES 64

IX.1 CINETIQUE D'ADSORPTION..... 64
IX.1.1 Analyse des courbes cinétiques..... 64
IX.1.2 Lois cinétiques du premier et du second ordre..... 65
IX.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ADSORPTIONS..... 66
IX.3 ETUDE DES ISOTHERMES DE BIOSORPTION..... 68
IX.3.1 Analyse des isothermes de biosorption..... 68
IX.3.2 Nature des isothermes de biosorption..... 69

CONCLUSION GENERALE 72

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 74

ANNEXES 82

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Introduction

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

De nos jours, le problème des métaux lourds, présents dans des eaux et des sols contaminés, est devenu de plus en plus préoccupant. Les métaux lourds ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis.

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation et la coprécipitation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en terme de rendement d'élimination des métaux. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement couteux et, par conséquent, peu accessibles à grande échelle.

Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

Parmi ces supports naturels, le grignon d'olive, sous produit de l'industrie oléicole, est rejeté en quantités importantes dans la nature. Il se compose des fragments de peaux, de pulpe et de noyaux. En raison de sa teneur élevée en substances organiques, son rejet dans la nature représente une importante source de pollution environnementale. La valorisation de ce déchet semble la meilleure solution pour diminuer son mauvais impact sur l'environnement. L'une des valorisations possible de ce matériau est son utilisation pour la décontamination des eaux chargées en métaux lourds.

Cette étude est une contribution à la valorisation de la pulpe et des noyaux broyés d'olives pour l'élimination des ions de nickel à partir de solutions synthétiques par le procédé d'adsorption. Ces deux biosorbants sont utilisés sans aucune modification chimique. L'utilisation de la planification expérimentale pour l'optimisation du procédé d'adsorption est envisagée pour les deux biosorbants. Cette étude comporte trois grandes parties : synthèse bibliographique, matériels et méthodes et résultats et discussion.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

La synthèse bibliographique, agencée en quatre chapitres, est dédiée aux métaux lourds et à l'environnement, aux procédés d'élimination des métaux lourds, aux généralités sur l'adsorption et, à l'obtention et à la valorisation du grignon d'olive.

La deuxième partie décrit d'abord le protocole expérimental de la préparation des deux biosorbants et des expériences d'adsorption. Ils sont suivis par la méthode de modélisation et d'optimisation par la méthodologie des plans d'expériences du procédé d'adsorption utilisée dans cette étude.

La troisième partie, consacrée à l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption du métal obtenus avec les deux biosorbants, comprend dans l'ordre les résultats de la caractérisation des adsorbants, de l'optimisation statistique de l'adsorption, de l'étude cinétique, de l'étude thermodynamique et enfin de la modélisation des isothermes.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Première partie
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Introduction

La pollution environnementale par les métaux lourds ne cesse d'augmenter. En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds sont largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques), en conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes. Ce sont des polluants toxiques, qui peuvent s'accumuler dans les tissus vivants causant divers maladies et désordres.

À la différence des polluants organiques, les métaux lourds sont non-biodégradables et donc, la réduction de leur teneur dans les effluents pollués est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux.

Différentes instances internationales chargées de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux USA) sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses [1].

I.1. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

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

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

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

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I.2. DEFINITION DES METAUX LOURDS

D'un point de vue purement scientifique et technique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 59 éléments), caractérisés par une masse volumique élevée supérieure à 5 g/cm^3, et un numéro atomique élevé, généralement supérieur à celui du Sodium (Z=11).

D'un point de vue biologique, les métaux lourds ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule comme le plomb (Pb), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le titane (Ti) et l'étain (Sn) [2].

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont: le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome (Tableau 1).

Tableau 1: Production et décharge de certains métaux lourds [3]

Métal	Production mondiale (10^{-3}. M.T/an)*				Quantité déchargée dans l'environnement (10^{-3}. M.T/an)	Grands producteurs	Grands consommateurs
	1930	1960	1980	Récemment			
Nickel	22	26	759	800	33-194	Russie, Canada Australie, Nlle Calédonie,Indonésie	Russie, USA, Japon et l'Italie
Cuivre	1.611	4.212	7.66	8.5	35-90	Chili, Zambie, USA Russie, Canada.	USA, Russie, Japon, Chine.
Chrome	560	4.4	11.2	10	45-239	Afrique du sud, Albanie, Russie, Türquie	Turquie, Japon, Suède, l'Italie.

*M.T : Million tonne.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I.3. LE NICKEL

Le nickel, qui fait l'objet de notre étude, est un métal blanc bleuâtre ou poudre grise, de forte masse atomique (58.69 g/mol), de numéro atomique 28 et de masse volumique de 8,9 g/cm^3. C'est un élément dur, malléable et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il est classé comme le 28 ^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une concentration d'environ 0.008 % en poids.

Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites [2]. Il est présent à de fortes concentrations dans les roches-mères ferromagnésiennes où il se substitue partiellement au fer ou au magnésium. Il est particulièrement abondant dans les minéraux des roches magmatiques basiques et ultrabasiques et dans les minéraux de type serpentine **[**4]. Les principaux minerais de nickel sont : pentlandite [(Fe, Ni) $_9$ S_8]; garniérite [(Ni, Mg) $_6$ (OH) $_6$ (Si_4O_{11}) H_2O] et limonite [(Ni, Fe) O(OH) .nH_2O].

Le nickel est utilisé dans une grande diversité d'applications industrielles grâce à son inoxydabilité, sa grande résistance à un vaste régime de température, son beau poli et ses qualités comme élément d'alliage. Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome et au soufre pour obtenir l'alumel, au cuivre et au zinc pour fabriquer du maillechort. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine…). Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique. Il entre dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques. Il est employé en solution pour le nickelage électrolytique. Il est utilisé comme mordant pour les textiles.

Selon les recommandations de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé, 2004) et la Législation Française, la concentration limite du nickel dans l'eau potable est de 20 µg/l. L'arrêté du 14/07/1993 par le gouvernement Français impose 5 mg/l comme norme de rejet industriel.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I.4. EFFETS TOXIQUES DU NICKEL SUR LA SANTE HUMAINE ET SUR L'ENVIRONNEMENT

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer, elle est connue depuis l'antiquité. À une concentration plus élevée que la normale, les métaux lourds peuvent entraîner des effets graves sur l'être humain et sur l'environnement. Ces effets dépendent de plusieurs facteurs, dont la concentration des métaux absorbés ainsi que la durée et la fréquence d'exposition.

Le nickel, comme la majorité des métaux lourds, est toxique à des concentrations élevées. Il présente des effets néfastes sur le milieu vivant. Les tableaux 2 et 3 présentent quelques impacts du nickel sur la santé humaine et sur l'environnement.

Tableau 2: Effets toxiques du nickel sur la santé humaine [3, 5]

Modes d'absorption	**Effets**	
	Aigues	Chroniques
inhalation	- maux de tête, vertiges, nausées, insomnie et irritabilité - perturbations visuelles, débilité - toux sèches, dyspnée, cyanose, tachycardie, symptômes gastro-intestinaux	- bronchite chronique, emphysème, diminution de la capacité vitale - asthme - stimulation du système immunitaire - céphalées et asthénie - cancer des poumons et du nez
Ingestion	- arrêt cardiaque - nausées, vomissement, crampes abdominales, maux de tête - sensation d'ébriété	- troubles digestifs
Cutané	- dermatite de contact	- différentes allergies

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Tableau 3 : Effets du nickel sur l'environnement [3]

Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
- toxique sur la majorité des plantes. - provoque des changements de la composition des algues à partir de 2 µg de Ni^{2+}/L.	- réduction de la calcification de squelette. -augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine. - 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 0.5 à 20 mg /L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique

I.5. SPECIATION ET BIODISPONIBILITE DES METAUX LOURDS EN MILIEUX AQUEUX

La spéciation définit les différentes espèces chimiques, les différentes formes sous lesquelles se trouvent un élément ou la phase à laquelle il est fixé. C'est aussi l'activité analytique qui identifie et/ou quantifie les espèces chimiques individuelles d'un élément dans un échantillon. La connaissance de la spéciation a pour but d'aller plus loin que la simple détermination de la concentration totale d'un élément dans un échantillon.

La détermination de la concentration totale d'un élément potentiellement toxique ne donne que peu d'informations sur sa toxicité réelle. En effet, la toxicité d'un élément est directement liée à la forme chimique sous laquelle il est présent (donc à sa spéciation). Le taux d'absorption par le corps humain est souvent directement lié à la forme chimique et notamment à la solubilité de l'espèce chimique considérée. De ce fait, il est important de connaître la spéciation des métaux lourds dans les milieux aqueux afin de mieux évaluer leur toxicité et leur épuration.

La biodisponibilité désigne la capacité d'un élément présent dans un milieu aqueux à être absorbée par un être vivant. Elle varie selon les formes chimiques de l'élément et dépend aussi des caractéristiques chimiques de l'eau dans laquelle il est déversé telles que la température, le pH et la salinité [6].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Le pH joue un rôle important dans la spéciation des métaux lourds. Les variations de pH ont pour effet la modification de la spéciation des éléments métalliques. En effet, l'augmentation du pH favorise la déprotonation des complexes aqueux et des groupements fonctionnels de surface des phases solides. Du fait de la diminution des quantités de protons, la compétition entre protons et cations métalliques est plus faible et donc les répulsions diminuent, ce qui accélère alors la formation de nouvelles phases.

Dans une solution basique, les cations métalliques se combinent avec les anions hydroxydes (OH^-) pour donner naissance à des hydroxydes métalliques peu ou pas solubles, selon la réaction suivante :

$$M^{n+} + n\,OH^- \rightleftharpoons M(OH)_n$$

Un exemple est donné sur la Fig. 1 représentant le diagramme de spéciation du nickel [7]. Pour une concentration de 10^{-4} M et dans des domaines de pH acide ou proche de la neutralité, le nickel existe seulement au degré d'oxydation divalent Ni(II). La formation des hydroxydes du nickel [$Ni(OH)_2$, $Ni(OH)^+$, $Ni(OH)_3^-$] commence à des pH supérieurs ou égales à 7.

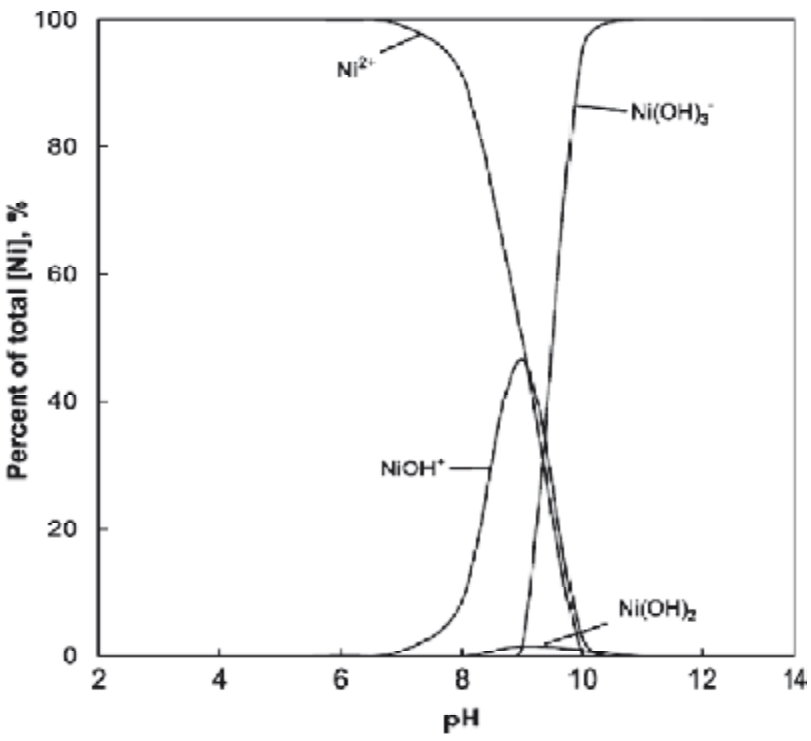


Figure 1: Diagramme de spéciation du nickel, $[Ni^{2+}]= 10^{-4}$ M [7]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Introduction

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en métaux lourds sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation- floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires, l'extraction liquide – liquide et l'adsorption, etc. Ce dernier procédé est le plus utilisé dans la réduction de la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable [8].

II.1 PROCEDES CHIMIQUES

II.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques

Cette méthode est appliquée pour le traitement des effluents fortement chargés en polluants métalliques, ceux – ci se précipitent sous forme d'hydroxydes par augmentation du pH. Selon les procédés employés, la précipitation a lieu sous forme [9].

- hydroxydes, par ajout de NaOH ou $Ca(OH)_2$,
- carbonates, par ajout de $CaCO_3$ ou de $NaHCO_3$,
- rarement sous forme de sulfures,
- existence également de précipitants organiques comme la TMT (trimercapto-s-triazine).

II.1.2 Procédés d'oxydation classique

Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3) ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ces procédés ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles moins toxiques.

II.1.3 Procédés d'oxydation avancée électrochimique

Ces procédés consistent à éliminer les ions métalliques sous l'influence d'un champ électrique. Elles utilisent très peu de réactifs chimiques. Elles ont l'avantage de récupérer les métaux pièges. Les coûts d'exploitation varient en fonction de la taille de l'installation, et la mise en œuvre ne présente un intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2 g/L [10].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

II.2 PROCEDES PHYSICOCHIMIQUES

II.2.1 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (extraction par solvant) permet de séparer un composé d'un mélange ou d'une solution, elle consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique. La prise en compte des propriétés des solutés permet des séparations extrêmement sélectives. C'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de nombreuses substances. Ce procédé peut être utilisé pour l'isolement de quantités faibles ou importantes de substances. Il est utilisé pour l'extraction de nombreux métaux lourds notamment sous forme de dithizonates, pour l'extraction du zinc et du cuivre par le tétrachlorure de carbone, l'extraction du cadmium par le chloroforme ….

II.2.2 Coagulation-floculation

Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation – floculation -décantation grâce à l'ajout des cations trivalents, tels que Fe^{3+} ou Al^{3+} [11]. Cette méthode consiste à l'ajout d'un réactif chimique dans le but d'annuler le potentiel zêta (coagulation), ce qui entraine la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux décantables. Les floculants peuvent être des macromolécules ioniques ou neutres, non ioniques, anioniques, cationiques ou encore des adjuvants naturels. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydine diméthylamine.

II.2.3 Techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de concentration ou de pression. La séparation dépend de plusieurs paramètres tels que la taille moléculaire des composés, leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, la dialyse, etc. Les cations métalliques ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont en partie par l'ultrafiltration. La nanofiltration permet d'obtenir de

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

meilleurs rendements. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace. Elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est réservé à la potabilisation.

II.2.4 Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des ions métalliques [12]. Les résines (matériaux solides naturels ou synthétiques) sont placées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles (<500 mg/L).

II.2.4 Adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Introduction

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations.

L'adsorption est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique…), et dans des applications pharmaceutiques et environnementales.

III.1 DEFINITION DE L'ADSORPTION

L'adsorption à l'interface adsorbat/adsorbant est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules, présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores.

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution.

III.2 CARACTERISATION DE L'ADSORPTION

III.2.1 Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

III.2.2 Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). La fixation de l'adsorbat sur la surface du solide se fait essentiellement par des forces électrostatiques de type dipôles, liaisons hydrogène ou Van Der Waal [13]. Elle est réversible et se produit sans modification significative des molécules adsorbées.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux.

III.3 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée (Fig. 2). On distingue 5 types d'isotherme [14].

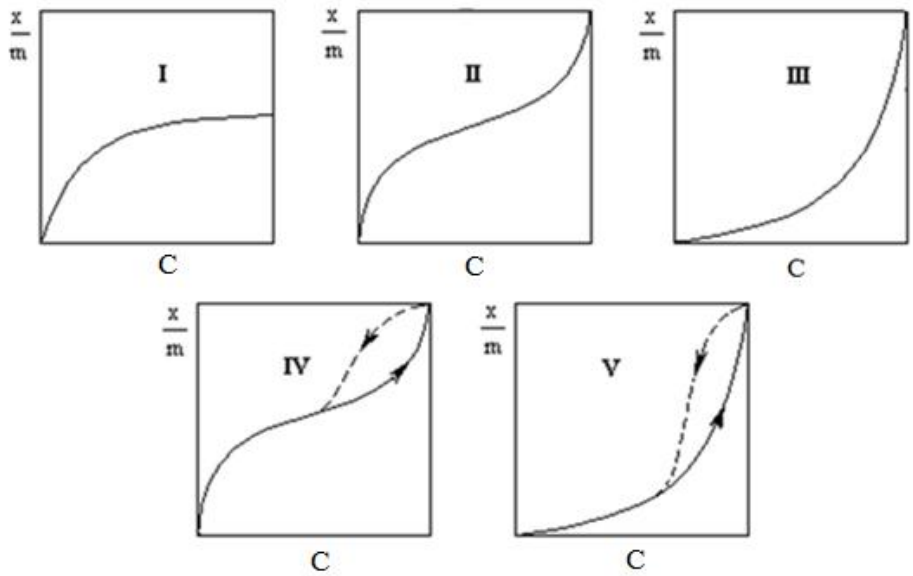


Figure 2 : Différents types d'isothermes d'adsorption [14]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III.3.1 Isotherme de type I

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

III.3.2 Isotherme de type II

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

III.3.3 Isotherme de type III

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

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

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

III.3.4 Isotherme de type IV

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

III.3.5 Isotherme de type V

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

Les types IV et V présentent une boucle d'hystérésis caractéristique des mésopores (condensation capillaire) et un plateau de saturation (remplissage complet des mésopores).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III.4 MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

III.4.1 Modèle de Langmuir

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

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. L'isotherme est donnée par l'équation [15, 16] :

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

avec

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

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

Ce : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),

b : constante d'équilibre (L/mg).

III.4.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [17, 18] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

avec

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

Ce : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L),

K_f : capacité d'adsorption (L. g^{-1}),

n : intensité d'adsorption.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III.4.3 Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [19, 20, 21].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [19] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \qquad (3)$$

où

q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g),

C_e: concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

R_g: constante universelle des gaz parfaits (J. mol^{-1}. K^{-1}),

T : température absolue (K),

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol^{-1}. g. mg^{-1}),

K_T : constante d'équilibre (L. mg^{-1}).

III.5 CINETIQUE D'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption se produit principalement en quatre étapes [22] :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [23, 24, 25, 26], nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides [27, 28, 29].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III.5. 1 Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

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

k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1})

Après intégration de l'Eq. 4 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (5)$$

III.5.2 Modèle du pseudo-second ordre : modèle de Ho et Mckay

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

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

k_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn)

Après intégration de l'Eq. 6 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

III.6 ASPECT ENERGETIQUE DE L'ADSORPTION

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation [30] :

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (8)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

La relation thermodynamique (Eq. 8) associé à la relation de Vant'Hoff (ΔG° = - RT ln K_d) nous permet d'aboutir à l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R_g} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R_g} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

K_d : constante de distribution de sorption,

R_g : constante des gaz parfaits (8.314 J. $mole^{-1}$. K^{-1}),

T : température (K).

III.7 FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR DES BIOSORBANTS

Les facteurs intervenant dans l'adsorption des métaux lourds sur des biosorbants sont très nombreux. Dans le cas d'une adsorption en batch, on peut citer : pH, température, temps de contact, rapport solide/liquide, degré d'agitation, force ionique et les paramètres liés à l'état de l'adsorbant et du métal. On s'intéressera, dans ce qui suit, aux paramètres les plus étudiés, à savoir : pH initial, température, temps de contact, rapport solide/liquide et concentration initiale en métal.

III.7.1 pH initial

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus de biosorption des métaux lourds en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption.

L'étude de l'influence de ce paramètre sur la biosorption des métaux lourds sur des biosorbants [31, 32, 33, 34] et en particulier sur du grignon d'olive [28, 35, 36, 37, 38] a fait

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

l'objet de plusieurs études. Toutes ces études ont mis en évidence qu'une variation du pH du milieu affecte en général de façon significative l'adsorption des cations métalliques.

Elouear et *al.* [31] ont étudié l'adsorption du nickel et du cadmium sur des cendres de grignon d'olive. Les auteurs ont montré qu'une augmentation du pH de 2 à 6 augmente la quantité adsorbée de 0.1 à 7.0 mg/g pour le cadmium et de 1 à 8 mg/g pour le nickel. Les auteurs [39] ont montré que pour l'adsorption en batch des ions Ni^{2+}, Pb^{2+}, et Cu^{2+} sur du grignon d'olive, le rendement d'adsorption est pratiquement nul à de faibles pH (1.5 – 2.5), il est, par contre, supérieur à 85 % dans l'intervalle de pH allant de 4 à 7.

Ajmal et al. [40] ont étudié l'adsorption du cuivre par les sciures de manga dans des solutions ajustées à des pH variant entre 1 et 6. Les auteurs ont observé une augmentation de 60 % du rendement après 90 minutes de temps de contact.

Dans ce domaine de pH, la capacité d'adsorption de cet ion sur des plantes (Scolymus hispanicus) a augmenté de 7.78 à 34.30 mg/g [41]. La même tendance a été observée pour l'étude de sorption de Cu^{2+} et Cr^{3+} sur une biomasse, quand le pH varie de 2 à 5 [42], la capacité d'adsorption de Cu^{2+} a varié de 0.2 à 35 mg/g et celle de Cr^{3+} de 0.05 à 20 mg/g.

Malkoc et *al.* [43] ont observé, par contre, un effet négatif du pH sur la rétention de Cr^{6+} sur la pulpe du grignon d'olive pour des valeurs variant de 2 à 5 dans les conditions suivantes : T = 298 K, [Mé] = 100 mg/L et t_c = 180 mn. Dans ce domaine, la capacité de sorption de l'ion a diminué de 8.4 mg/g à 2.7 mg/g. Elle diminue de 60 mg/g à 20 mg/g quand le pH augmente de 2 à 6 pour l'adsorption de cet ion sur un biopolymère d'hydrate de carbone [44]. La même observation a été obtenue par Ertugay et *al.* [45] en utilisant les champignons comme biosorbant, le rendement d'adsorption est estimé à 92 % à pH 1 et 25 % à pH 7.

III.7.2 Température

La température est aussi une variable majeure dans les processus d'adsorption. L'étude de ce paramètre, en gardant les autres constants, permet d'identifier la nature du mécanisme de l'adsorption. Le taux de métal adsorbé est contrôlé par la nature exothermique ou endothermique de la réaction. Si le processus est exothermique, une augmentation de la température entraînera une diminution du rendement d'adsorption. S'il est par contre endothermique, le rendement sera favorisé par une hausse de la température. Les grandeurs thermodynamiques ΔG°, ΔS° et ΔH° de l'adsorption de l'ion sur les différents adsorbants ont été déterminées pour les températures étudiés.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

L'étude en batch de l'adsorption des ions de Fe^{3+} sur du grignon d'olive a été étudiée pour trois températures dans les conditions suivantes : [Fe^{3+}] = 100 ppm, pH = 4.5, le temps de contact = 24 h et un rapport solide/liquide =1.5 g/L [46]. Les auteurs ont observé que la capacité d'adsorption à l'équilibre diminue de 28 à 19 mg/g quand la température passe de 28 à 45 °C.

L'effet négatif de la température sur la biosorption du chrome sur des algues rouges a été observé par Sari et ***al.*** [47]. Le rendement d'adsorption a diminué de 90 à 78 % quand la température a augmenté de 20 à 50 °C. Les travaux effectués par Iftikhar et al [42] sur la biosorption des ions de Cu (II) et Cr (III) ([Mé] = 100 mg/L, pH = 5, t_c = 320 mn, rapport solide/liquide = 1g/L) sur une biomasse de roses ont montré également une diminution de la capacité d'adsorption de ces ions avec la hausse de la température.

Par contre, dans le cas d'une biosorption endothermique, l'élévation de la température favorise et augmente le rendement d'adsorption, ce phénomène est confirmé par plusieurs études. Parmi ces études celle effectuée sur l'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} par le grignon d'olive [48], une variation de température de 20 à 35 °C a pour effet une augmentation du rendement d'adsorption, il passe de 80 à 92.86 % pour le plomb et de 35 à 51.40 % pour le cadmium.

On retrouve aussi l'étude portée sur la biosorption du chrome par la pulpe du grignon d'olive réalisée par Malkoc et al. [43]. Pour une concentration du chrome de 100 mg/L et quand la température passe de 25 à 60 °C, la capacité d'adsorption augmente de 10.34 à 12.92 mg/g.

III.7.3 Temps de contact

La durée du contact entre le métal et le biosorbant détermine le taux d'élément adsorbé. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le métal et la surface de l'adsorbant. Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [41, 45, 48, 49, 50, 51]. En général, la vitesse de sorption est rapide au début du processus et devient ensuite beaucoup plus lente. Le temps d'équilibre varie d'un système à un autre et dépend de la nature du biosorbant, du métal et des conditions du milieu [44, 47, 52, 53].

L'effet du temps de contact sur la biosorption des ions du $Pb^{2+,}$ Cu^{2+} et Cr^{3+} sur des microorganismes a été étudié par Bueno et al. [54]. La rétention maximale des trois espèces est obtenue au bout de 60 minutes ou les rendements d'adsorption étaient de 95, 52 et 70 %

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

respectivement pour Pb (II), Cu (II) et Cr (III), après ce temps de contact un équilibre est atteint.

Pour une concentration constante et une masse constante de l'adsorbant, la rétention des ions de Cu (II), Ni (II) et Cr (VI) augmente avec l'augmentation du temps de contact [52]. Au début du processus, les taux d'adsorption augmentent rapidement jusqu'à atteindre des valeurs limites au bout de 2 heures.

III.7.4 Concentration initiale en métal

La concentration initiale de l'ion métallique est l'un des paramètres qui conditionne la capacité d'un métal à se fixer. L'influence de ce facteur sur la biosorption des métaux a été aussi largement étudiée [35, 43, 45, 55]. Toutes ces études s'accordent pour dire qu'une augmentation de la concentration initiale en métal diminue le rendement d'adsorption.

L'adsorption du nickel sur les feuilles des arbres de Azadirachta indica [55] a montré que le rendement d'adsorption diminue de 98 à 75 % quand la concentration de l'ion du Ni^{2+} augmente de 10 à 50 mg/L. Une diminution du rendement d'environ 50% est estimée quand la concentration en solution du métal passe de 50 à 125 mg/L pour l'adsorption du chrome par un adsorbant naturel [45].

III.7.5 Rapport solide/liquide

La masse de l'adsorbant est aussi une variable principale dans le processus de biosorption. La capacité d'adsorption est d'autant plus élevée que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante [28, 45, 49, 51]. Cela peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites de fixation avec la quantité d'adsorbant dans la solution.

Pour l'adsorption du nickel sur la sciure de chêne [52], Argun et ***al.*** ont observé une augmentation de 165% du rendement quand le rapport solide/liquide passe de 5 à 30 g/L. Cette augmentation est environ de 123% quand la masse de l'adsorbant dans la solution varie de 0.1 à 1 g pour l'adsorption du plomb sur l'écorce d'un biosorbant [51].

Witek-Krowiak et al. [56] ont étudié l'adsorption du cuivre sur la coquille d'arachide, le rendement d'adsorption de l'ion métallique a varié de 10 à 78 % quand le rapport passe de 1 à 19 g/L.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Introduction

L'industrie oléicole est une activité importante, concentrée principalement dans les pays du pourtour méditerranéen. L'opération d'extraction de l'huile engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits et de résidus (grignons et margines). La valorisation de ces sous produits s'avère nécessaire pour contribuer à la rentabilité du secteur oléicole et pour réduire leurs effets néfastes sur l'environnement.

IV.1 PRODUCTION OLEICOLE

L'olivier est classé dans la famille des oléacées. Le genre est appelé Olea et comporte un grand nombre d'espèces différentes réparties à la surface du globe. L'espèce qui est cultivée dans le monde méditerranéen est l'Olea europaea dans laquelle on rencontre l'oléastre ou l'olivier sauvage, et l'olivier cultivé (Olea europaea sativa) [57]. C'est un arbre auquel convient parfaitement le climat méditerranéen : hivers doux, automnes ou printemps pluvieux, étés chauds et secs, grande luminosité. Il lui faut une température annuelle moyenne comprise entre 16 et 22 °C.

D'après le conseil international (COI), sur 750 millions d'oliviers plantés de par le monde, plus de 700 millions sont répartis autour du bassin méditerranéen. L'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Turquie sont les principaux pays producteurs d'olive. L'Algérie compte environ 20 millions d'oliviers répartis sur une superficie de l'ordre de 200.000 hectares [58].

IV.2 LE FRUIT : L'OLIVE

IV.2.1 Définition

L'olive est une drupe ovoïde, c'est-à-dire un fruit à noyau, souvent effilée à l'une des extrémités (Fig. 3). Les trois principales variétés d'olive de l'oliveraie algérienne sont [59] :

- Chemlal : localisée principalement en régions montagneuses de Kabylie, elle représente en moyenne 50 % des oliviers cultivés en Algérie. Son rendement en huile est en moyenne de 17%.
- Sigoise : environ 20 % de l'oliveraie, variété localisée surtout dans la plaine de Sig à l'ouest du pays. Elle est utilisée généralement comme olive de table. Ses rendements en huile et en fruits sont respectivement de 20 % et 30 kg/arbre.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- Azeradj : fruit assez volumineux (3 à 5 g), représente environ 5 % de l'oliveraie. Il est utilisé surtout comme olive de table. Son rendement en huile est de 15% environ.

IV.2.2 Composition physique et chimique

L'olive est composée principalement de deux parties : le péricarpe et la graine (Fig.3).

Le péricarpe renferme trois parties :

- épicarpe (péricarpe), ou peau, de nature membranaire, qui représente de 1.5 à 3.5% du poids de l'olive.
- mésocarpe (ou pulpe) constitué par un tissu riche en huile et en eau métabolique. Il représente 65 à 83 % du poids de l'olive.
- endocarpe (ou noyau) qui est un corps ligneux dur (13 à 30% en poids). L'endocarpe renferme généralement une graine et rarement deux.

La graine ne présente pas moins de 3 % du poids de la drupe, elle comprend :

- l'enveloppe externe, constituée par deux téguments
- l'amande, dont les cotylédons faits d'albumen oléagineux, renferme l'embryon

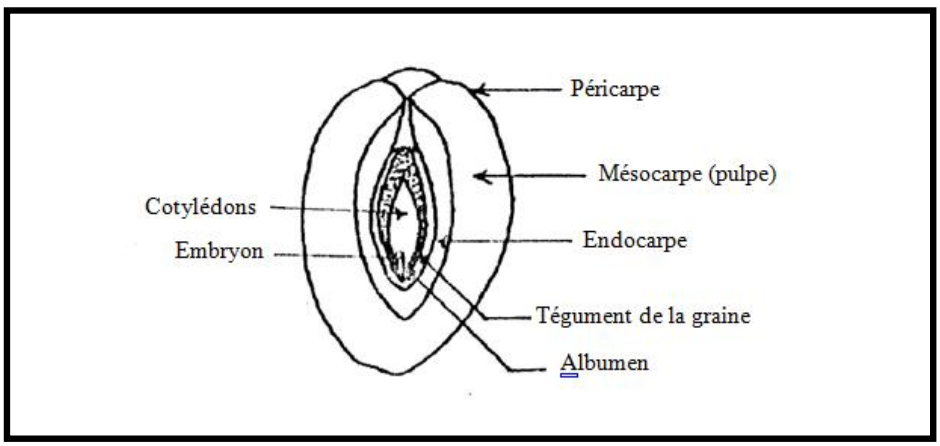


Figure 3 : Composition physique de l'olive [60]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Une olive mûre est essentiellement composée d'eau (40 à 50 %) dite « eau de végétation ». L'olive contient également des sucres, des acides, des protéines, de la chlorophylle, des sels minéraux et des vitamines.

Sa composition chimique moyenne en pourcentage de la matière sèche est indiquée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition chimique de l'olive mûre en pourcentage de la matière sèche [60]

Partie	Cendres totales	Matières azotées	Matières grasses	Cellulose brute	Extractifs non azotés
Epicarpe	1.6	9.8	3.4	2.4	82.8
Mésocarpe	2 .3	9.6	51.8	12	24.3
Endocarpe	1.2	1.3	0.8	74.1	22.6

IV.3 MISE EN ŒUVRE DES OLIVES

Les premières méthodes utilisées pour la fabrication de l'huile d'olive font appel à son extraction par l'eau bouillante. Actuellement, trois principaux systèmes d'extraction sont utilisés, à savoir les systèmes de la pression, de la centrifugation et de percolation (ou filtration sélective).

Quel que soit le procédé d'extraction utilisé, le système de production de l'huile d'olive comprend cinq opérations qui sont : l'effeuillage, le lavage, le broyage des olives, le malaxage de la pate, et enfin l'extraction (Fig. 4).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

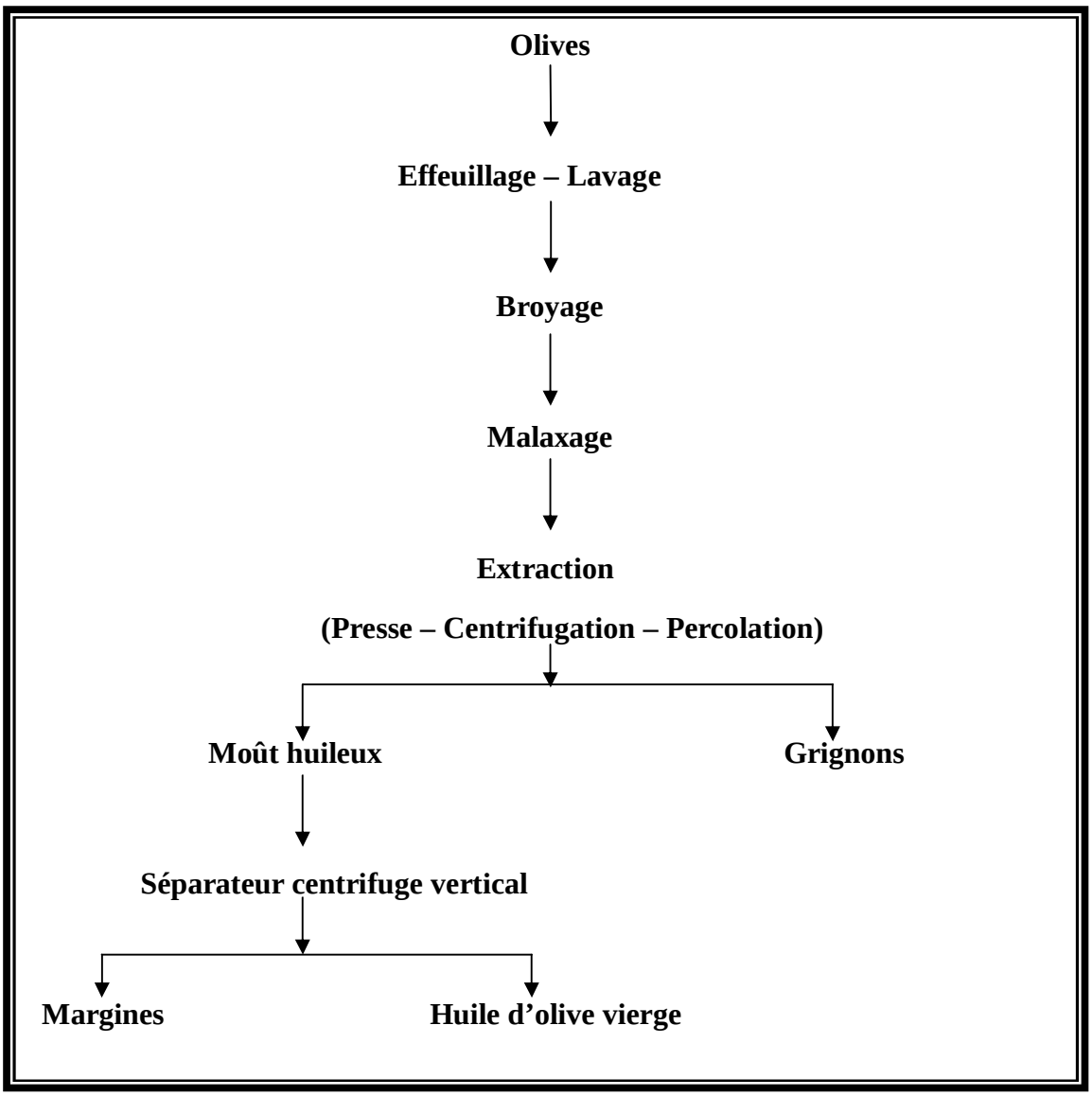


Figure 4 : Diagramme de mise en œuvre des olives

IV.4 SOUS PRODUITS DE L'OLEICULTURE

Les deux procédés d'extraction de l'huile les plus utilisés actuellement sont l'extraction par le système de la presse traditionnelle ou la super-presse et le système continu. Ces deux techniques engendrent des résidus de nature différente, l'un solide (le grignon d'olive) et l'autre liquide (eaux de végétation) appelé communément margines.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

IV.4.1 Grignons d'olives

1°/ Grignons bruts

Les grignons bruts sont constitués de fragments de peau, pulpe, noyaux et de graines des olives. Ils peuvent présenter 25 à 50 % du poids des olives traitées. Leur taux dépend de la nature des olives et du processus d'obtention de l'huile. En se basant sur un taux moyen de 35%, la production mondiale est estimée à environ 3 millions de tonnes [61, 62].

Les grignons bruts obtenus par pression contiennent 4 à 6 % d'huile quand ils ont été bien épuisés (double pression, super pression) et 7 à 12 % (pression classique) avec une humidité de 25 % [62, 63, 64], le système de centrifugation, par contre laisse un grignon gras plus humide (40 à 50 %) et moins riche en huile (2 à 4 %) [62, 65, 66]. Contrairement aux margines, la teneur des grignons bruts en polyphénols est relativement faible [61, 67].

2°/ Grignons épuisés

Le grignon épuisé diffère essentiellement par une plus faible teneur en huile du fait qu'il est obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant qui est généralement de l'hexane. Pour faciliter la pénétration du solvant, les grignons gras sont soumis avant extraction à un séchage qui réduit leur teneur en eau à moins de 10% [62, 68].

La composition moyenne des grignons épuisés est la suivante: humidité 15% ; matières grasses 2% et fraction solide 83% [62].

IV.4.2 Margines

Les eaux de végétation proviennent du fruit et de l'eau utilisée pour la trituration. Le volume des margines produit par le système de pression traditionnel s'élève de 0.5 à 0.8 m^3/tonne d'olives traitées [69] et 1 m^3/tonne en moyenne pour les systèmes de la centrifugation [70]. La production mondiale serait de 8.4 millions de mètres cubes environ [61].

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre et d'un aspect trouble, dû à la présence des matières en suspension [71]. Elles ont une forte odeur d'olive qui peut être gênante en cas du phénomène de fermentation anaérobie. La toxicité de cet effluent est essentiellement due à sa haute teneur en composés phénoliques, qui vont des monoaromatiques jusqu'aux polyphénols de hauts poids moléculaires [72].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

IV.5 VALORISATION DES SOUS PRODUITS DE L'INDUSTRIE OLEICOLE

Les sous produits oléicoles (grignons d'olive, margines, feuilles et bois de taille) sont rejetés en grandes quantités. Certains, comme les grignons et les margines, sont nuisibles et nocifs pour l'environnement. De nombreux travaux de recherche ont été faits dans le but de les valoriser à l'échelle industrielle afin de limiter leur impact environnemental [61, 73] (Fig. 5).

IV.5.1 Valorisation des grignons d'olives

Utilisation de grignon d'olive comme biosorbant pour l'élimination de différents métaux lourd [31, 36, 74].

La production du charbon actif à partir des grignons d'olive a fait l'objet de plusieurs travaux [75, 76, 77]. Ce charbon a été utilisé pour l'adsorption de nombreuses matières organiques [78, 79] et minérales [80, 81].

L'extraction de l'huile de grignon d'olive permet de donner une certaine valeur ajoutée à la production de l'huile d'olive. Cette huile est de qualité médiocre, elle peut être destinée soit à des usages techniques, soit, après raffinage, à la consommation humaine ou animale.

Comme le grignon d'olive possède un pouvoir calorifique élevé (3000 kcal/kg) [61, 64], son utilisation comme combustible est l'application la plus courante dans la plupart des pays à vocation oléicole. Les grignons d'olive sont aussi utilisés pour l'alimentation de bétail et comme fertilisant [61].

Aux USA les grignons d'olive sont utilisés pour le nettoyage de certaines surfaces métalliques par sablage [59].

IV.5.2 Valorisation des margines

Les margines, par leur forte concentration en charge polluante, leur grande toxicité et leur mauvaise biodégradabilité présentent des effets néfastes sur l'écologie. Leurs valorisation semble la meilleure solution pour réduire ces effets.

Pendant les dix dernières années, l'utilisation des margines dans les domaines de la biotechnologie, de la chimie, de l'agriculture était le sujet de plusieurs travaux. Ces recherches visent à débarrasser l'environnement d'un produit très polluant [61, 73].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

A cause de leurs teneurs élevées en minéraux, les margines peuvent être utilisées comme fertilisant : production de compost par vaporisation naturelle des margines accompagnée de biodégradation. Les résidus liquides peuvent être également utilisés comme engrais à condition de les neutraliser en y ajoutant de la chaux pulvérulente.

Production de l'énergie sous forme de biogaz (65 à 70 % de méthane) par digestion anaérobie des substances organiques des margines [82].

Bioprocessus de certains composés des margines pour obtenir des protéines d'organismes unicellulaires par l'aide des champignons et des levures, ces protéines peuvent être utilisés en alimentation animale (vitamines) [82].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

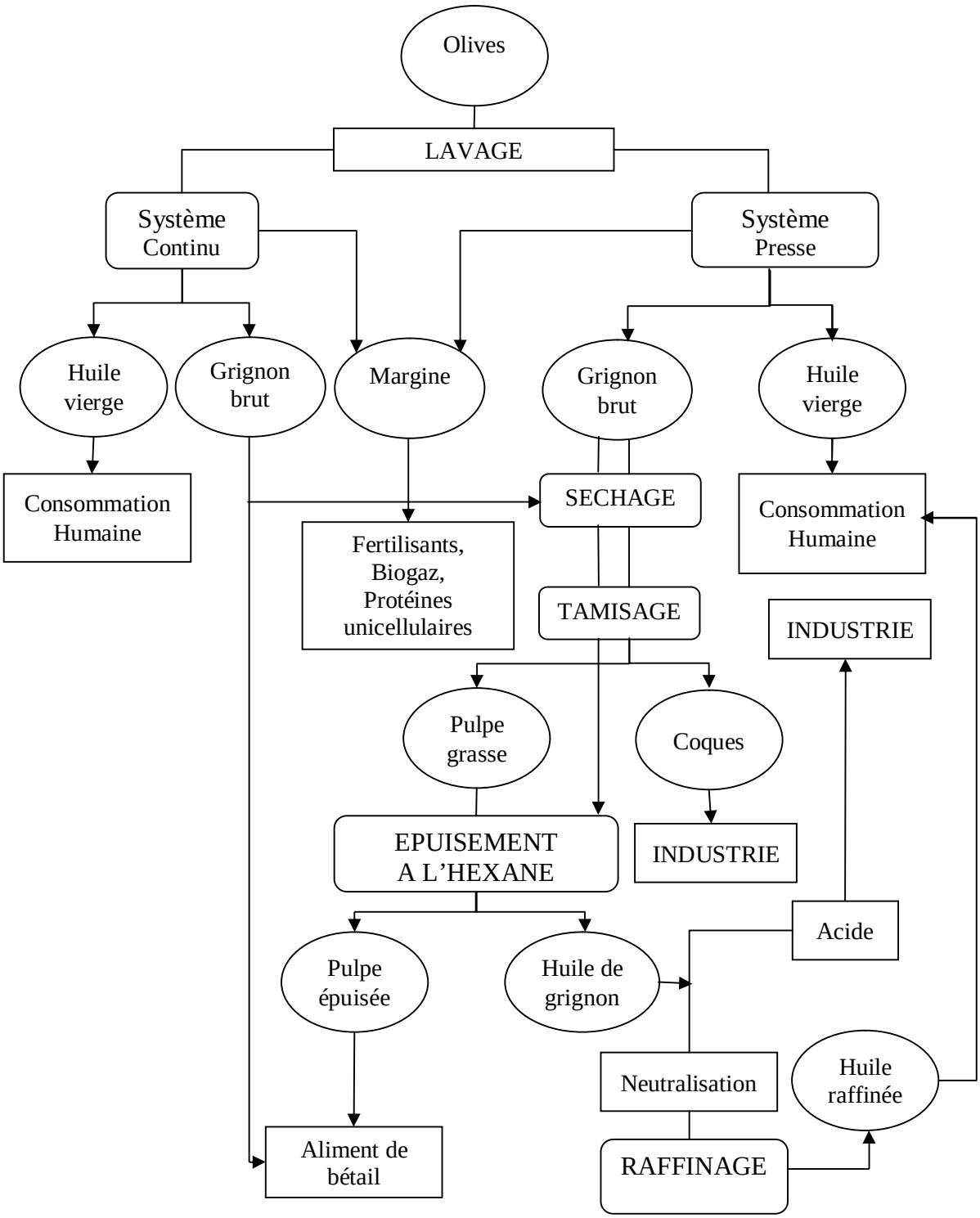


Figure 5 : Valorisation des sous produits oléicoles [64]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Deuxième partie
MATERIELS ET METHODES

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

V.1 MATERIEL VEGETAL

V.1.1 Provenance

Le grignon d'olive que nous avons utilisé dans ce travail provient d'une huilerie moderne à chaine continue fonctionnant à trois phases, localisée à Ighzer Amokrane dans la wilaya de Bejaïa. Les olives dont le grignon est issu sont de la variété Chemlal.

V.2.2 Caractérisation du grignon d'olive

Avant la réalisation des expériences d'adsorption, nous avons procédé à la détermination de quelques paramètres caractéristiques de l'échantillon. Les paramètres examinés sont : teneur en huile, granulométrie, humidité initiale et visualisation à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) de la morphologie du grignon d'olive.

1°/ Granulométrie

L'analyse granulométrique de notre échantillon est déterminée par passage d'une prise d'essai de 100 g de grignon séché à travers une série de tamis dont les diamètres des mailles sont de 1 ; 0.8 ; 0.63, 0.5, 0.2 et 0.125 mm. Le tamisage est réalisé suivant l'ordre décroissant et suivi de la pesée de la fraction recueillie sur une balance de précision (±0,01g) (OHAUS, New Jersey (USA)).

Le diamètre moyen des particules est défini par la relation :

$$d_m = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{m_i}{\Phi_i}} \qquad (10)$$

avec

m_i : fraction massique de produit recueilli (g),

Φ_i: diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm).

n : nombre de fractions

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2°/ Teneur en eau initiale de l'échantillon

La teneur en eau de l'échantillon est déterminée suivant la norme AFNOR NF V 03-921 [83]. Une prise d'essai de 10 g de grignon est séchée dans une étuve portée à la température de 103±1°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. On pèse ensuite le grignon séché.

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

$$H\,(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \qquad (11)$$

avec

m_0 : masse du grignon avant séchage (g)

m_1 : masse du grignon après séchage (g)

3°/ Teneur en huile

La teneur en huile du grignon est déterminée selon la norme française homologuée NF V 03-924 [84]. L'extraction épuisante est réalisée dans un appareil du type Soxhlet en utilisant l'hexane comme solvant. L'appareillage comprend : un ballon de 250 ml, une cartouche d'extraction, un extracteur, un réfrigérant et un bain de sable.

La cartouche contenant 30 g d'échantillon est placée dans l'extracteur. Ce dernier est relié à un ballon de 250 ml contenant une certaine quantité de solvant. L'ensemble est chauffé dans un bain de sable porté à une température proche de celle du solvant d'extraction. Le solvant se vaporise puis se condense dans le réfrigérant. Il remplira ensuite l'extracteur jusqu'à un certain niveau puis s'écoule dans le ballon par siphonage. Le processus d'extraction de l'huile a eu lieu durant cette étape. Au fur et à mesure que le processus d'extraction progresse (plusieurs siphonages) la solution contenue dans le ballon s'enrichit en huile.

La séparation de l'huile du solvant est réalisée par distillation au moyen d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces de solvant sont éliminées en plaçant le ballon contenant l'huile extraite dans une étuve portée à la température de 103±1°C. Le ballon contenant l'extrait est ensuite pesé.

La teneur en huile du grignon (ρ), exprimée par rapport à la matière sèche, est calculée selon l'équation :

$$\rho(\%) = \frac{m_h}{m_g} \cdot 100 \qquad (12)$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

avec

m_h : masse de l'huile extraite (g),

m_g : masse de la matière sèche (g).

4°/ Morphologie du grignon d'olive

Les morphologies des échantillons de noyaux et de pulpe d'olives ont été observées avec un microscope électronique à balayage de type ESEM XL 30 marque Philips (Germany), équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) au niveau du laboratoire de l'université de Tizi-Ouzou.

V.2 PREPARATION DES BIOSORBANTS

Les noyaux et la pulpe d'olives sont les deux biosorbants utilisés dans cette étude. Le flowsheet de la préparation de ces deux biosorbants, donné par la Fig. 6, comprend les étapes suivantes : Séparation pulpe-fragments de noyaux, lavage, séchage, broyage et tamisage.

1°/ Séparation pulpe-fragments de noyaux

L'échantillon de grignon est d'abord séché dans une étuve portée à une température de 103 °C durant 24^h. La séparation pulpe- fragments de noyaux est ensuite effectuée par tamisage à l'aide de tamis de différentes mailles.

2°/ Lavage

Cette opération consiste à débarrasser les deux échantillons de toutes les impuretés et substances solubles qu'ils contiennent (polyphénols, pigments,…). Le lavage est réalisé d'abord avec de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore. Les échantillons sont ensuite rincer avec l'eau distillée froide (2 à 3 fois).

3°/ Séchage

A la fin du lavage les échantillons sont égouttés puis séchés dans une étuve à la température de 103 °C pendant 24 heures.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

4°/ Broyage – Tamisage

Pour éviter toute contamination métallique de nos échantillons, le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à meules pour les fragments de noyaux et d'un mortier en céramique pour la pulpe. Après tamisage, la fraction de particules de noyaux comprise entre 0.125 et 0.2 mm, représentant 65 % de l'échantillon, a été utilisée comme adsorbant pour l'adsorption des ions nickel. Pour la pulpe, l'échantillon obtenu après broyage était homogène de diamètre moyen de 0.241 mm (80 %). Il a été, par conséquent, utilisé en l'état pour les tests d'adsorption du métal.

Les échantillons préparés sont ensuite placés dans des boites hermétiques.

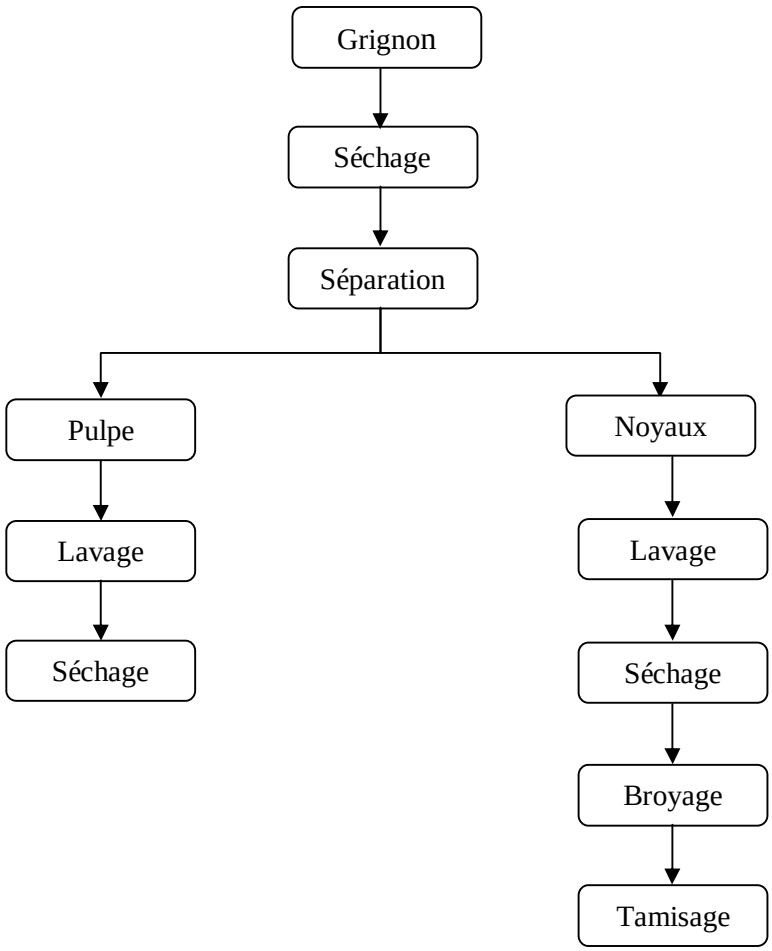
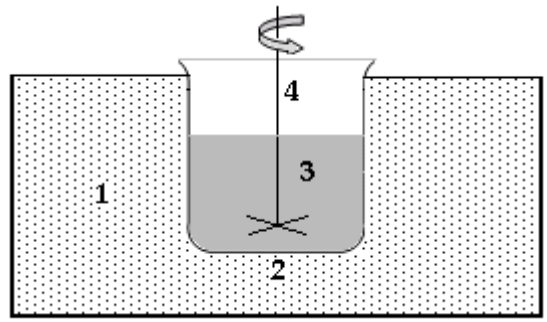


Figure 6 : Flowsheet de la préparation des biosorbants utilisés

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

V.3 EXPERIENCES D'ADSORPTION

Les expériences d'adsorption sont effectuées en mode batch dans un réacteur cylindrique de 250 ml (Φ_r = 90 mm, h = 90 mm) muni d'un agitateur mécanique [85]. La tige d'agitation en inox est équipée de quatre palettes inclinées d'un angle de 45° (Fig. 7).



1 : Bain thermostaté
2 : Réacteur
3 : Adsorbant + solution métallique
4 : Agitateur mécanique

Figure 7 : Schéma du dispositif des expériences d'adsorption des ions nickel

Ces expériences sont réalisées de la façon suivante :

Le réacteur contenant la prise d'essai d'adsorbant et le becher contenant la solution de nickel, de concentration et de pH connus, sont placés dans un bain thermostaté réglé à la température désirée. Une fois l'équilibre thermique est atteint, on verse rapidement la solution de métal dans le réacteur tout en déclenchant le chronomètre. .

La séparation de la phase liquide (adsorbat) de la phase solide (adsorbant) a été réalisée au moyen d'une filtration sous vide en utilisant du papier filtre n°3. Le nickel restant contenu dans le filtrat est ensuite dosé à l'aide de la méthode utilisant le réactif dimethylglyoxime (DMG) (*cf.* V. 4).

Les paramètres examinés dans cette étude sont : température, temps contact, concentration initiale du métal, masse de l'adsorbant et pH du milieu. Le volume de la solution de métal soumis à l'adsorption est toujours de 50 ml. La vitesse d'agitation (150 tr/mn) est maintenu constante pour toutes les expériences d'adsorption.

Le pH initial des solutions métalliques est ajusté en utilisant l'acide nitrique (HNO_3) de concentration 1 M, le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA pH 211.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

L'évaluation de l'efficacité de sorption est réalisée soit par détermination du rendement d'adsorption du Ni^{2+}, noté R (%); ou encore par calcul de la capacité de sorption, noté q exprimé en mg de Ni^{2+} par g d'adsorbant.

Le rendement d'adsorption R (%) est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$R\,(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right) \cdot 100 \qquad (13)$$

q est évaluée à l'aide de la formule suivante :

$$q = \left(\frac{C_0 - C_e}{m}\right) \cdot V \qquad (14)$$

ou :

C_0 : concentration initiale en ion Ni^{2+} (mg/ L),

C_e : concentration résiduelle en ion Ni^{2+} (mg/ L),

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

V : volume de la solution métallique (L).

Chaque résultat du rendement d'adsorption présenté est une moyenne arithmétique de 05 déterminations pour l'étude statistique et 03 pour les études cinétiques, thermodynamiques et des isothermes d'adsorption.

V.4 ANALYSES DES SOLUTIONS METALLIQUES

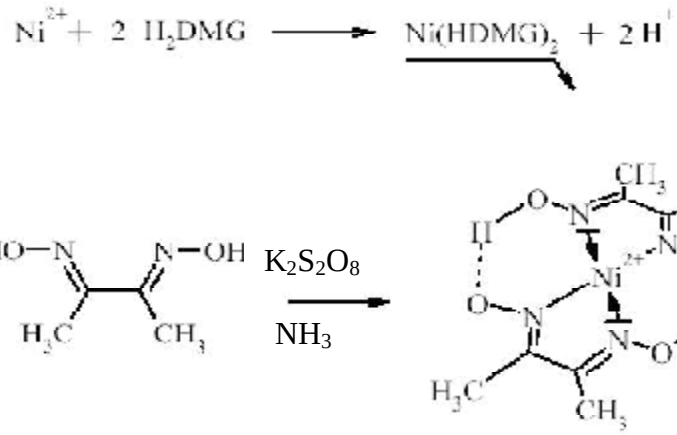
Les solutions métalliques de nickel sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1601PC (Japon). Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

1°/ Méthode de dosage du nickel

Il existe plusieurs méthodes spectrophotométriques pour le dosage du nickel. Parmi ces méthodes, on peut citer, la méthode de 1-(2 pyridylaso)-2 naphtol, la méthode de pyridine-2-aldehyde-2-quinolyl hydrazoze et la méthode de diméthylglyoxime. Cette dernière plus sélective est la plus utilisée.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode qui emploie le diméthyleglyoxime (DMG). En présence d'un oxydant fort comme le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$), le réactif forme avec le nickel en milieu alcalin un complexe rouge – brin très stable. La réaction de formation du complexe s'écrit :

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



2°/ Procédure de dosage

a) Réactifs utilisés

- Diméthylglyoxime (DMG) 1% dissout dans l'éthanol
- Persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) à 4%
- Solution d'ammoniaque de concentration 4 M
- Solution standard de nickel ($Ni(NO_3)_2.6H2O$) 1g/l
- Solution fille du nickel 10 mg/l

Le dosage du nickel se fait de la façon suivante : on ajoute à un volume d'une solution de nickel 2 ml de $K_2S_2O_8$ à 4% puis on laisse réagir pendant 10 mn. On ajoute ensuite 5 ml d'ammoniaque de concentration 4 M et 1 ml de DMG 1%, et on complète au volume de 50 ml avec de l'eau distillée. La mesure de l'absorbance de la solution par spectrophotométrie UV–Visible à la longueur d'onde maximale d'absorbance du métal est réalisée 30 mn après la dernière opération.

b) Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorbance (λ_{max})

La longueur d'onde maximale d'absorbance du métal est obtenue en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour une solution de concentration 0.8 mg/l.

Les résultats obtenus sont représentés par la Fig. 8, les résultats représentent une moyenne de 03 déterminations.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

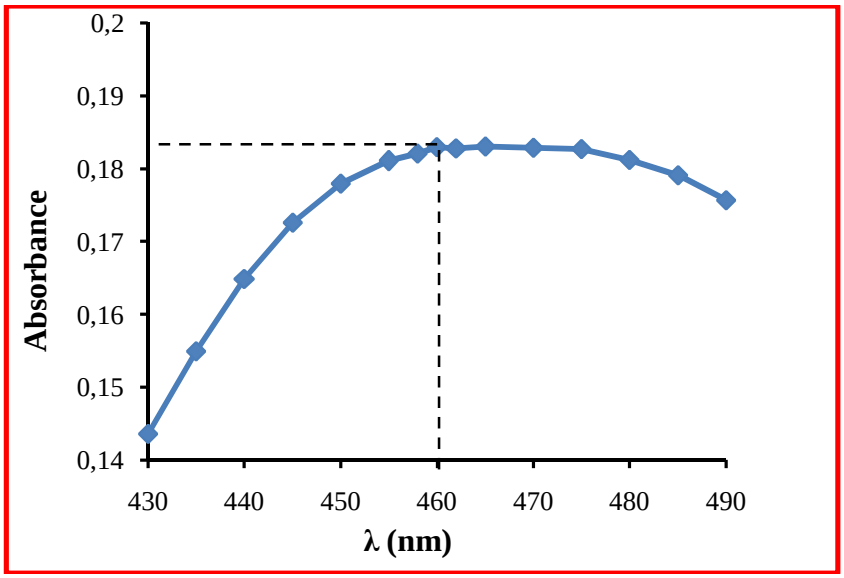


Figure 8 : Courbe donnant l'absorbance des ions Ni^{2+} en fonction de la longueur d'onde

3°/ Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier la concentration du métal de 0 à 2 ml/g. Les mesures d'absorbance des solutions colorées par spectrophotométrie sont effectuées à λ_{max} (460 nm) pour un parcours optique de 1 cm d'épaisseur. Les résultats obtenus, représentent une moyenne de 05 déterminations, sont présentés par la Fig. 9.

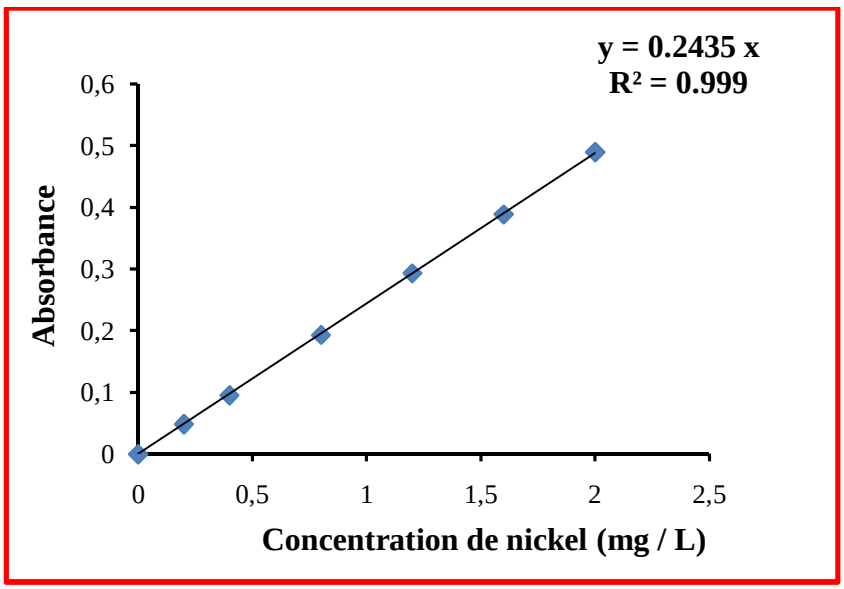
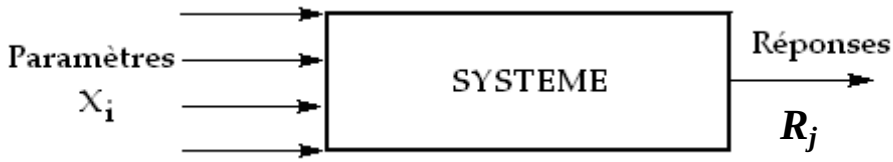


Figure 9 : Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration du nickel à la longueur d'onde 460 nm

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Introduction

L'étude d'un phénomène peut être schématisée par une grandeur d'intérêt, notée R, que nous appellerons par la suite réponse qui dépend de plusieurs paramètres (ou variables indépendantes) X_i (X_1, X_2,….., Xn) comme la température, la pression, la concentration, etc. Cette dépendance s'exprime mathématiquement par l'équation $R = f(X_1, X_2, \ldots, X_n)$.



Pour étudier l'influence de ces paramètres sur la réponse R, deux méthodes peuvent être utilisées :

- Méthode classique : elle consiste à fixer les niveaux de toutes les variables (X_i) sauf une (exemple : X_1) à laquelle on donne plusieurs valeurs successivement. La mesure de la réponse donne une courbe $R = f(X_1)$. On recommence cette mesure pour chacun des facteurs. Pour 3 facteurs, par exemple, le nombre d'expériences à réaliser est égal à 27. Ainsi, par exemple, si nous avons 3 variables et si l'on décide de donner 5 valeurs expérimentales à chacune d'elles, nous sommes conduits à réaliser $5^3 = 625$ expériences. Ce nombre est très important, il dépasse les limites de faisabilité tant en temps qu'en coût.

- Méthode des plans d'expériences : l'objectif des plans d'expériences est de gagner du temps en réalisant un nombre d'essais limité. Pour diminuer le nombre d'expériences, il faut faire varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience [85, 86, 87, 88]. Ceci permettra d'étudier un grand nombre de facteurs, de détecter les interactions entre facteurs, et de trouver les facteurs influents.

La méthode statistique d'optimisation des conditions de l'adsorption du métal sur les biosorbants développée dans le cadre de cette étude est basée sur la méthodologie des plans d'expériences. Elle comprend deux étapes : sélectionner d'abord les variables (ou facteurs) qui ont un effet significatif sur le processus d'adsorption du métal sur les biosorbants (criblage), appliquer ensuite un plan d'optimisation des conditions d'adsorption du métal.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Dans ce travail, nous avons utilisé le plan de criblage de Plackett et Burman pour déterminer les facteurs influents et le plan de Box Behnken pour optimiser les conditions de l'adsorption.

VI.1 Recherche des facteurs influents

Les plans de criblage permettent de rechercher parmi un ensemble de variables indépendantes d'entrée potentiellement influentes, celles qui le sont effectivement dans un domaine expérimental donné. L'étude permet de déterminer le « poids » de chaque facteur sur la réponse, pour ensuite les classer par ordre d'importance. Il existe différents plans de criblage adapté à cette problématique, comme les matrices d'expériences de Plackett et Burman, les plans de Koshal, les plans de Rechtschaffner, les Tables de Taguchi…

V.1.1 Matrices de Plackett et Burman

Le plan d'expériences de criblage de Plackett et Burman [89] sont souvent une première étape très efficace pour une étude complète. Les matrices de Plackett et Burman permettent de calculer les effets de k facteurs avec $k \leq N-1$ où N est le nombre d'expériences à réaliser.

Le nombre de niveaux (valeurs prises par un facteur dans les expériences) est généralement fixé à 2 seulement pour chaque facteur :

- Niveau bas d'un facteur : borne inférieure, notée par (–1)
- Niveau haut d'un facteur : borne supérieure, notée par (+1)

L'algorithme de construction d'une matrice d'Hadamard à 03 facteurs (04 expériences à réaliser), par exemple, se fait en suivant les instructions suivantes :

- écrire la ligne suivante : + + + - + - -,
- la permuter 03 fois à droite,
- supprimer les 4 dernières colonnes,
- ajouter une ligne de 03 signes -.

La représentation matricielle est donnée par le Tableau 5.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Tableau 5 : Matrice de Plackett et Burman pour 03 facteurs

Essai	x_1	x_2	x_3	Réponse (R)
1	+	+	+	R_1
2	-	+	+	R_2
3	-	-	+	R_3
4	-	-	-	R_4

Le plan d'expérimentation s'obtient en remplaçant dans la matrice les valeurs -1 et +1 des variables codées par des valeurs réelles des facteurs correspondants.

On note ici x_i la variable codée et X_i la variable réelle, on peut les lier par la relation suivante :

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \qquad (15)$$

Où X_0 est la valeur au centre du domaine d'étude et ΔX la valeur de la moitié de l'intervalle du domaine d'étude, X_0 et ΔX étant exprimé en variable réelle.

Ainsi, chaque ligne du tableau contient les conditions expérimentales d'une expérience à effectuer. Les résultats obtenus (réponses) sont reportés généralement dans la dernière colonne de la matrice.

Le Tableau 6 donne les premières lignes des autres matrices d'Hadamard. L'algorithme de construction de ces matrices s'effectue de la même manière. Après permutation circulaire, il ne faut conserver que les K colonnes de la matrice obtenue. Le nombre d'expériences N qui les compose est un multiple de 4.

Tableau 6 : Premières lignes des matrices d'Hadamard

Nombre de facteurs	Nombre d'expériences	Ligne de départ
k≤3	4	+ + -
4≤k≤7	8	+ + + - + - -
8≤k≤11	12	+ + - + + + - - - + -

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

V.1.2 Analyse statistique

Le modèle mathématique des matrices de Plackett et Burman est un modèle linéaire sans interactions. Il s'écrit :

$$R = \beta_0 + \sum \beta_i x_i \qquad (16)$$

où

R : représente la réponse qui est mesurée au cours de l'expérience,

x_i : niveau de facteur attribué à chaque facteur,

$ß_0$ et $ß_i$ sont les coefficients du modèle, calculés suivant les relations :

$$\beta_0 = \frac{\sum R_i}{N} \qquad (17)$$

$$\beta_i = \frac{\sum R_{i+} - \sum R_{i-}}{N} \qquad (18)$$

où

R_{i+}: représente la réponse du facteur i dans son niveau (+),

R_{i-}: représente la réponse du facteur i dans son niveau (-),

N : nombre d'expériences.

Le test de signification des effets dans notre cas, est effectué au moyen de test t de Student. La valeur t du facteur i est donné par :

$$t_i = \frac{|\beta_i|}{S_e} \qquad (19)$$

où

S_e : erreur standard donné par la relation :

$$S_e^2 = \frac{S^2}{N} \qquad (20)$$

et S^2 par :

$$S^2 = \frac{1}{\nu} \sum e_i^2 \qquad (21)$$

ν: nombre de degrés de liberté (N – p)

p : nombre de facteurs incluant la constante

e_i : résidus, c'est-à-dire la différence entre la valeur du rendement expérimental et celle prédite par le modèle.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Pour réaliser le test, on se réfère à une table de Student en choisissant un risque de première espèce α (le plus souvent 5%) et on lit dans cette table la valeur t (α, ν).

L'effet d'un facteur sur la réponse est obtenu en multipliant son coefficient par 2.

VI.2 Optimisation des conditions de l'adsorption

L'étape de criblage nous permet de repérer les facteurs réellement actifs sur la réponse. L'optimisation de ces facteurs peut ensuite être envisagée. Parmi les plans d'expériences qui permettent de les optimiser dans un domaine d'étude bien déterminé, le plan de Box Behnken à 03 niveaux (niveau bas noté par -1, niveau au centre noté par 0, niveau haut noté par +1) est le plus utilisé (Tableau 7). Ce plan permet en douze expériences auxquels on peut ajouter un ou plusieurs points centraux, par exemple, de quantifier pour trois facteurs les effets linéaires, quadratiques et les interactions entre les facteurs. L'équation du second degré qui décrit le processus d'adsorption s'écrit :

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i} \sum_{j} \beta_{ij} x_i x_j \qquad (22)$$

où

R : rendement prédit (%),

k : nombre de facteurs,

$ß_0$: constante du modèle,

$ß_i$: coefficient linéaire du facteur i,

$ß_{ii}$: coefficient quadratique,

$ß_{ij}$: coefficient de l'interaction,

x_i : variable dans sa forme codée.

La variable expérimentale X_i a été codé comme x_i suivant l'équation 15.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Tableau 7 : Matrice de Box Behnken à trois facteurs

Expérience	**x_1**	**x_2**	**x_3**	**Réponses**
1	-1	-1	0	R_1
2	1	-1	0	R_2
3	-1	1	0	R_3
4	1	1	0	R_4
5	-1	0	-1	R_5
6	1	0	-1	R_6
7	-1	0	1	R_7
8	1	0	1	R_8
9	0	-1	-1	R_9
10	0	1	-1	R_{10}
11	0	-1	1	R_{11}
12	0	1	1	R_{12}
13	0	0	0	R_{13}
14	0	0	0	R_{14}
15	0	0	0	R_{15}

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Troisième partie
RESULTATS ET DISCUSSION

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

VII.1 HUMIDITE INITIALE - TENEUR EN HUILE - DIAMETRE MOYEN

Les principales caractéristiques des échantillons examinés sont :

- échantillon brut : humidité initiale, teneur en huile et diamètre moyen des particules
- Noyaux broyés et pulpe d'olives : diamètre moyen des particules.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Quelques caractéristiques des adsorbants

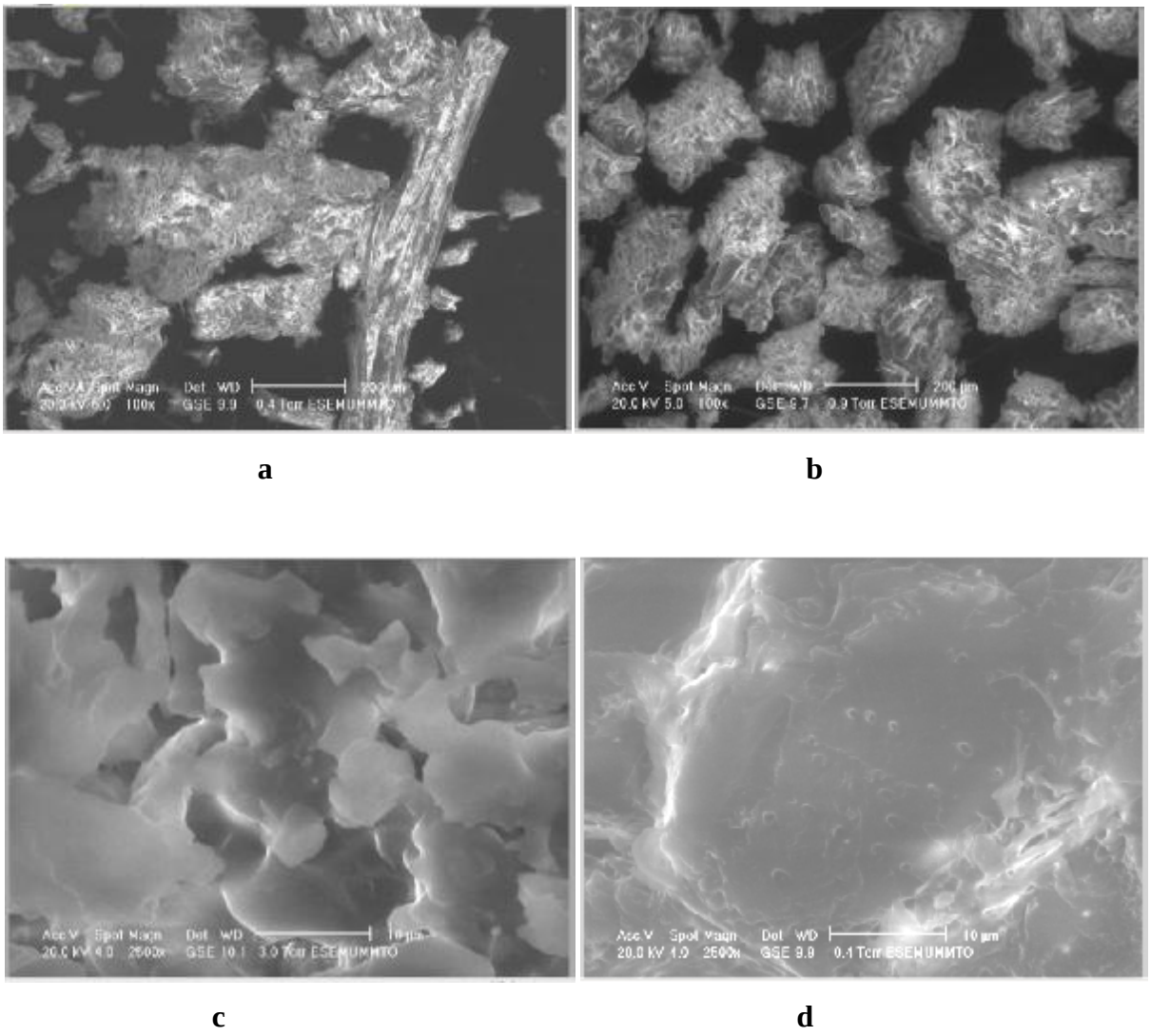
	Diamètre moyen (mm)	**Humidité initiale (%)**	**Teneur en huile (%)**
Grignon brut	1.38	45.6	4.50
Noyaux d'olives	0.162		
Pulpe d'olives	0.241		

Les valeurs de l'humidité initiale et de la teneur en huile sont en bon accord avec les données publiées [66].

VII.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L'analyse par microscopique électronique à balayage a été effectuée afin d'observer la morphologie, la structure et la distribution des grains des deux biosorbants étudiés. Pour chaque échantillon, deux images MEB sont prises à deux agrandissements différents (Fig. 10). Ces figures montrent clairement que les caractéristiques physiques des deux biosorbants sont totalement différentes. Pour la pulpe d'olives, la Fig.10a présente une large distribution de la taille des grains de forme et de tailles différentes. Cette distribution parait par contre plus au moins homogène pour les noyaux d'olives broyés où la taille des grains varie approximativement du simple au double (Fig. 10b). Dans un même grain, on observe une surface lisse et pratiquement uniforme pour les noyaux broyés (Fig. 10d). De minuscules pores très épars sont à peine visibles sur cette surface. La structure de la surface de la pulpe par contre est très hétérogène. Elle se présente sous forme d'un ensemble d'agrégats séparés les uns des autres par des cavités de tailles différentes (Fig. 10c).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



a **b**

c **d**

Figure 10: Analyse par microscopie électronique à balayage des adsorbants

(a et c : pulpe d'olives ; b et d : noyaux broyés d'olives)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Introduction

L'objectif de cette partie consiste à évaluer dans un premier temps, à partir d'une analyse statistique des résultats expérimentaux, les effets de cinq variables indépendantes (pH, température, concentration initiale en métal, masse de l'adsorbant et temps de contact) sur l'adsorption du nickel sur deux types de biosorbants : les noyaux d'olives (NO) et la pulpe d'olives (PO). La deuxième étape consiste ensuite à optimiser les facteurs influençant l'adsorption en appliquant la méthodologie des surfaces de réponses (MSR). Les effets d'interactions entre les variables indépendantes seront également discutés.

Le traitement des résultats expérimentaux permettra également d'élaborer des modèles mathématiques statistiques donnant le rendement d'adsorption dans les conditions opératoires étudiées.

VIII.1 DETERMINATION DES FACTEURS INFLUENTS

Les matrices d'expériences de Plackett et Burman (PB) [89] permettent de mettre en évidence les facteurs influents sur une réponse donnée ainsi que le poids de chaque facteur sur cette réponse. Pour chaque adsorbant, un total de cinq variables ont été sélectionnés pour cette étude. Chaque variable est représentée par deux niveaux, haut et bas désigné respectivement par (+) (ou +1) et (-) (ou -1). Selon la conception de Plackett-Burman et pour chaque biosorbant, huit essais ont été effectués avec comme réponse le rendement d'adsorption du métal.

VIII.1.1 Facteurs étudiés et domaines de variation

Les facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont donnés par le Tableau 9. Notons que, parmi ces facteurs, le pH initial, la concentration initiale en métal et la masse de l'adsorbant sont les paramètres les plus étudiés en raison de leurs influences sur le processus d'adsorption des ions métalliques [38, 42, 43, 53, 54, 55].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Tableau 9 : Plan de PB/ Facteurs étudiés et domaines de variation

Facteurs	Symbole	Niveaux	
		-1	+1
pH du milieu	X_1 = pH	2	5
Température (°C)	X_2 = T	25	45
Concentration initiale en métal (mg/L)	X_3 = [Mé]	10	50
Masse de l'adsorbant (g)	X_4 = m	0.1	1
Temps de contact (mn)	$X_5 = t_c$	10	30

VIII.1.2 RENDEMENTS D'ADSORPTION ET RESULTATS DES ANALYSES STATISTIQUES

1°/ Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux obtenus du rendement d'adsorption par les deux biosorbants sont reportés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur les biosorbants obtenus avec le plan d'expériences de PB

Essai	pH	T	[Mé]	m	t_c	$(R_{exp})_n$ (%)	$(R_{cal})_n$ (%)	$(R_{exp})_p$ (%)	$(R_{cal})_p$ (%)
1	5	45	50	0.1	30	7.60	6.99	42.10	40.21
2	2	45	50	1	10	5.54	5.06	15.05	13.90
3	2	25	50	1	30	5.95	6.43	11.14	12.30
4	5	25	10	1	30	53.18	52.70	93.50	92.35
5	2	45	10	0.1	30	1.44	2.05	7.24	9.13
6	5	25	50	0.1	10	10.47	11.09	38.44	40.33
7	5	45	10	1	10	50.84	51.32	92.80	93.95
8	2	25	10	0.1	10	6.77	6.16	11.15	9.26

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Dans le domaine expérimental étudié, le rendement varie de 1.44 à 53.18% pour les noyaux d'olives et de 7.24 à 93.5% pour la pulpe d'olives. Dans les deux cas, ces grandes variations indiquent qu'un facteur au moins a une influence sur le rendement d'adsorption du nickel par ces adsorbants.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les rendements d'adsorption du nickel sur la pulpe d'olives sont beaucoup plus élevés par rapport à ceux des noyaux d'olives. Cette grande différence est due probablement à la structure et à la morphologie de la surface de l'adsorbant.

2°/ Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent l'adsorption du nickel sur les deux biosorbants ainsi que la signification de chaque effet. Pour chaque cas, le tableau de l'analyse statistique comprend les coefficients du modèle, l'erreur standard, les valeurs du test t de Student et le niveau de confiance des facteurs.

a) Noyaux broyés d'olives

L'analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur les noyaux d'olives est donnée par le Tableau 11.

Tableau 11: Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur NO

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	t-value	Niveau de confiance (%)
pH	12.798	0.3908	32.7466	99.9
T	-1.3687	0.3908	3.5020	90
[Mé]	-10.333	0.3908	26.4396	99.5
m_n	11.154	0.3908	28.5377	99.5
t_c	-0.681	0.3908	1.7430	70

Les coefficients du pH et de la masse de noyau sont positifs. Leur influence est donc positive sur l'adsorption du nickel. Les coefficients de la température, de la concentration et du temps de contact sont négatifs. Par conséquent, ces paramètres influent négativement sur le processus d'adsorption.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Les effets de ces facteurs, représentés par la Fig. 12, montrent clairement que l'effet du pH sur le rendement d'adsorption (25.60) est le plus élevé. Il est suivi des effets de la masse (22.3075), de la concentration initiale en métal (-20.65), de la température (-2.74) et du temps de contact (-1.36).

Pour un risque de 5 %, la valeur de $t_{(0.05,\ 2)}$ donnée par la table de Student est égale à 4.3027. Cette valeur est inférieure aux valeurs calculées du pH, de la masse des noyaux d'olives et de la concentration initiale en métal. Cependant, elle est supérieure à celles de la température et du temps de contact. Par conséquent, les facteurs qui ont un effet significatif sur le rendement d'adsorption du nickel par les noyaux d'olives sont : pH, masse des noyaux d'olives et concentration initiale en métal. Ce sont ces facteurs qu'il faut retenir pour une étude d'optimisation du rendement d'adsorption du nickel sur NO.

Le modèle mathématique statistique basé sur les variables codées s'écrit dans ce cas :

$$R_n\,(\%) = 17.724 + 12.798\,x_1 - 10.333\,x_3 + 11.154\,x_4 \qquad (23)$$

Le coefficient de détermination est estimé à 0.999. La représentation graphique des résidus (différence entre les rendements expérimentaux et calculés) en fonction des rendements ajustés, donnée par la Fig. 11, montre que l'ajustement est satisfaisant.

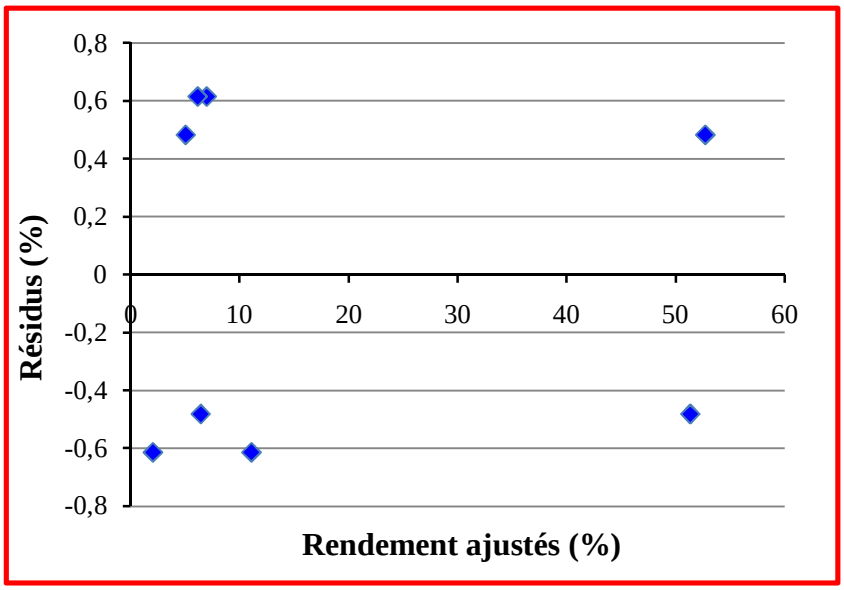


Figure 11 : Résidus en fonction du rendement ajusté de l'adsorption de Ni^{2+} sur NO

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

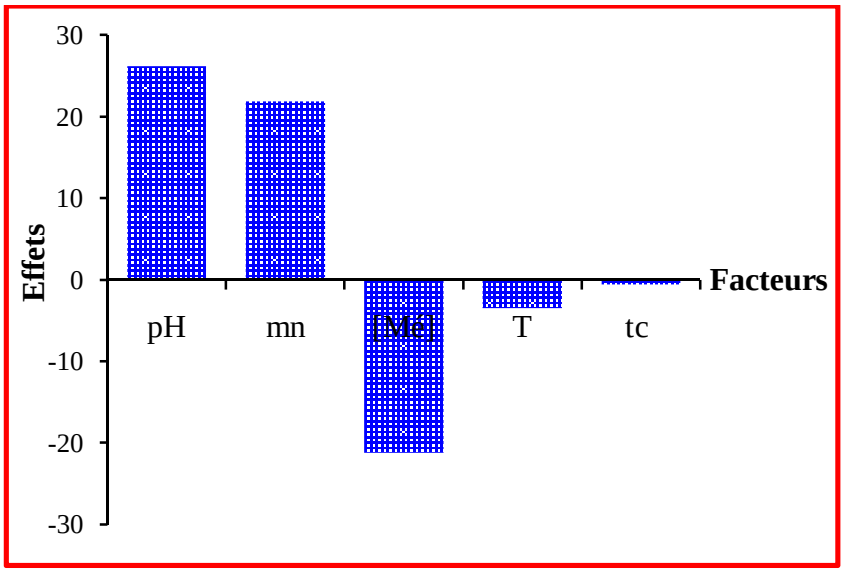


Figure 12 : Plan d'expériences de PB / Etude graphique des effets des facteurs de l'adsorption de Ni^{2+} sur NO

b) Pulpe d'olives

Les paramètres étudiés ainsi que leur domaine de variation sont les mêmes que ceux utilisés pour les noyaux d'olives. Nous avons donc procédé à la même analyse statistique dont les résultats sont consignés dans le Tableau 12.

Tableau 12: Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur PO

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	t-value	Niveau de confiance (%)
pH	27.783	1.1067	25.104	99.5
T	0.369	1.1067	0.334	20.0
[Mé]	-12.244	1.1067	11.063	99.0
m_p	14.197	1.1067	12.828	99.0
t_c	-0.435	1.1067	0.393	20.0

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Les coefficients du pH, de la masse de la pulpe et de la température sont positifs. Ces paramètres influent donc positivement sur l'adsorption du nickel. Par contre ceux de la concentration du métal et du temps de contact sont négatifs, cela veut dire que leur influence est négative sur le processus d'adsorption.

Les effets des cinq facteurs sont représentés par la Fig. 14. Le classement des facteurs par ordre décroissant de leur effet sur le rendement d'adsorption du nickel est le suivant : pH (55.56), masse de la pulpe (28.39), concentration initiale en métal (-24.49), temps de contact (-0.87) et température (0.74). D'après ces résultats, l'effet du pH est environ 2.0 fois plus grand que celui de la masse de la pulpe, 2.3 fois plus grand que celui de la concentration initiale en métal, 63.9 fois plus grand que celui du temps de contact et 75.1 fois plus grand que celui enfin de la température.

Pour un niveau de confiance de 95 %, la valeur critique de t-value $_{(0.05,\ 2)}$, donnée par la table de Student avec 2 degrés de liberté, est égale à 4.3027. Cette valeur est inférieure aux valeurs calculées du pH, de la masse de la pulpe et de la concentration initiale en nickel.

L'influence de ces facteurs sur le rendement d'adsorption est, par conséquent, significative. Elle est, par contre, supérieure à celles de la température et du temps de contact. Dans les conditions expérimentales étudiées, ces deux facteurs n'influent donc pas sur le rendement d'adsorption du métal.

Le pH, la masse de la pulpe et la concentration initiale du métal sont donc les facteurs à retenir pour une étude d'optimisation du rendement d'adsorption du nickel sur la pulpe d'olive.

Le modèle mathématique statistique basé sur les variables codées des facteurs influents s'écrit dans ce cas :

$$R_p = 38.927 + 27.783\, x_1 - 12.244\, x_3 + 14.197\, x_4 \qquad (24)$$

avec un coefficient de détermination relativement élevé, égal à 0.998.

La Fig. 13 donne la répartition des résidus en fonction des rendements calculés. Cette figure montre, comme pour l'adsorption de Ni^{2+} sur NO, que l'ajustement est satisfaisant.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

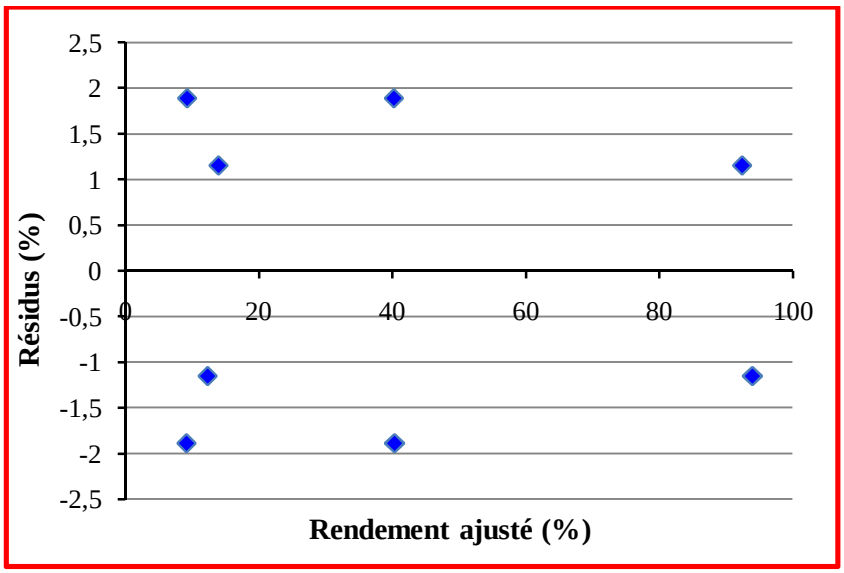


Figure 13 : Résidus en fonction du rendement ajusté de l'adsorption de Ni^{2+} sur PO

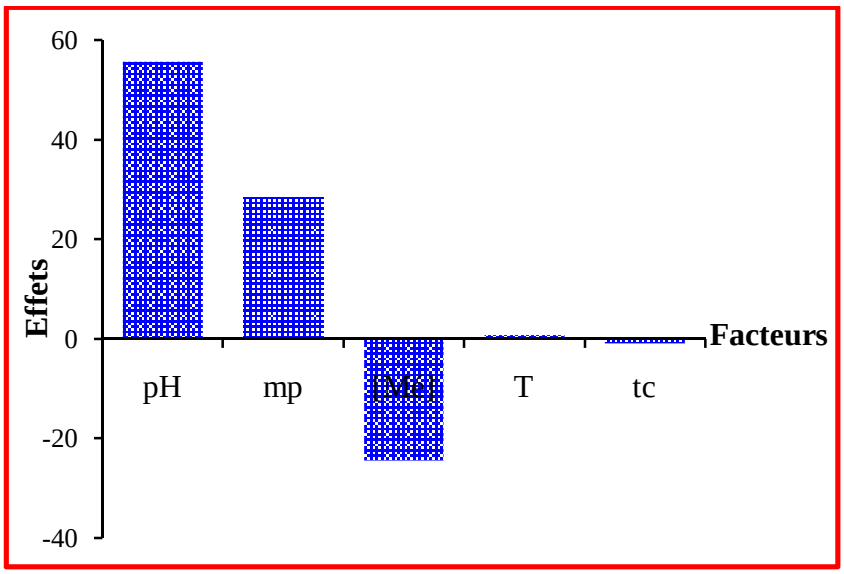


Figure 14: Plan d'expériences de PB / Etude graphique des effets des facteurs de l'adsorption de Ni^{2+} sur PO

Notons que les facteurs influençant le processus d'adsorption des ions Ni^{2+} ainsi que le classement de leur effet sur l'adsorption sont identiques pour les deux biosorbants. L'impact des effets de ces facteurs, par contre, sur le processus d'adsorption est plus important en utilisant la pulpe comme biosorbant. L'importance de ces trois facteurs sur l'adsorption de Ni^{2+} et d'autres métaux a été relevée dans de nombreux travaux sur le grignon d'olives [35, 39, 43] et sur d'autres biosorbants [42, 44, 47, 53].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

VIII.2 OPTIMISATION DES FACTEURS INFLUENTS ET MODELISATION DU RENDEMENT

L'étude précédente a montré que les facteurs influençant le processus d'adsorption du nickel sur les noyaux et sur la pulpe d'olives dans l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement d'adsorption sont : le pH du milieu, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale en métal. Cette deuxième partie de l'étude statistique consiste à optimiser ces facteurs et, par conséquent, modéliser le rendement d'adsorption dans le domaine expérimental étudié pour chaque biosorbant. Il existe plusieurs plans de modélisation. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse basée sur la matrice de Box et Behnken (*Cf.* VI.2) à 3 niveaux [90, 91]. Ce modèle comprend 10 termes : 01 terme constant, 03 termes linéaires, 03 termes carrés et 03 termes d'interaction.

VIII.2.1 Facteurs étudiés et leurs domaines de variation

Les facteurs étudiés accompagnés de leurs domaines de variation, qui sont les mêmes pour les deux biosorbants, sont reportés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Plan d'expériences de BB/ Facteurs étudiés et domaines de variation

Facteurs	**Symboles**	**Niveaux**		
		-1	**0**	**+1**
pH initial du milieu	X_1 = pH	2	3.5	5
Masse de l'adsorbant (g)	X_2 = m	0.1	0.55	1
Concentration initiale en métal (mg/L)	X_3 = [Mé]	10	30	50

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

VIII.2.2 Rendements d'adsorption et analyses statistiques

1°/ Résultats expérimentaux obtenus

Le plan d'expérimentation et les résultats obtenus avec les deux biosorbants sont donnés par le Tableau 14. Les rendements d'adsorption du métal sur les noyaux d'olives (R_n) et la pulpe d'olive (R_p) sont reportés respectivement dans les deux dernières colonnes.

Tableau 14 : Résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur les biosorbants obtenus avec le plan d'expériences de BB (T = 25°C, t_c = 30 mn)

Expérience	pH	m	[Mé]	R_n (%)	R_p (%)
1	2	0.1	30	4.86	4.97
2	5	0.1	30	16.15	59.15
3	2	1	30	6.68	12.93
4	5	1	30	32.34	85.33
5	2	0.55	10	7.05	11.49
6	5	0.55	10	45.79	87.03
7	2	0.55	50	6.15	4.94
8	5	0.55	50	24.07	79.60
9	3.5	0.1	10	16.63	73.21
10	3.5	1	10	35.52	91.16
11	3.5	0.1	50	11.29	34.80
12	3.5	1	50	22.79	83.78
13	3.5	0.55	30	21.29	77.50
14	3.5	0.55	30	22.31	77.85
15	3.5	0.55	30	23.0	77.67

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Les rendements d'adsorption varient de 4.86 à 45.79% pour l'adsorption du métal sur les noyaux d'olives et de 4.97 à 91.16% sur la pulpe d'olives. Ces grandes variations du rendement, dans les deux cas, confirment l'influence significative du pH, de la masse de l'adsorbant et de la concentration initiale en métal sur le processus d'adsorption. On observe également que les rendements d'adsorption obtenus en utilisant la pulpe comme biosorbant sont largement supérieurs à ceux obtenus avec les noyaux d'olives.

2°/ Analyses statistiques des résultats expérimentaux

L'analyse statistique des résultats obtenus a été effectuée avec le logiciel MODDE 6.0 (Umetrics AB, Emea, Suède). Elle comprend, dans les deux cas (NO et PO), les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard et de la t-value et le niveau de confiance des facteurs et interactions.

a) Noyaux broyés d'olives

Les résultats de l'analyse statistique des résultats expérimentaux sont mentionnés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du Ni^{2+} sur NO obtenus avec le plan d'expériences de BB

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	t-value	Niveau de confiance (%)
pH	11.701	1.3397	8.734	99.9
m_n	6.050	1.3397	4.516	99.0
[Mé]	-5.087	1.3397	3.797	98.0
pH*pH	-3.993	1.9719	2.025	90.0
m_n* m_n	-3.196	1.9719	1.621	70.0
[Mé]*[Mé]	2.558	1.9719	1.297	70.0
pH* m_n	3.591	1.8945	1.895	80.0
pH*[Mé]	-5.205	1.8945	2.747	95.0
m_n*[Mé]	-1.848	1.8945	0.975	60.0

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Dans le domaine expérimental étudié, les résultats de l'analyse statistique montrent que les coefficients du pH initial, de la masse des noyaux et des interactions concentration en métal × concentration en métal et pH initial × masse des noyaux sont positifs. Par conséquent, ces facteurs et interactions influent positivement sur le rendement de l'adsorption du métal sur les noyaux d'olives. Le troisième facteur et les autres interactions restantes ont des coefficients négatifs. Leur influence sur le rendement est par conséquent négative, c'est-à-dire, une augmentation de ce facteur et de ces interactions entraine une diminution du rendement. La représentation graphique des effets des facteurs et interactions est donnée par la Fig. 15.

Les résultats montrent également que le niveau de confiance des termes linéaires et du terme d'interaction entre le pH et la concentration initiale en métal est supérieur ou égal à 95%. Ces facteurs et cette interaction influent donc de façon significative sur le rendement d'adsorption du nickel sur les noyaux d'olives. Le classement de ces facteurs et de cette interaction suivant l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement est le suivant : pH (23.40), masse des noyaux d'olives (12.1), interaction pH × concentration initiale en Nickel (-10.41) et concentration initiale en métal (-10.17).

On remarque aussi que l'effet du pH est le plus important, sa valeur est environ 1.93 fois que celle de la masse des noyaux et environ 1.23 fois que celles de la concentration en métal et de l'interaction pH × concentration initiale. Les effets de ces deux derniers paramètres sont pratiquement identiques. Il faut noter que l'effet de l'interaction pH × pH est significative pour un risque de 10%, son influence sur le rendement n'est donc pas négligeable.

Le niveau de confiance des autres interactions est inférieur à 90%, l'influence de ces interactions sur le rendement est par conséquent insignifiante. Le classement par ordre décroissant de leur effet est le suivant : interaction pH × masse de l'adsorbant (7.18), interaction masse × masse (6.40), interaction concentration × concentration (5.12) et enfin interaction masse de l'adsorbant × concentration initiale en métal (3.70).

Le modèle mathématique en fonction de tous les facteurs en variables codées s'écrit :

$$R_n = 22.199 + 11.701\,x_1 + 6.05\,x_2 - 5.087\,x_3 - 3.993\,x_1^2 - 3.196\,x_2^2 + 2.557\,x_3^2 + 3.591\,x_1x_2 - 5.205\,x_1x_3 - 1.848\,x_2x_3 \quad (25)$$

La valeur du R^2 = 0.9862, signifie que la réponse est très bien expliquée par le modèle proposé.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

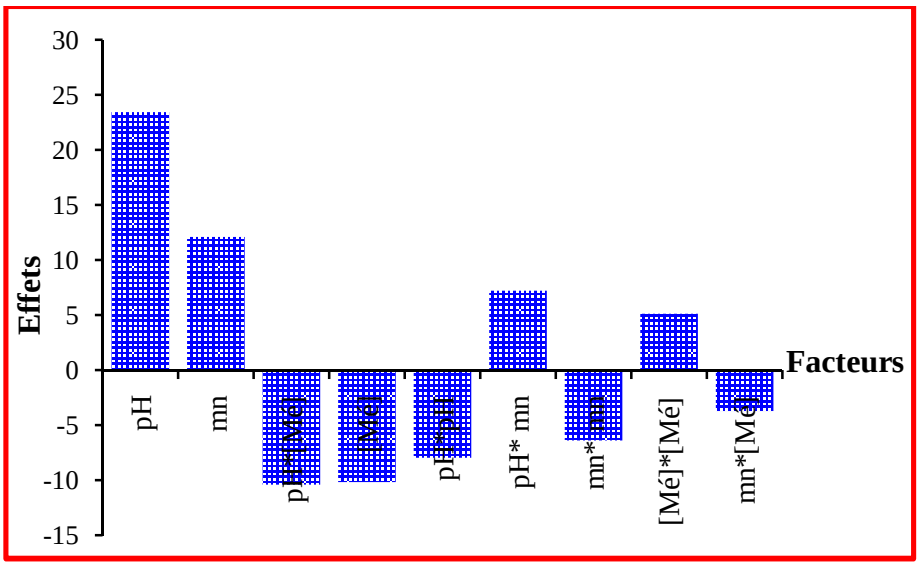


Figure 15 : Plan d'expériences de BB/ Etude graphique des effets des facteurs et des interactions de l'adsorption de Ni^{2+} sur NO

b) Pulpe d'olives

Les résultats de l'analyse statistique de l'adsorption du nickel sur la PO sont donnés par le Tableau 16.

Tableau 16 : Analyse statistique des résultats de l'adsorption du nickel sur PO obtenus avec le plan d'expériences de BB

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	t-value	Niveau de confiance (%)
pH	34.596	2.875	12.033	99.9
m_p	12.636	2.875	4.395	99
[Mé]	-7,470	2.875	2.600	95
pH*pH	-31.025	4.232	7.331	99.9
m_p* m_p	-6.054	4.232	1.431	70
[Mé]*[Mé]	-0.885	4.232	0.209	10
pH* m_p	4.553	4.066	1.120	60
pH*[Mé]	-0.221	4.066	0.054	< 10
m_p*[Mé]	7.759	4.066	1.908	80

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Pour un niveau de confiance de 95 %, la valeur de $t_{(0.05, 5)}$, donnée par la table de Student avec 5 degrés de liberté, est égale à 2.57. Cette valeur est en dessous des valeurs calculées des termes linéaires du pH, de la masse de la pulpe, de la concentration initiale du métal et du terme quadratique du pH. Le pH, la masse de la pulpe et l'interaction pH × pH ont une grande influence sur le rendement d'adsorption (niveau de confiance ≥ 99%). La t-value donnée par la table est, par contre, légèrement inférieure à celle du terme linéaire correspondant à la concentration initiale en nickel qui indique que cette dernière a une influence non négligeable sur le rendement.

Sur la Fig. 16, sont représentés les effets des différents facteurs et interactions. Concernant les paramètres influents, cette figure montre clairement que l'effet du pH (69.19) sur le rendement d'adsorption est le plus élevé. Il est suivi des effets de l'interaction pH × pH (-62.05), de la masse de la pulpe (25.27), et enfin de la concentration initiale en métal (-14.94). Il est environ 1.1 fois plus grand que celui de l'interaction pH × pH, 2.7 fois plus grand que celui de la masse et 4.6 fois plus grand que celui de la concentration initiale en métal. Les autres interactions ne semblent affecter le processus d'adsorption.

Notons que les effets des facteurs et interactions sur le rendement de l'adsorption du métal sur la pulpe sont plus importants que ceux obtenus avec les noyaux d'olives. Le pH et la masse sont les seuls facteurs influents communs aux deux types d'adsorption.

Le rendement d'adsorption en fonction des paramètres utilisés est exprimé par l'équation du second degré suivante :

$$R_p = 77.673 + 34.596\,x_1 + 12.636\,x_2 - 7.470x_3 - 31.025\,x_1^2 - 6.054\,x_2^2 - 0.885\,x_3^2 + 4.553\,x_1x_2 - 0.221\,x_1x_3 + 7.759\,x_2x_3 \quad (26)$$

Le modèle présente un coefficient de détermination relativement élevé (0.979).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

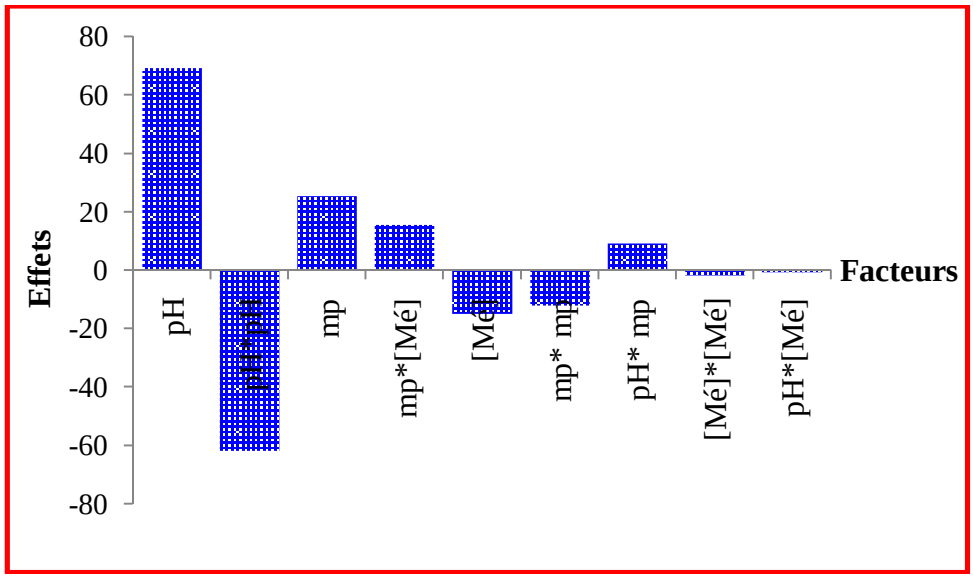


Figure 16 : Plan d'expériences de BB/ Etude graphique des effets des facteurs et des interactions de l'adsorption de Ni^{2+} sur PO

VIII.2.3 Détermination des valeurs optimales

Les valeurs optimales des variables indépendantes étudiées sont déterminées par la résolution du système d'équations des dérivées partielles obtenues par différentiation des équations (25) et (26). Les solutions obtenus en cordonnées codées sont converties en valeurs réelles à l'aide de l'Eq.15 (*cf*. VI.1.1).

Les résultats regroupés dans le Tableau 17 montrent clairement que le meilleur rendement est obtenu avec la pulpe d'olives dans les conditions expérimentales données. Il est environ 4.2 fois plus grand que celui obtenu avec les noyaux d'olives. Nous avons déterminé ensuite expérimentalement pour chaque biosorbant la valeur du rendement d'adsorption dans ces conditions optimales. Les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs prédites par les modèles. Les écarts observés entre les valeurs calculée et expérimentale sont de l'ordre de 6.5% et 2.0 % respectivement pour les noyaux et la pulpe d'olives.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Tableau 17 : Valeurs optimales des variables et des rendements d'adsorption pour les deux biosorbants

	Noyaux d'olives				***Pulpe d'olives***			
	Valeurs optimales		R_{opt} (%)		Valeurs optimales		R_{opt} (%)	
	codées	réelles	Cal	Exp	codées	réelles	Cal	Exp
pH	0.586	4.38	23.14	21.64	0.621	4.43	96.24	94.65
m (g)	0.739	0.88			0.816	0.92		
[Mé] (mg/L)	1.858	67.16			-0.718	15.64		

VIII.3 REPRESENTATION DES CONTOURS ET DES SURFACES DE REPONSE

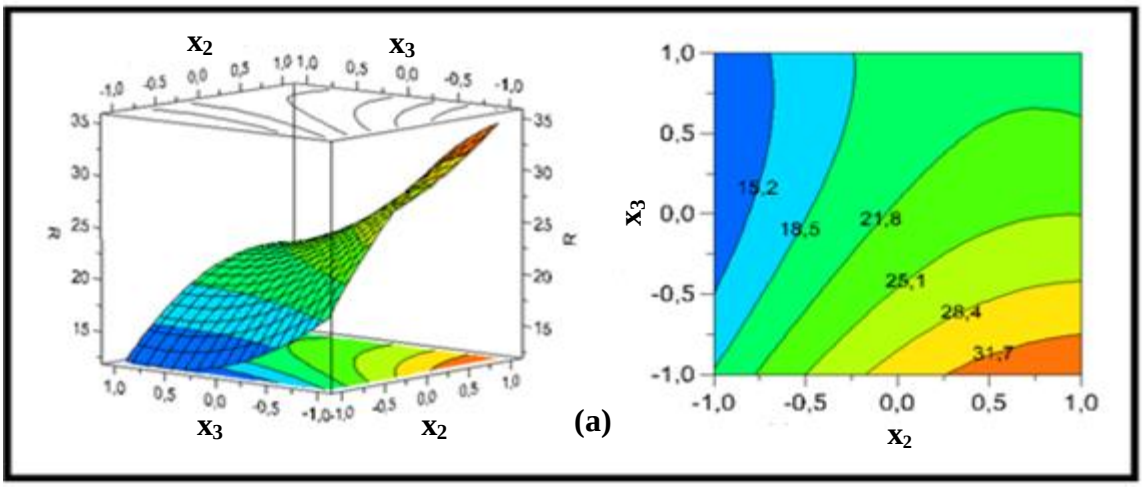
Les résultats du plan expérimental étudié pour l'adsorption des ions nickel sur les deux biosorbants ont permis d'obtenir les surfaces de réponse et les contours illustrés par les figures 17 et 18. L'exploitation des graphes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales de l'adsorption dans le domaine d'étude défini. En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution des deux autres variables et leur influence sur le rendement d'adsorption.

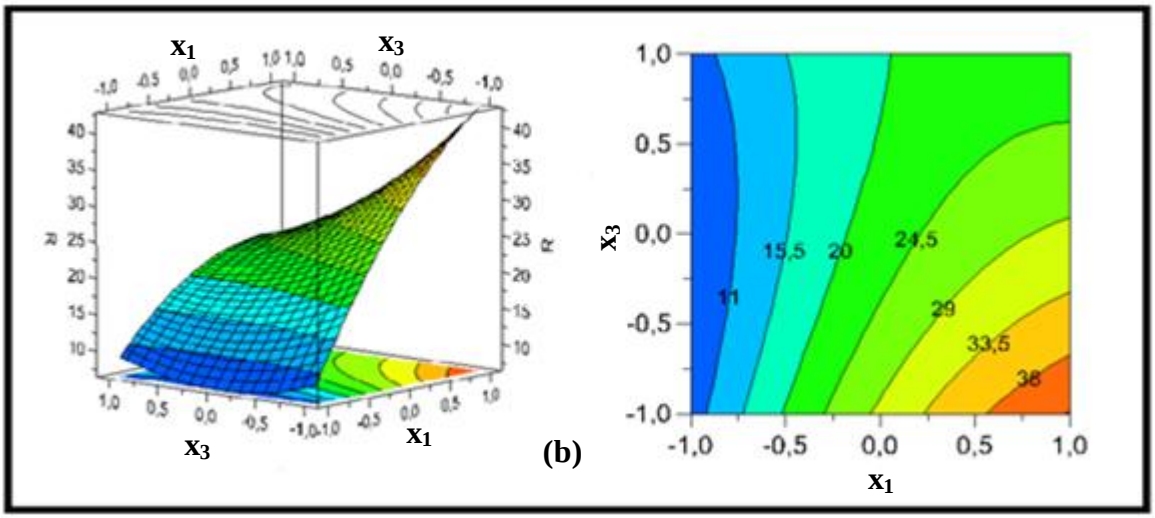
VIII.3. 1 Noyaux broyés d'olives

La Fig. 17 présente les graphes des surfaces de réponse et des contours pour l'adsorption du nickel sur les noyaux d'olives. La Fig. 17(a) illustre l'effet de la concentration initiale en métal et de la masse des noyaux sur le rendement, la valeur du pH étant fixée au centre du domaine. Cette figure montre clairement que les meilleurs rendements sont obtenus pour des valeurs élevées de m_n pour de faibles valeurs de [Ni]. La même tendance est observée pour l'interaction pH × [Ni] (m_n fixée au centre du domaine) (Fig. 17(b)). L'adsorption est favorisée en milieu acide faible à condition bien sûr que la concentration initiale en métal soit la plus faible [39]. Ces deux figures montrent également que l'effet de la concentration initiale de Ni est relativement faible par rapport à ceux du pH et de m_n.

La Fig. 17(c) montre l'évolution du rendement en fonction du pH et de la masse des noyaux en maintenant la concentration initiale en métal au centre du domaine expérimental.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com





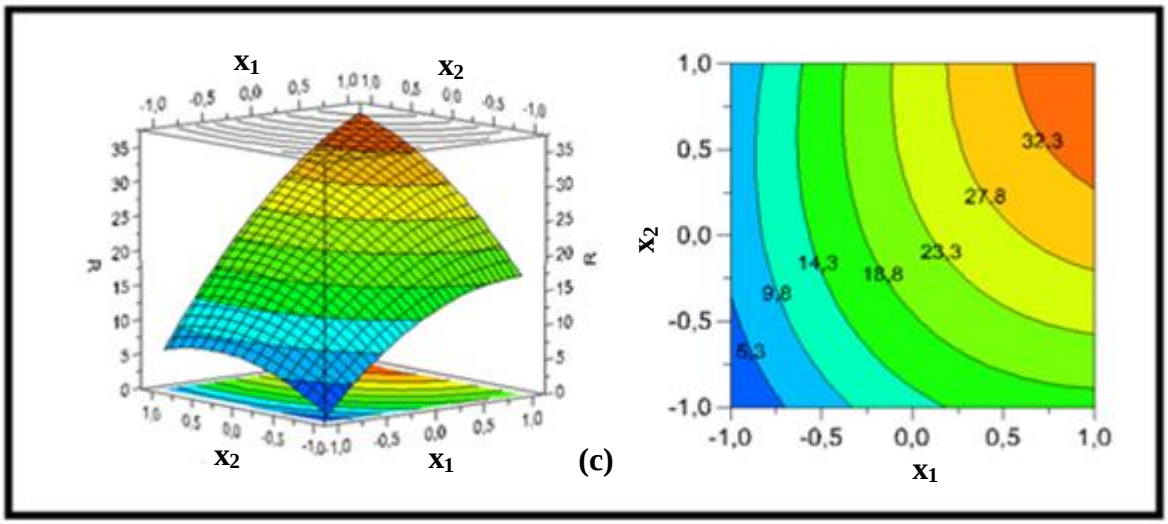


Figure 17 : Contours et surfaces de réponse de l'adsorption du nickel sur les noyaux d'olives

(a) : Effet de la concentration initiale du métal et de la masse de NO (pH = 3.5)

(b) : Effet du pH et de la concentration initiale du métal (m_n = 0.55 g)

(c) : Effet du pH et de la masse de NO ([Ni] = 30 mg/L)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

On constate que plus le pH initial et la masse des noyaux sont élevés, meilleur est le rendement d'adsorption obtenu. A l'inverse, plus le pH initial et la masse des noyaux sont faibles, moins le gain du rendement est important.

VIII.3.2 Pulpe d'olives

La Fig. 18 présente les graphes des surfaces de réponses et des contours pour l'adsorption du nickel sur la pulpe d'olives.

La Fig. 18(a) montre l'effet de la concentration initiale en métal et de la masse de la pulpe sur le rendement, la valeur du pH étant fixée au centre du domaine. Cette figure indique que l'adsorption du métal est favorisée pour des valeurs élevées de m_p et pour de faibles valeurs de [Ni].

Pour une concentration initiale en métal fixée, l'évolution du rendement avec le pH est très significative (Fig. 18(b)). Par contre, l'effet de la concentration initiale en métal sur le rendement est relativement faible quelle que soit la valeur du pH. La valeur maximale est obtenue pour [Ni] = 10 mg/l et pour une valeur du pH de 4.5.

L'analyse des graphes de la Fig. 18(c) montre que la proportion de métal fixée sur le biosorbant croît d'une manière significative lorsqu'on augmente le pH et la masse de la pulpe ([Ni] étant fixée au centre du domaine), ceci est du à l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse de la pulpe et à la diminution des ions H^+ en compétition avec les ions Ni^{2+}. La valeur maximale (supérieure à 90%) est obtenue pour une masse de pulpe de 1g et pour des valeurs de pH comprises entre 4.3 et 5.

Il apparaît donc comme cela est indiqué dans la littérature que le pH du milieu et la masse du biosorbant sont des facteurs qui ont un effet positif sur la récupération des métaux lourds des eaux contaminées, la concentration en métal, par contre, son effet est négatif.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

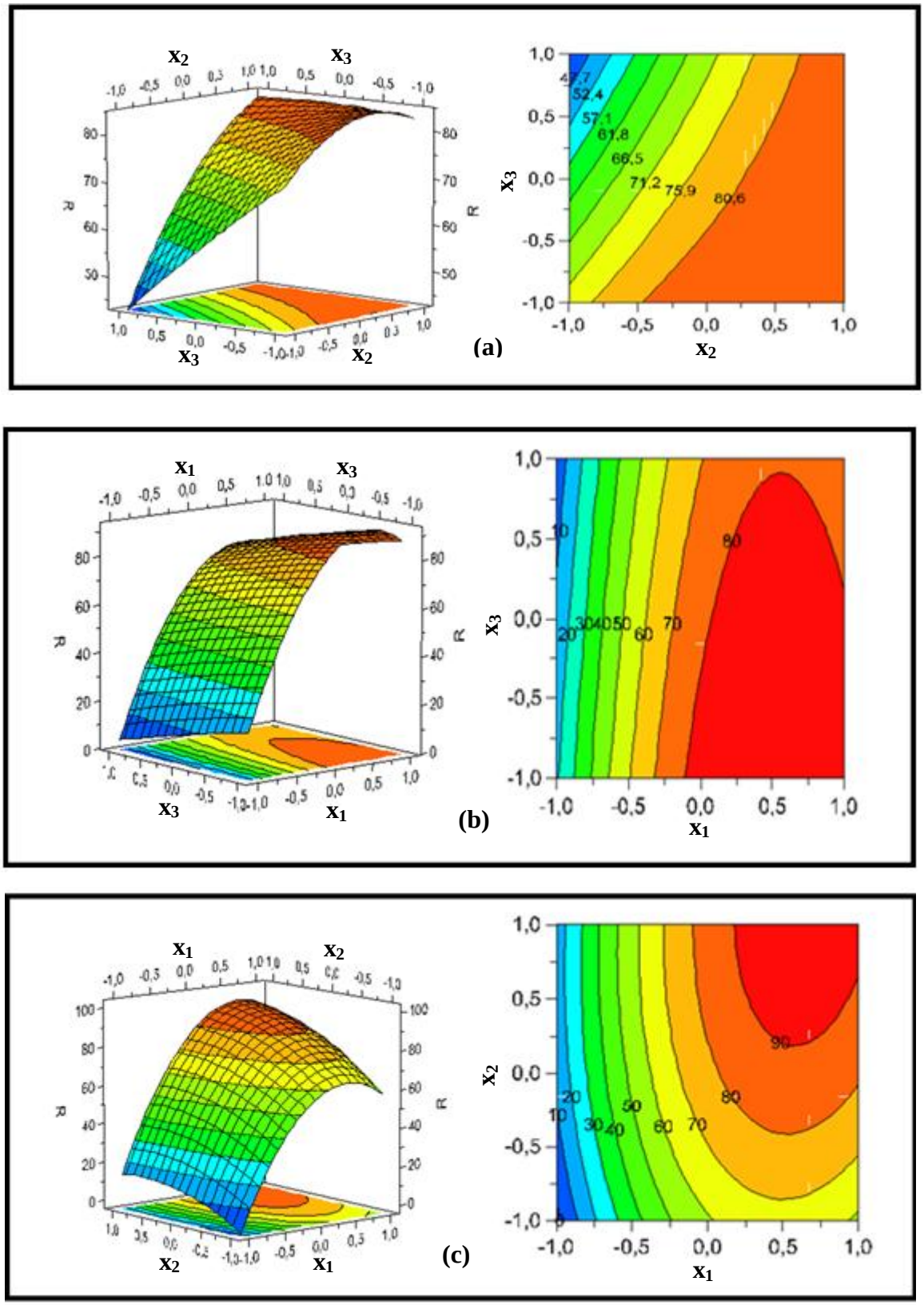


Figure 18 : Contours et surfaces de réponse de l'adsorption du nickel sur la pulpe d'olives

(a) : Effet de la concentration initiale du métal et de la masse de la pulpe (pH = 3.5)

(b) : Effet du pH et de la concentration initiale du métal (m_p = 0.55 g)

(c) : Effet du pH et de la masse de la pulpe ([Ni] = 30 mg/L)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

IX.1 CINETIQUE D'ADSORPTION DES IONS NICKEL

IX.1.1 Analyse des courbes cinétiques

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Dans ce travail, nous avons suivi, dans les mêmes conditions, la cinétique d'adsorption du nickel sur les noyaux et la pulpe d'olives (Fig.19). L'allure des courbes montre que l'adsorption du métal est très rapide au début du processus puis de moins en moins vite, jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre. Cette observation est en accord avec celle des études antérieures, portant sur la biosorption du nickel [35, 39] et d'autres métaux lourds [28, 46, 48, 49] par le grignon d'olive et par d'autres biosorbants [42, 44, 53].

Ces résultats montrent également que l'affinité des ions métalliques vis-à-vis des biosorbants utilisés est très différente. En effet, la valeur du rendement à l'équilibre, atteinte au bout de 22 mn environ pour les deux biosorbants, est estimée à 82% pour l'adsorption avec la pulpe et 23% avec les noyaux. Cette différence est due probablement à la structure et à la morphologie des biosorbants qui sont différentes dans les deux cas. Notons aussi qu'après un temps d'adsorption d'environ 8 mn, le taux d'adsorption est estimé à 95% de la valeur à l'équilibre avec la pulpe et 87% avec les noyaux.

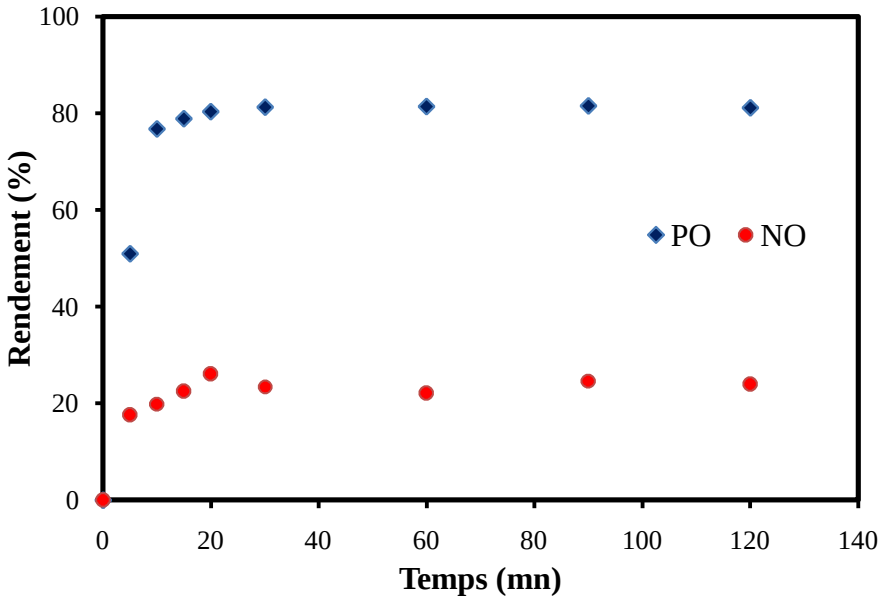


Figure 19 : Cinétique d'adsorption des ions nickel sur NO et PO
([Mé] = 30 mg/L, pH = 3.5, m = 0.55 g, T = 25 °C)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

IX.1.2 Lois cinétiques du premier et du second ordre

Les cinétiques de biosorption du nickel sur les noyaux et sur la pulpe d'olives ont été analysées en utilisant les lois cinétiques du premier et du second ordre. Pour pouvoir appliquer ces modèles aux données expérimentales, on doit représenter les équations linéaires données par les équations (5) et (7) (*Cf*. III.5) Ces transformées linéaires sont représentées respectivement par les figures 20 et 21.

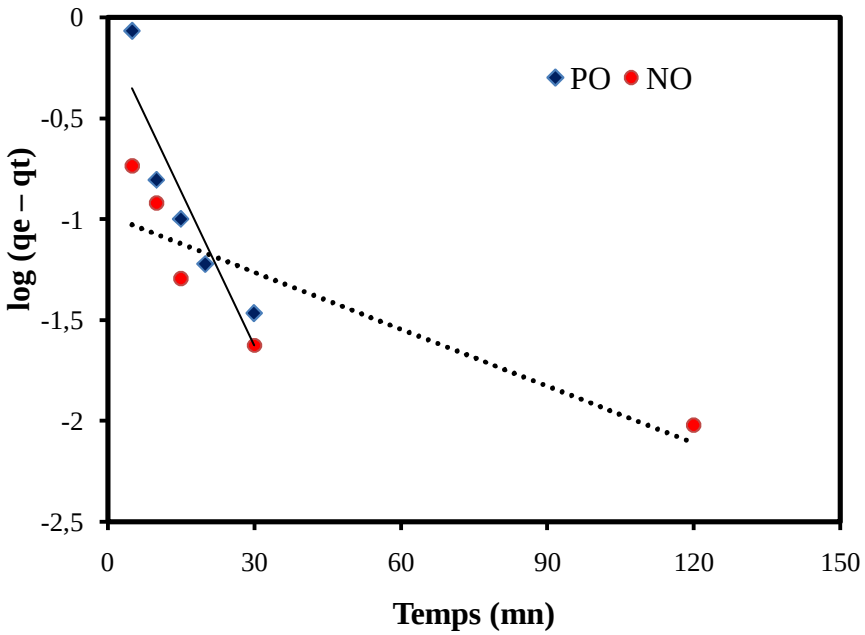


Figure 20 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre

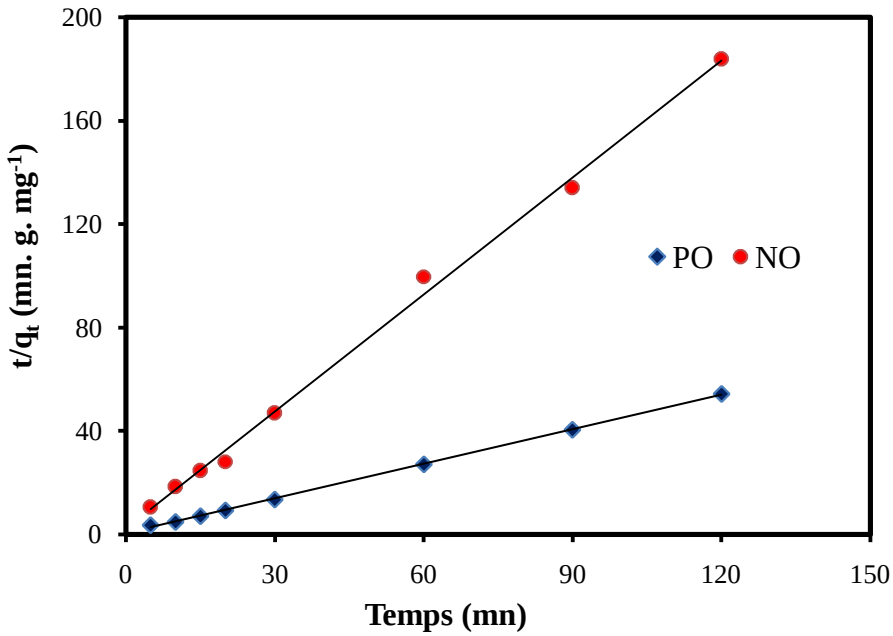


Figure 21 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Le Tableau 18 regroupe les coefficients de détermination et les constantes cinétiques d'adsorption du cation métallique sur les deux biosorbants.

Tableau 18 : Valeurs des constantes cinétiques d'adsorption des deux modèles

	Cinétique du			
	pseudo premier ordre		***pseudo second ordre***	
	k_1 (mn^{-1})	R^2	k_2 (g/mg.mn)	R^2
Noyaux d'olives	0.02073	0.743	1.04	0.997
Pulpe d'olives	0.1175	0.844	0.417	0.999

D'après ce tableau, on remarque que les coefficients de détermination R^2 donnés par le modèle du second ordre sont beaucoup plus élevés que ceux du premier ordre. On peut déduire que la cinétique d'adsorption des ions de nickel sur les noyaux et la pulpe d'olives peut être exprimée par la loi cinétique du second ordre. Ce résultat est en accord avec des travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds sur des biosorbants [29, 35, 92].

IX.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ADSORPTIONS

Les valeurs de ΔH° sont obtenues à partir des pentes des graphes $\ln K_d = f(T^{-1})$ et les valeurs de ΔS° à partir des ordonnées à l'origine (Fig. 22) de l'Eq. 9. Les valeurs de ΔG sont déduites ensuite de la relation $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$ (*Cf.* III.6).

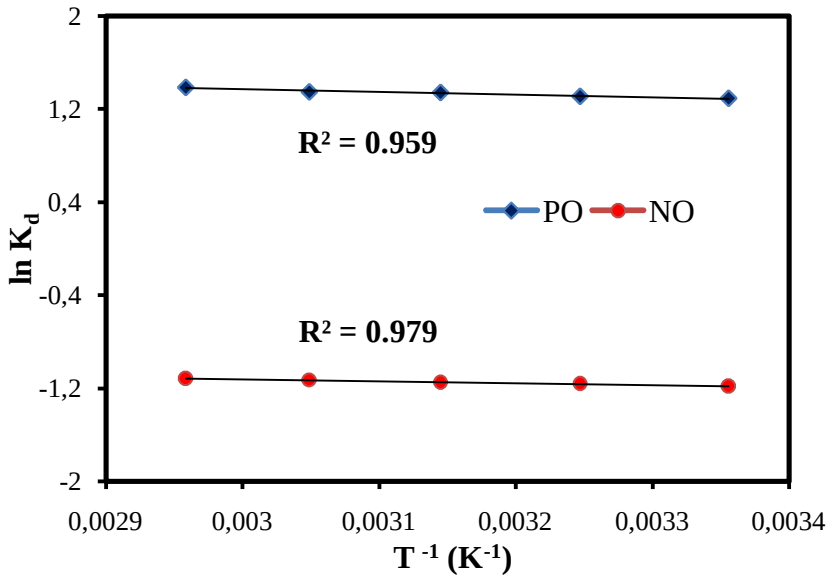


Figure 22 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du nickel sur NO et PO ([Mé] = 30 mg /L, pH = 3.5, m = 0.55 g, t_c = 60 mn)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

D'après le Tableau 19, les valeurs positives de ΔH° qui sont comparables pour les deux biosorbants montrent que l'adsorption du nickel sur les noyaux et la pulpe d'olives est un processus endothermique. Le même phénomène est observé par des études antérieures effectuées sur l'adsorption des métaux lourds par des biosorbants [33, 39, 43, 49].

La valeur positive de l'entropie montre que l'adsorption du nickel sur la pulpe d'olive est accompagnée par un désordre du milieu [28, 35, 93, 94].

Dans le cas de l'adsorption du nickel sur les noyaux d'olives, la valeur de la variation d'entropie est négative, ce qui signifie que les ions du nickel à l'interface solide-liquide sont plus organisés que ceux de la phase liquide [47, 55].

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre indiquent que l'adsorption du nickel sur la pulpe d'olives est un processus spontané. Tandis que celles du noyau d'olives sont positives, cela montre que le processus n'est pas spontané. Ce dernier résultat explique peut être les faibles rendements obtenus avec ce biosorbant qui peuvent être dus probablement à la structure et à la morphologie des noyaux broyés.

Tableau 19 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du nickel sur NO et PO

Température (K)	***Noyaux d'olives***			***Pulpe d'olives***		
	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})
298	1.45	- 4.98	2.93	1.97	17.33	-3.19
308			2.98			-3.37
318			3.03			-3.54
328			3.08			-3.71
338			3.13			-3.89

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

IX.3 ETUDE DES ISOTHERMES DE BIOSORPTION

IX.3.1 Analyse des isothermes de biosorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans l'identification du type d'adsorption pouvant se produire et dans l'élaboration de nouveaux biosorbants. Elles sont obtenues en représentant la quantité de métal adsorbé par g d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du métal dans la solution. Les expériences d'adsorption sont réalisées en faisant varier la concentration initiale du métal de 10 à 100 mg/l. L'allure des courbes représentées par la Fig. 23 montre que les isothermes d'adsorption du nickel sur les deux biosorbants correspondraient à des isothermes du type I [14]. Ce type d'isotherme indique une augmentation continue du rendement d'adsorption avec la concentration de l'adsorbat jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre.

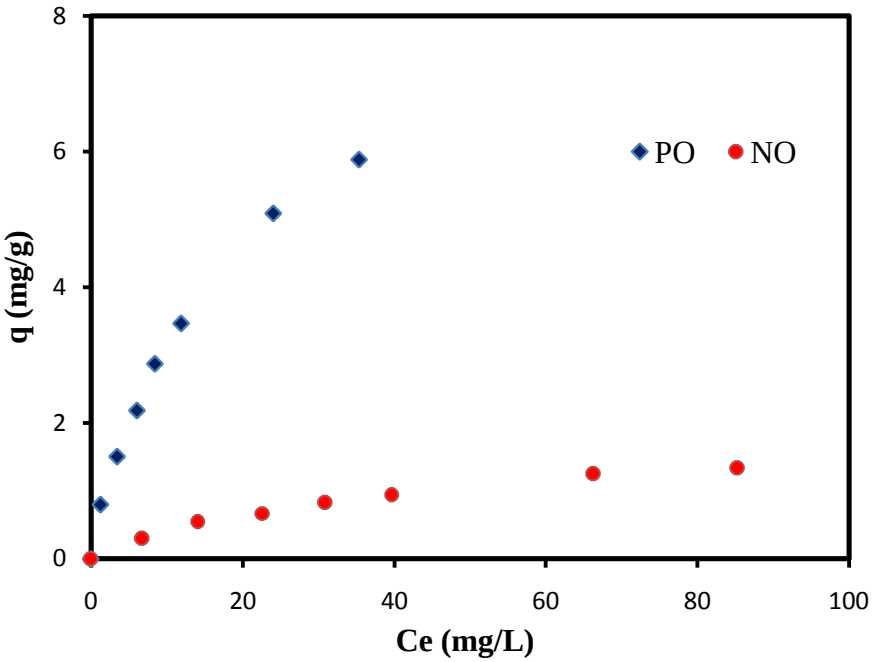


Figure 23: Isothermes d'adsorption des ions Ni^{2+} sur NO et PO
(pH = 3.5, m = 0.55 g, T = 25°C, t_c = 60 mn)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

IX.3.2 Nature des isothermes de biosorption

Les isothermes d'adsorption étudiées dans ce travail sont les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin [32, 35]. Les formes linéaires, représentées par les figures 24 et 25 sont données par les équations suivantes :

- Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \qquad (27)$$

- Freundlich

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (28)$$

- Temkin

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \qquad (29)$$

Les principaux paramètres, caractérisant chaque isotherme, sont regroupés dans le Tableau 20. Les résultats montrent que l'adsorption avec la pulpe est meilleure qu'avec les noyaux, sa capacité d'adsorption est environ 4.2 fois plus grande. Les coefficients de déterminations obtenus sont relativement élevés (supérieurs à 0.944) indiquant un bon ajustement de toutes ces équations aux résultats expérimentaux.

Cependant, les coefficients de détermination les plus élevés sont obtenus par la transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour les noyaux et celle de Freundlich pour la pulpe, ce résultat est en accord avec celui obtenu par Hansen et al. [92]. Par conséquent, le modèle d'adsorption des ions nickel sur les noyaux serait celui de Langmuir, c'est-à-dire, une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité. Par contre, la pulpe d'olives, le modèle de Freundlich parait le plus conforme aux données expérimentales. La valeur de 1/n qui indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité est inférieure à 1. Par conséquent, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent [32, 95].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

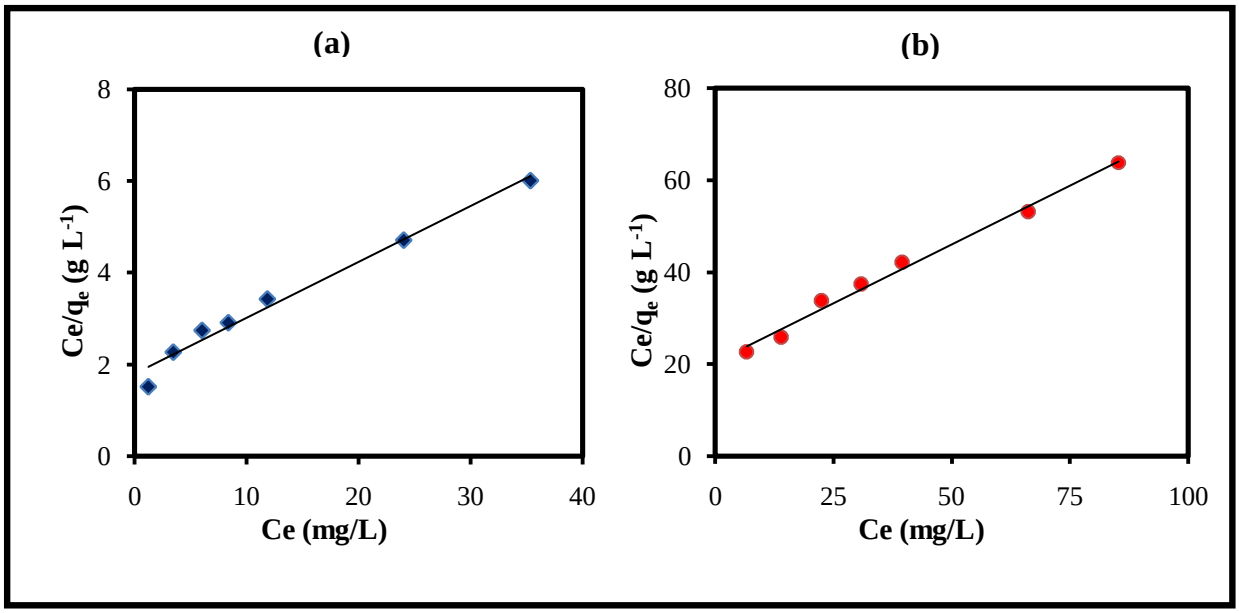


Figure 24 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir

(a): noyaux d'olives, (b) : pulpe d'olives

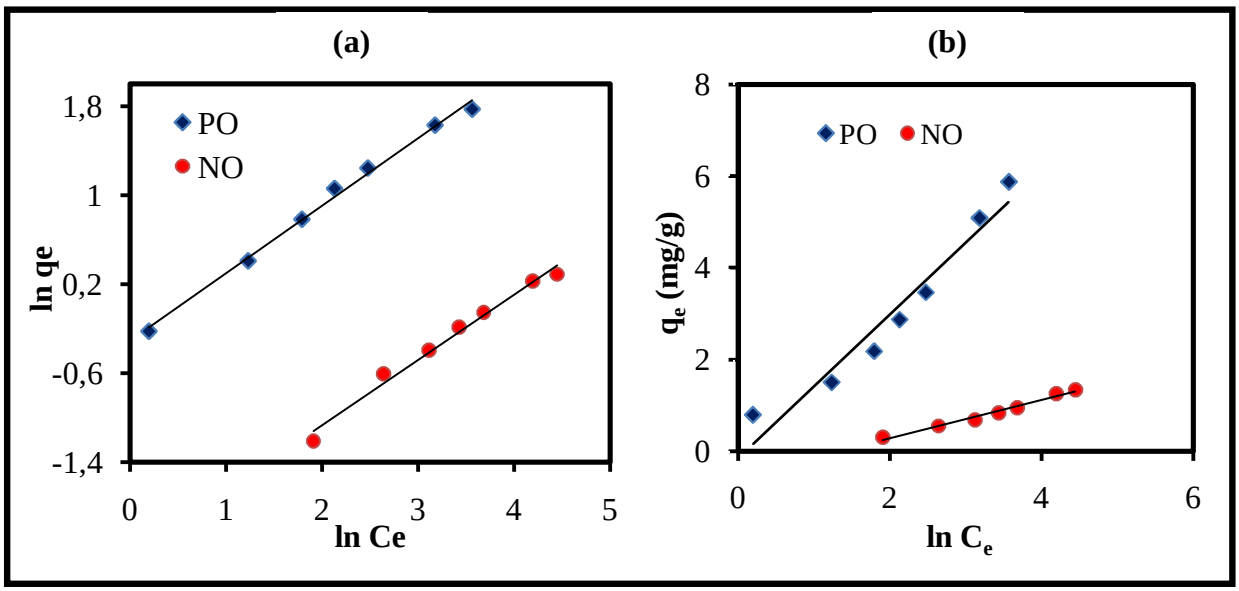


Figure 25 : Tracé des transformées linéaires des isothermes

(a) : Freundlich, (b) : Temkin

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Tableau 20 : Paramètres des modèles d'adsorption et coefficients de détermination

	Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	b ($L.mg^{-1}$)	R^2	K_f ($L.g^{-1}$)	1/n	R^2	b_T	K_T ($L.mg^{-1}$)	R^2
Noyaux d'olives	1.95	0.0252	0.991	0.1065	0.586	0.986	5927.2	0.26	0.980
Pulpe d'olives	8.26	0.0671	0.980	0.733	0.606	0.994	1583.1	0.913	0.944

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Conclusion générale

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

La pollution par les métaux lourds est de plus en plus préoccupante et leur élimination en utilisant des supports naturels semble constituer un moyen très efficace dans le cas des eaux contaminées par les ions métalliques. Cette étude est une contribution à la valorisation de deux importants résidus de l'industrie de l'extraction de l'huile d'olive, à savoir : la pulpe et les noyaux d'olives. Elle porte sur leur utilisation pour l'élimination des ions nickel contenus dans des solutions synthétiques par le procédé d'adsorption.

Le procédé d'adsorption est rendue délicat par le nombre de paramètres pouvant intervenir. La méthodologie des surfaces de réponse permet une interprétation rapide des résultats expérimentaux (poids des facteurs sur la réponse, interactions entre facteurs, etc.) en fournissant un modèle mathématique du phénomène étudié. Ainsi sur les cinq variables indépendantes examinées, le pH du milieu, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale du métal sont celles qui ont une influence sur le taux d'élimination du métal dans les conditions opératoires étudiées, pour les deux biosorbants. L'optimisation de ces facteurs en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse basée sur la matrice de Box – Behnken a conduit aux optima suivants : pH = 4.38, m_n = 0.88 g et $[Ni^{2+}]$ = 67.16 mg/L pour l'adsorption sur les noyaux broyés et, pH = 4.43, m_p = 0.92 g et $[Ni^{2+}]$ = 15.64 mg/L pour l'adsorption sur la pulpe. Le rendement d'adsorption, basé sur les variables codées des facteurs influents (x_1 pour le pH, x_2 pour la masse de l'adsorbant et x_3 pour la concentration initiale du métal) est exprimé par l'équation du second degré :

- pour les noyaux broyés

$$R_n = 22.199 + 11.701\,x_1 + 6.05\,x_2 - 5.087\,x_3 - 3.993\,x_1^2 - 3.196\,x_2^2 + 2.557\,x_3^2 + 3.591\,x_1x_2 - 5.205\,x_1x_3 - 1.848\,x_2x_3$$

- pour la pulpe d'olives

$$R_p = 77.673 + 34.695\,x_1 + 12.636\,x_2 - 7.371x_3 - 30.926\,x_1^2 - 6.153\,x_2^2 - 0.786\,x_3^2 + 4.553\,x_1x_2 - 0.0233\,x_1x_3 + 7.759\,x_2x_3$$

Dans les deux cas le coefficient de détermination est supérieur à 0.975, indiquant un bon ajustement de ces modèles aux résultats expérimentaux.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Les résultats obtenus montrent que la pulpe d'olives donne les meilleurs rendements d'adsorption. Sa capacité d'adsorption est environ 4.2 fois plus grande que celle des noyaux broyés. La cinétique d'adsorption des ions de nickel sur les deux biosorbants peut être exprimée par une loi cinétique du second ordre.

L'adsorption des ions du nickel sur les noyaux et la pulpe d'olives est décrite par une isotherme du type I. La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption des ions du nickel sur les noyaux d'olives, tandis que le modèle de Freundlich parait le plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption de Ni^{2+} sur la pulpe d'olives.

L'adsorption des ions Ni^{2+} sur la pulpe d'olives est un processus spontané et endothermique, tandis que celle sur les noyaux d'olives est faisable mais non spontanée.

Les rendements d'adsorption des ions nickel obtenus avec les noyaux broyés d'olives sont faibles. Pour améliorer la capacité d'adsorption de ce biosorbant, nous suggérons de l'utiliser après un traitement chimique.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Références bibliographiques

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[1] Bouras O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.

[2] Blais J.F., Dufresne S., and Mercier G. (2000). Etat de développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Rev. Sci. Eau, 12 (4), 687-711.

[3] Moore J. W. (1991). Inorganic Contaminants of Surface Water. Research and Monitoring Priorities. Springer – Verlag, NewYok.

[4] Baize D. (1997). Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols. INRA Editions, Paris (France), 408.

[5] Pichard A., Bisson M., Houeix N., Gay G., Jolibois B., Lacroix G., Lefevre J.P., Magaud H., Morin A., Rose M. and Tissot S. (2005). Nickel et ses dérivés. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

[6] Casas S. (2005). Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule Mytilus galloprovencialis, en milieu méditerranéen. Thèse de Doctorat de
[9] Charlot G. Chimie analytique et quantitative : Méthodes chimiques et physicochimique. Tome 1, Ed. Masson et C^{ie}, Paris, 29-40.

l'université du Sud Toulon Var, 276.

[7] Doyle F. M. and Liu Z. (2003). The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of Cu^{2+} and Ni^{2+}. Journal of Colloid and Interface Science, 258, 396–403.

[8] Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A. and Gomez Pineda E. A. (1999). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic sugar cane bagasse. Bioresource Technology, 68, 95-100.

[10] Kongsricharoern N. and Polprasert C. (1996). Chronium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process. Water Science and Technology, 34, 109-116.

[11] Kabdasli I., Gurel M. and Tunay O. (2000). Characterisation and treatment of textile printing waste waters. Environmental Technology, 21, 1147-1155.

[12] Chuah T. G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S. and Thomas Choong S. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbant for heavy metal and dye removal: an overview. Desalination, 175, 305 -316.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[13] Khan S.U. (1980). Fundamental aspects of pollution control and environmental science. Elsevier, New York.

[14] Chitour C.E. (2004). Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, O.P.U (Alger).

[15] Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass. mica and platinum, J. Am. Chem. Soc, 40, 1361–1403.

[16] Langmuir I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, 38, 2221–2295.

[17] Freundlich H.M.F. (1926). Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK.

[18] Freundlich H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, 57, 385–470.

[19] Temkin M.I., and Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physiochim, URSS, 12, 327–356.

[20] Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S. and Yi J. (2004). Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a tinplating method. Environ. Sci. Technol. 38, 924–931.

[21] Aharoni C. and Ungarish M. (1977). Kinetics of activated chemisorptions. Part 2. Theoretical models. Journal of the Chemical Society—Faraday Transactions, 73, 456–464.

[22] Ho Y. S. and McKay G. (1999). Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 5(4), 409-417.

[23] Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24 (4), 1–39.

[24] Ho Y.S. and McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research, 34, 735–742.

[25] Malkoc E. (2006). Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of Thuja orientalis. Journal of Hazardous Materials, 137, 899–908.

[26] Oliveira W.E., Franca A.S., Oliveira L.S. and Rocha, S.D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 152, 1073–1081.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[27] Subbaiah M. V., Vijaya Y., Kumar N. S., Reddy A. S. and Krishnaiah A. (2009). Biosorption of nickel from aqueous solutions by Acacia leucocephala bark: Kinetics and equilibrium studies. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 74, 260–265.

[28] Al-Anber Z.A. and Abu Dayeh Matouq M. (2008). Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. Journal of Hazardous Materials, 151, 194–201.

[29] Norhafizah binti A. H, Nurul Aimi binti .R and Wong Chee S. Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Papaya Seed. Asian Transactions on Engineering (Volume 01 Issue 05, 49-55).

[30] Romero-Gonzaˇılez J., Peralta-Videa J.R., Rodrıˇıguez E., Delgado M. and Gardea-Torresdey J.L. (2006). Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. Bioresour. Technol., 97 (1), 178–182.

[31] Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M. and Montiel A. (2008). The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. Fuel, 87, 2582–2589.

[32] Cayllahua J. E. B., de Carvalho R. J. and Torem M. L. (2009). Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel (II) ions onto bacteria strain, Rhodococcus opacus». Minerals Engineering, 22, 1318–1325.

[33] Pahlavanzadeh H., Keshtkar A.R., Safdari J. and Abadi Z. (2010). Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies». Journal of Hazardous Materials, 175, 304–310.

[34] Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K. and Velan M. (2005). Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. Separation and Purification Technology, 44, 53–59.

[35] Nuhoglu Y. and Malkoc E. (2009). Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. Bioresource Technology, 100, 2375–2380.

[36] Martinez-Garcia G., Bachmann R. Th., Williams C. J., Burgoyne A. and Edyvean R. G.J. (2006). Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. International Biodeterioration & Biodegradation, 58, 231–238.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[37] Pagnanelli F., Mainelli S., Veglio F. and Toro L. (2003). Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. Chemical Engineering Science, 58, 4709 – 4717.

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

[39] Fiol N., Villaescusas I., Martinez M., Miralles N., Poch J. and Serarols J. (2006). Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stones waste. Separation and purifaction Technology, 50, 132-140.

[40] Ajmal M., Khan A.H. and Ahmad S. (1998). Role of sawdust in the removel of copper (II) from industrial wastes. Wat. Res., 32, 3085-3091.

[41] Barka N., Abdennouri M., Boussaoud A. and EL Makhfouk M. (2010). Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto Scolymus hispanicus L. as low-cost natural biosorbent. Desalination, 258, 66–71.

[42] Iftikhar A.R., Bhatti H.N., Hanif M. A. and Nadeem R. (2009). Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. Journal of Hazardous Materials, 161, 941–947.

[43] Malkoc E., Nuhoglu Y. and Dundar M. (2006). Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials, B138, 142–151.

[44] Vinod V.T.P., Sashidhar R.B. and 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.

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

[46] Al-Anber Z. A. and Al-Anber M. A. S. (2008). Thermodynamics and Kinetic Studies of Iron (III) Adsorption by Olive Cake in a Batch System. J. Mex. Chem. Soc., 52(2), 108-115.

[47] Sari A. and Tuzen M. (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.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[48] Doyurum S. and Çelik A. (2006). Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake. Journal of Hazardous Materials, B138, 22–28.

[49] Nieto L.M., Ben Driss Alami S., Hodaifa G., Faur C., Rodriguez S., Gimenez J. A. and Ochando J. (2010). Adsorption of iron on crude olive stones. Industrial Crops and Products, 32, 467–471.

[50] Blázquez G., Martín-Lara M.A., Tenorio G. and Calero M. (2011). Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Chemical Engineering Journal, 168, 170–177.

[51] Reddy D. H. K., Seshaiah K., Reddy A.V.R., Madhava Rao M. and Wang M.C. (2010). Biosorption of Pb^{2+} from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials, 174, 831–838.

[52] Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C. and Karatas M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. Journal of Hazardous Materials, 141, 77–85.

[53] Salim R., Al-Subu M. and Dawod E. (2008). Efficiency of removal of cadmium from aqueous solutions by plant leaves and the effects of interaction of combinations of leaves on their removal efficiency. Journal of Environmental Management, 87, 521–532.

[54] Bueno B.Y.M., Torem M.L., Molina F. and de Mesquita L.M.S. (2008). Biosorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by R. opacus: Equilibrium and kinetic studies. Minerals Engineering, 21, 65–75.

[55] Bhattacharyya K. G., Sarma J. and Sarma A. (2009). Azadirachta indica leaf powder as a biosorbent for Ni (II) in aqueous medium. Journal of Hazardous Materials, 165, 271–278.

[56] Witek-Krowiak A., Szafran R. G. and Modelski S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. Desalination, 265, 126–134.

[57] Amouretti M.C. and Comet G. (2000). Le livre de l'olivier, Ed. Edisud, France.

[58] Cimato A. (1990). Les qualités de l'huile d'olive vierges et les facteurs agronomiques. Olivae, 31, 20-31.

[59] Talantikite M. and Ait-Amar H. (1988). Composition acidique des huiles d'olives des trois cultivars d'Algérie, Olivae, 5(23), 29-31.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[60] Fedeli E. (1977). Lipids of olives. Fats other lipids, 5,58 – 64.

[61] Nefzaoui A. (1987). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous produits. Olivae, 4(19), 17-28.

[62] Conseil Oléicole International. (1989). Les grignons de l'olive et leurs huiles. III^{ème} année mondiale de l'olivier, CE/R. 31/Doc. n°3.

[63] Konstas A.S. (1986). Les grignons d'olive et leur carbonisation. Oléagineux, 41(1), 31-33.

[64] Uzzan A. (1992). Huile d'olive, In : Manuel des corps gras (Karleskind A. Coordinateur). Tome1, Lavoisier, 763-767, Paris.

[65] Giovacchino L. Di. (1989). Systèmes de mise en œuvre des olives : séparation des l'huile des moûts. Olivae, 6(26), 21-29.

[66] Giovacchino L. Di. (1991). L'extraction de l'huile des olives par les systèmes de la pression, de la centrifugation et de la percolation : incidence des techniques d'extraction sur les rendements en huile. Olivae, 36, 14-41.

[67] Unal M. K. (1994). Polyphénols, o-diphénols et acides phénoliques totaux dans les grignons d'olives et les margines. Olivae, 15, 34-35.

[68] Ayerb F. R. and Lope J. H. (1969). Generalidades sobre la extraccion del aceite del orujo de aceituna médiante dissolventes . Grasas y aceites, 20(2), 85-94.

[69] Boari G., Brunetti A., Passino R. and Rozzi A. (1984). Anaerobic digestion of olive oil mill waste-waters. Agricultural wastes, 10, 161-175.

[70] Perrin J.L. (1992). Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. Revue Française des corps gras, 39(1/2), 25-31.

[71] Ranalli A. (1991). L'influence des huileries d'olive : proposition en vue de son utilisation et de son épuration. I et II partie Olivae n° 37, 30-39, 38, 26-40.

[72] Trigui A. (2008). Etude en vue d'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation énergétique des sous produits de l'oliveraie en Tunisie. PNUD-Tunisie. Projet (00058135).

[73] Hamdi M. (1993). Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olive : l'utilité de la microbiologie industrielle. Olivae, 46, 20-23,

[74] Blazquez G., Harnainz F., Caleo M. and Ruiz-Nunez L.F. (2005). Removal of cadmium ions with olive stones: the effects of some parameters. Process biochemistry, 40, 2649-2654.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[75] Gharib H. and Ouderni A. (2005). Transformation du grignon d'olive tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique. Récent progrès en génie civil, n° 92, Ed SFGP, Paris, France.

[76] Ubago-Perez R., Carrasco-Marin F., Fairen-Jimenez D. and Moreno-Castilla C. (2006). Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. Microporous and Mesoporous Materials, 92, 64-70.

[77] Baccar R., Blánquez P., Bouzid J., Feki M. and Sarrà M. (2010). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. Chemical Engineering Journal, 165, 457–464.

[78] Naib N. (2006). Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.

[79] Cimino G., Cappello R.M., Caristi C. and Toscano G. (2005). Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants. Chemosphere, 61, 947–955.

[80] Aljundi I. H. and Jarrah N. (2008). A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake. Journal of analytical and applied pyrolysis. 81, 33–36.

[81] Rodriguez G., Lama A., Rodriguez R., Jime´nez A., Guille´n R. and Ferna´ndez-Bolan˜os J. (2008). Olive stones an attractive source of bioactive and valuable compounds. Bioresource Technology, 99, 5261–5269.

[82] Mdaghri Alaoui S., Arrachidi F., El Hassani F.Z., Aissam H., Merzonki M. and Benlemlih M. (2005). Traitement et valorisation des margines marocaines par les procédés biotechnologiques. 3eme journée internationale des Géosciences de l'environnement. El Jadida, Universite Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc.

[83] Norme française homologuée NF V 03-921 (1967). Détermination de la teneur en eau.

[84] Norme française homologuée NF V 03- 924 (1976). Détermination de l'extrait de l'hexane.

[85] Meziane S. (2007). Modélisation de l'extraction de l'huile de grignon d'olive. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

[86] Murphy, Jr, T.D. (1977). Design and analysis of industrial experiments. Chemical Engineering, June 6, 168-182.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[87] Perrin R. and Scharff J.P. (1995). Chimie Industrielle. Masson, Paris.

[88] Goupy J. (1999). Plans d'expérience pour surfaces de réponse. Dunod, Paris.

[89] Plackett R. L. and Burman J.P. (1946). The Design of Optimum Multifactorial Experiments. Biometrika, 33, 305-325.

[90] Goupy J. (2006). Les plans d'expériences. Revue Modulad, Numéro 34, 55-64.

[91] Box, G. E. P. and Behnken D. W. (1960). Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. Technometrics, 2, 455-475.

[92] Hansen H. K., Arancibia F. and Gutiérrez C. (2010). Adsorption of copper onto agriculture waste materials. Journal of Hazardous Materials, 180, 442–448.

[93] Dursun A.Y. (2006). A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper and lead ions onto pretreated Aspergillus niger. Biochem. Eng. J., 28 187–195.

[94] Ajmal M., Rao R.A.K., Ahmad R., and Khan M.A. (2006). Adsorption studies on Parthenium hysterophorous weed: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. Journal of Hazardous Materials, B135, 242–248.

[95] Hanif M.A.H., Nadeem R., Bhatti H.N., Ahmad N.R. and Ansari T.M. (2007). Ni (II) biosorption by Cassia fistula (golden shower) biomass. Journal of Hazardous Materials, B139, 345–355.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Annexes

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Annexe 1 : Principe de la technique d'analyse par spectroscopie UV –Visible

Un spectrophotomètre est Composé essentiellement d'une source de lumière, d'un monochromateur, d'une cellule d'absorption et d'un détecteur. Ces constituants sont schématisés dans la figure:

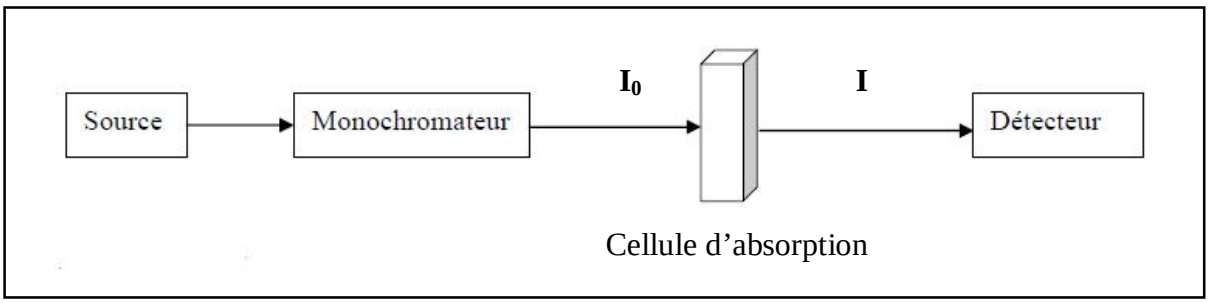


Figure : Les constituants d'un spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est basée sur l'absorption de radiations lumineuses dans les domaines de l'ultraviolet (200 - 400 nm) et du visible (400-900 nm) par les molécules d'un échantillon dilué dans une solution donnée. C'est la méthode la plus utilisée pour quantifier les différents éléments organiques et inorganiques.

La spectrophotométrie est basée sur une simple relation entre l'absorption des radiations par la solution et l'intensité de la couleur de celle-là. Cette couleur est due à des transitions électroniques dans les orbitales moléculaires d.

Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, un rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 atteint l'échantillon qui en absorbe une partie, le détecteur mesurant une intensité I. Le rapport de I à I_0 (en %) exprime la transmission T :

$$T\,(\%) = \frac{I_0}{I} \cdot 100$$

On utilise aussi la densité optique (ou absorbance) définie par la relation :

$$A = -\log \frac{I_0}{I}$$

L'absorbance A d'un échantillon est reliée à sa concentration par la loi de BEER-LAMBERT:

$$A = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot C_i$$

ε: coefficient d'extinction molaire (L. mol^{-1}. cm^{-1}),

L : longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm),

C_i : concentration de l'espèce i (mol. L^{-1}).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Annexe 2 : Table de Student

	Seuil de risque α									
DDL	0.50	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0001
1	1.000	3.078	6.314	12.706	31.281	63.657	127.32	318.31	636.62	6366.2
2	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	22.327	34.599	99.992
3	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.215	12.924	28.000
4	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610	15.544
5	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869	11.178
6	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959	9.082
7	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408	7.885
8	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041	7.120
9	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781	6.594
10	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587	6.211
11	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437	5.921
12	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318	5.694
13	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221	5.513
14	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140	5.363
15	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073	5.239
16	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015	5.134
17	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965	5.044
18	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922	4.966
19	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883	4.897
20	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850	4.837
21	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819	4.784
22	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792	4.736
23	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.768	4.693
24	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745	4.654
25	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725	4.619
30	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646	4.482
35	0.682	1.306	1.690	2.030	2.438	2.724	2.996	3.340	3.591	4.389
40	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551	4.321
45	0.680	1.301	1.679	2.014	2.412	2.690	2.952	3.281	3.520	4.269
50	0.679	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	2.937	3.261	3.496	4.228
60	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460	4.169
70	0.678	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	2.899	3.211	3.435	4.127
80	0.678	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	2.887	3.195	3.416	4.096
90	0.677	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	2.878	3.183	3.402	4.072
100	0.677	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	2.871	3.174	3.390	4.053
150	0.676	1.287	1.655	1.976	2.351	2.609	2.849	3.145	3.357	3.998
200	0.676	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	2.839	3.131	3.340	3.970
300	0.675	1.284	1.650	1.968	2.339	2.592	2.828	3.118	3.323	3.944
500	0.675	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	2.820	3.107	3.310	3.922
1000	0.675	1.282	1.646	1.962	2.330	2.581	2.813	3.098	3.300	3.906
infini	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291	3.891

DDL : degré de liberté

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Annexe 3 : Liste des figures

Figure 1: Diagramme de spéciation du nickel 8

Figure 2 : Différents types d'isothermes d'adsorption 13

Figure 3 : Composition physique de l'olive 23

Figure 4 : Diagramme de mise en œuvre des olives 25

Figure 5 : Valorisation des sous-produits oléicoles 29

Figure 6 : Flowsheet de la préparation des biosorbants utilisés 33

Figure 7 : Schéma du dispositif des expériences d'adsorption des ions nickel 34

Figure 8 : Courbe donnant l'absorbance des ions Ni^{2+} en fonction de la longueur d'onde 37

Figure 9 : Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration du nickel à la longueur d'onde 460 nm 37

Figure 10: Analyse par microscopie électronique à balayage des adsorbants 45

Figure 11 : Résidus en fonction du rendement ajusté de l'adsorption de Ni^{2+} sur NO 49

Figure 12 : Plan d'expériences de PB / Etude graphique des effets des facteurs de l'adsorption de Ni^{2+} sur NO 50

Figure 13 : Résidus en fonction du rendement ajusté de l'adsorption de Ni^{2+} sur PO 52

Figure 14: Plan d'expériences de PB / Etude graphique des effets des facteurs de l'adsorption de Ni^{2} sur PO 52

Figure 15 : Plan d'expériences de BB/ Etude graphique des effets des facteurs et des interactions de l'adsorption sur NO 57

Figure 16 : Plan d'expériences de BB/ Etude graphique des effets des facteurs et des interactions de l'adsorption de Ni^{2+} sur PO 59

Figure 17 : Contours et surfaces de réponses de l'adsorption du nickel sur les noyaux d'olives 61

Figure 18 : Contours et surfaces de réponses de l'adsorption du nickel sur la pulpe d'olives 63

Figure 19 : Cinétique d'adsorption des ions nickel sur NO et PO ([Mé] = 30 mg/L, pH = 3.5, m = 0.55 g, T = 25 °C) 64

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Figure 20 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre 65

Figure 21 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.....65

Figure 22 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du nickel sur NO et PO ([Mé] = 30 mg /L, pH = 3.5, m = 0.55 g, t_c = 60 mn) 66

Figure 23: Isothermes d'adsorption des ions Ni^{2+} sur NO et PO (pH = 3.5, m = 0.55 g, t_c = 60 mn, T = 25°C).....68

Figure 24 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir 70

Figure 25 : Tracé des transformées linéaires des isothermes de Freundlich et Temkin.....70

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Annexe 4 : Liste des tableaux

Tableau 1: Production et décharge de certains métaux lourds 4

Tableau 2: Effets toxiques du nickel sur la santé humaine 6

Tableau 3 : Effets du nickel sur l'environnement 7

Tableau 4 : Composition chimique de l'olive mûre en pourcentage de la matière sèche 24

Tableau 5 : Matrice de Plackett et Burman pour 03 facteurs 40

Tableau 6 : Premières lignes des matrices d'Hadamard 40

Tableau 7 : Matrice de box behnken à trois facteurs 43

Tableau 8 : Quelques caractéristiques du grignon d'olive 44

Tableau 9 : Plan de PB/ Facteurs étudiés et domaines de variation 47

Tableau 10 : Résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur les biosorbants obtenus avec le plan d'expériences de PB 47

Tableau 11: Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur NO 48

Tableau 12: Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur PO 50

Tableau 13 : Plan d'expériences de BB/ Facteurs étudiés et domaines de variation 53

Tableau 14 : Résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel sur les biosorbants obtenus avec le plan d'expériences de BB (T = 25°C, t_c = 30 mn) 54

Tableau 15 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du Ni^{2+} sur NO obtenus avec le plan d'expériences de BB 55

Tableau 16 : Analyse statistique des résultats de l'adsorption du nickel sur PO obtenus avec le plan d'expériences de BB 57

Tableau 17 : Valeurs optimales des variables et des rendements d'adsorption par les deux biosorbants 60

Tableau 18 : Valeurs des constantes cinétiques d'adsorption des deux modèles 66

Tableau 19 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du nickel sur NO et PO 67

Tableau 20 : Paramètres des modèles d'adsorption et coefficients de détermination 71

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Résumé

Le grignon d'olive est un sous-produit constituant les résidus solides résultant des technologies d'extraction de l'huile d'olive. Il est produit en grande quantité dans tout le bassin méditerranéen et son rejet dans la nature représente une importante source de pollution environnementale en raison de sa teneur élevée en substances organiques. Sa valorisation contribuerait à limiter l'impact de l'industrie oléicole sur l'environnement. Dans cette étude, la méthodologie des surfaces de réponses a été utilisée pour étudier l'adsorption en batch du nickel sur les noyaux et la pulpe d'olives. Le pH du milieu, la concentration initiale du métal et la masse de l'adsorbant ont été identifiés comme étant les facteurs les plus influents sur l'adsorption pour les deux biosorbants. Ces facteurs ont été ensuite optimisés en appliquant le plan expérimental de Box-Behnken.

La cinétique d'adsorption des ions de nickel sur les noyaux et la pulpe d'olives suit une loi cinétique du second ordre. L'adsorption des ions est beaucoup plus favorable sur la pulpe que sur les noyaux broyés d'olives. Le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption des ions du nickel sur les noyaux d'olives, tandis que celui de Freundlich parait plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption des ions sur la pulpe d'olives. Le processus d'adsorption sur la pulpe est spontané et endothermique, il est faisable mais non spontanée sur les noyaux broyés d'olives.

Mots clés : adsorption, ions nickel, pulpe et noyaux d'olives, méthodologie des surfaces de réponse, modélisation

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com