

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2019

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

# THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

Spécialité : Chimie analytique et environnement

## Application des noyaux de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau

Presenté par: **Mme. Fatma Zohra KHELAIFIA**

Devant le jury composé de :

Mr. DELIMI	Rachid	Président	Professeur	Université d'Annaba
Mr. HAZOURLI	Sabir	Encadreur	Professeur	Université d'Annaba
Mr. SEHILI	Tahar	Examineur	Professeur	Université de Constantine 1
Mr. AFFOUNE	Abed Mohamed	Examineur	Professeur	Université de Guelma
Mr. GHORAB	Med Fouzi	Examineur	Professeur	Université d'Annaba

## Dédicaces

*Je dédie ce travail,*

*A la mémoire de mes très chers parents, qui sont toujours dans mon esprit et dans mon cœur. J'aurais tant aimé qu'ils soient présents pour goûter le fruit de leurs efforts et leurs sacrifices pour moi. Ils étaient partis, mais leurs nobles valeurs et leurs conseils m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie professionnelle et personnelle. Que Dieu, le miséricordieux, les accueille dans son éternel paradis.*

*A mon très cher mari « Yassine », merci d'être toujours à mes côtés.*

*A la lumière de mes yeux, mes chers frères « AMAR & REZZAK »  
et mes chères sœurs, je vous exprime à travers ce travail mes  
sentiments de fraternité et d'amour.*

*A ma source de mes joies : mes chers enfants  
« OULFA & AHMED YAAQOUB »*

*A ma belle-famille & ma belle-sœur*

*A mes neveux et nièces*

*A « IBTISSAM, INESS, WISSEM, HANA & Amina »*

*A tous mes proches*

## Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation de Déchets Industriels (LTEVDI) du Département de chimie de l'université d'Annaba.

Tous d'abord je tiens à remercier mon directeur de thèse **Mr. Sabir HAZOURLI**, Professeur à l'université d'Annaba, et je lui exprime toutes mes reconnaissances pour son soutien et pour m'avoir offert le meilleur encadrement que je souhaitais.

Je tiens à remercier, **Mr. Rachid DELIMI**, Professeur à l'université d'Annaba, pour m'avoir fait un grand honneur en acceptant de présider ce jury.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des membres de jury : **Mr. Tahar SEHILI** (Professeur à l'université de Constantine 1), **Mr. Abed Mohamed AFFOUNE** (Professeur à l'université de Guelma) et **Mr. Mohamed Fouzi GHORAB** (Professeur à l'université d'Annaba) pour l'honneur et le plaisir qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie **Mr Ahmed MEHELLOU** pour les noyaux de dattes, ainsi que le chef de département de Génie Civil et les membres de l'équipe du laboratoire de « Matériaux de construction » de l'université d'Annaba pour leurs aides.

Je remercie également **Melle. Sana NOUACER**, **Mr. Ridha DJELLABI** et **Mr. Hacene BENDJEFFAL** pour leurs aides et discussions scientifiques ainsi que tous mes enseignants, tous les doctorants et ingénieurs de notre laboratoire.

Mes remerciements spéciaux vont également à ma belle-sœur **Nafissa** et ma très chère voisine **Houria** pour leurs soutiens et surtout pour s'occuper de mes enfants et leurs attachements pour eux pendant ces années de thèse.

J'aimerais réserver les derniers mots de remerciements à mes frères et sœurs, mon très cher mari, mes chers enfants (**Oulfa** et **Ahmed Yaaqoub**), ma belle famille et tous mes proches pour leurs soutiens permanents et tous ce qu'ils ont fait pour moi.

**KHELAIFIA Fatma Zohra**

# SOMMAIRE

**Dédicaces**

**Remerciements**

**Sommaire**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Abréviations**

**INTRODUCTION GENERALE**

1

**Références bibliographiques**

3

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET TRAITEMENTS**

**I.1. Introduction**

4

**I.2. Les métaux lourds**

4

**I.3. Principales sources d'exposition, origine des contaminations et utilisations**

5

**I.4. Chimie, spéciation et toxicité des métaux lourds**

7

**I.5. Normes et réglementations**

19

**I.6. Techniques de mesure**

20

**I.7. Procédés de traitement**

22

**I.8. Conclusion**

24

**Références bibliographiques**

25

**CHAPITRE II : TRAITEMENTS DES METAUX LOURDS PAR ADSORPTION**

**II.1. Introduction**

29

**II.2. Adsorption**

29

**II.2.1. Définition de l'adsorption**

29

**II.2.2. Types d'adsorption**

29

**II.2.3. Capacité d'adsorption**

30

**II.2.4. Mécanisme d'adsorption**

32

**II.2.5. Cinétique d'adsorption et modélisation**

34

**II.2.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre**

35

**II.2.5. 2. Modèle de pseudo-deuxième ordre**

36

II.2.5. 3. Modèle de diffusion intra-particules	37
II.2.5. 4. Modèle d'Elovich	37
II.2.6. Isotherme d'adsorption	38
II.2.7. Modélisation de l'adsorption	39
II.2.7.1. Modèle de Langmuir	39
II.2.7.2. Modèle de Freundlich	40
II.2.7.3. Modèle de Sips	41
II.2.7. 4. Modèle de Temkin	41
II.2.8. Aspect thermodynamique de l'adsorption	42
II.3. Adsorption des métaux sur matériaux classiques et les matériaux lignocellulosiques	42
II.3.1. Adsorption sur matériaux classiques	43
II.3.1.1. Les charbons actifs	43
II.3.1.2. Les zéolites	43
II.3.1.3. Les gels de silice	44
II.3.1.4. L'alumine activée	45
II.3.2. Adsorption sur les matériaux ligno-cellulosiques	46
II.3.2.1. Bref aperçu sur les matériaux ligno-cellulosiques	46
II.3.2.2 Synthèse bibliographique sur l'adsorption des métaux lourds sur les matériaux ligno-cellulosiques	50
II.4. Régénération des matériaux	51
II.5. Conclusion	53
<b>Références bibliographiques</b>	54

## **EXPERIMENTATION**

### **CHAPITRE III. MATERIELS ET METHODES**

III.1. Préparation et caractérisation de l'adsorbant	60
III.1.1. Préparation des noyaux de dattes	60
III.1.2. Caractérisation des noyaux de dattes	61
III.1.2.1. Analyse granulométrique	61
III.1.2.2. Surface spécifique (BET)	62
III.1.2.3. pH et Conductivité	62
III.1.2.4. Taux d'humidité	63
III.1.2.5. Taux de cendre	63

<b>III.1.2.6.</b> Point de charge zéro	63
<b>III.1.2.7.</b> Taux de cellulose brute	64
<b>III.1.2.8.</b> Taux de lignine de Klason	64
<b>III.1.2.9.</b> Détermination de la teneur en sucres	64
<b>III.1.2.1.</b> Fonctions de surface	65
<b>III.1.2.1.</b> Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	66
<b>III.1.2.12.</b> Analyse structurale par Spectroscopie Infrarouge IR	66
<b>III.1.2.13.</b> Analyse par diffraction des rayons X	67
<b>III.2.</b> Préparation des solutions et méthode de mesure des métaux étudiés	67
<b>III.3.</b> Essais d'adsorption des métaux étudiés sur les noyaux de dattes	70
<b>III.4.</b> Essais de régénération de noyaux de dattes après saturation en métaux lourds	71
<b>Références bibliographiques</b>	72

## **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>IV.1.</b> Caractérisation des noyaux de dattes	73
<b>IV.2.</b> Résultats des essais d'adsorption et de régénération des métaux sur les noyaux de dattes	77
<b>IV.2.1.</b> Résultats des essais d'adsorption et de régénération du Chrome (VI)	77
<b>IV.2.1.1.</b> Effet de la dose d'adsorbant	77
<b>IV.2.1.2.</b> Effet la concentration initiale et du temps de contact	78
<b>IV.2.1.3.</b> Effet de pH	79
<b>IV.2.1.4.</b> Effet de la température	80
<b>IV.2.1.5.</b> Effet de la force ionique	81
<b>IV.2.1.6.</b> Etude cinétique d'adsorption	82
<b>IV.2.1.7.</b> Modélisation de l'adsorption	86
<b>IV.2.1.8.</b> Etude thermodynamique	88
<b>IV.2.1.9.</b> Résultats de régénération	89
<b>IV.2.2.</b> Résultats des essais d'adsorption et de régénération du Cobalt (II)	90
<b>IV.2.2.1.</b> Effet de la dose d'adsorbant	90
<b>IV.2.2.2.</b> Effet la concentration initiale et du temps de contact	91
<b>IV.2.2.3.</b> Effet de pH	93
<b>IV.2.2.4.</b> Effet de la température	94
<b>IV.2.2.5.</b> Effet de la force ionique	94
<b>IV.2.2.6.</b> Etude cinétique d'adsorption	96

<b>IV.2.2.7. Modélisation de l'adsorption</b>	99
<b>IV.2.2.8. Etude thermodynamique</b>	101
<b>IV.2.2.9. Résultats de régénération</b>	102
<b>IV.2.3. Résultats des essais d'adsorption et de régénération du Nickel (II)</b>	103
<b>IV.2.3.1. Effet de la dose d'adsorbant</b>	103
<b>IV.2.3.2. Effet la concentration initiale et du temps de contact</b>	104
<b>IV.2.3.3. Effet de pH</b>	106
<b>IV.2.3.4. Effet de la température</b>	107
<b>IV.2.3.5. Effet de la force ionique</b>	108
<b>IV.2.3.6. Etude cinétique d'adsorption</b>	109
<b>IV.2.3.7. Modélisation de l'adsorption</b>	113
<b>IV.2.3.8. Etude thermodynamique</b>	116
<b>IV.2.3.9. Résultats de régénération</b>	116
<b>Références bibliographiques</b>	118
<b>CHAPITRE V : RESULTATS COMPARATIFS ET MECANISMES</b>	
<b>V.1. Récapitulatifs des résultats obtenus sur l'adsorption des métaux étudiés</b>	125
<b>V.2. Mécanismes</b>	129
<b>V.2.1. Le Chrome (VI)</b>	129
<b>V.2.2. Le Nickel (II) et le Cobalt (II)</b>	131
<b>Références bibliographiques</b>	133
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	135
<b>RESUMES</b>	

## Liste des Figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Figure I.1</b>	Diagramme pourbaix du <b>(a)</b> chrome, <b>(b)</b> cobalt et <b>(c)</b> nickel dans un système aqueux.	17
<b>Figure I.2</b>	Diagrammes de prédominance de la distribution relative de différentes espèces du <b>(a)</b> chrome (VI), <b>(b)</b> cobalt (II) et <b>(c)</b> nickel (II) dans l'eau en fonction du pH.	18
<b>Figure II.1</b>	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (La précipitation homogène est non représentée)	33
<b>Figure II.2</b>	Molécule adsorbée et configurations spatiales possibles de l'interface de l'adsorbant	33
<b>Figure II.3</b>	Mécanisme d'adsorption d'une molécule au sein d'un matériau de structure poreuse	34
<b>Figure II.4</b>	Les cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT	39
<b>Figure II.5</b>	Schéma de la structure d'un charbon actif	43
<b>Figure II.6</b>	Représentation linéaire de la structure des zéolites du type <b>(a)</b> cage sodalite, <b>(b)</b> A, <b>(c)</b> X et Y	44
<b>Figure II.7</b>	Aspect des gels de silice	45
<b>Figure II.8</b>	Représentation de la structure de la ligno-cellulosique montrant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine	47
<b>Figure II.9</b>	Distribution des constituants organiques importants dans MLC	48
<b>Figure II.10</b>	Représentation schématique d'une molécule de cellulose	49
<b>Figure II.11</b>	Les principaux sucres constituant les hémicelluloses	49
<b>Figure II.12</b>	Exemple de structure tridimensionnelle de lignine	50
<b>Figure III.1</b>	Aspects des noyaux de dattes et des tailles de grains obtenus après le broyage et le tamisage	60
<b>Figure III.2</b>	Dispositif de l'analyse granulométrique par tamisage (C NTROLS MILANC-ITALY)	61
<b>Figure III.3</b>	Système Dionex ICS-3000	65



<b>Figure III.4</b>	Schéma illustre le principe de la loi de Bragg	67
<b>Figure III.5</b>	Configuration d'un spectromètre monocanal à optique monofaisceau	70
<b>Figure IV.1</b>	Courbe granulométrique des N.D	74
<b>Figure IV.2</b>	Point de charge zéro du N.D	75
<b>Figure IV.3</b>	Observation des N.D par microscopie électronique à balayage (MEB)	76
<b>Figure IV.4</b>	Spectre IR des N.D	76
<b>Figure IV.5</b>	Spectre DRX des N.D	77
<b>Figure IV.6</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr (VI)	78
<b>Figure IV.7</b>	Effet de la concentration initiale du Cr (VI) et du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI)	79
<b>Figure IV.8</b>	Effet de pH sur l'adsorption du Cr (VI)	80
<b>Figure IV.9</b>	Effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI)	81
<b>Figure IV.10</b>	Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cr (VI) avec (a) NaCl, (b) CaCl <sub>2</sub>	82
<b>Figure IV.11</b>	Cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D à 20 °C selon les modèles : (a) Pseudo-premier ordre ; (b) Pseudo-deuxième ordre ; (c) Diffusion intra-particules ; (d) Elovich ; et (e) leurs comparaison avec l'expérimental avec [Cr (VI)] <sub>initiale</sub> =100 ppm	84
<b>Figure IV.12</b>	Isothermes d'adsorption du Cr (VI) selon le modèle (a) de Langmuir, (b) de Freundlich, (c) de Sips, (d) de Temkin ; et (e) Comparaison d'isotherme expérimental à ceux calculés théoriquement à 20 °C	87
<b>Figure IV.13</b>	Désorption du Cr (VI) en utilisant (a) des différents éluents, (b) cycles de régénération avec NaOH NaOH	90
<b>Figure IV.14</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Co (II)	91
<b>Figure IV.15</b>	Effet de la concentration initiale du Co (II) et du temps de contact sur l'adsorption du Co (II)	92
<b>Figure IV.16</b>	Effet de pH sur l'adsorption du Cr (VI)	93
<b>Figure IV.17</b>	Effet de la température sur l'adsorption du Co (II)	94

<b>Figure IV.18</b>	Effet de la force ionique sur l'adsorption du Co (II) avec : <b>(a)</b> NaCl, <b>(b)</b> CaCl <sub>2</sub>	95
<b>Figure IV.19</b>	Cinétique d'adsorption du Co (II) sur les N.D à 20 °C selon les modèles : <b>(a)</b> Pseudo-premier ordre ; <b>(b)</b> Pseudo-deuxième ordre ; <b>(c)</b> Diffusion intra-particules ; <b>(d)</b> Elovich ; et <b>(e)</b> leurs comparaison avec l'expérimental avec [Co (II)] <sub>initiale</sub> =100ppm	97
<b>Figure IV.20</b>	Isothermes d'adsorption du Co (II) selon le modèle <b>(a)</b> de Langmuir, <b>(b)</b> de Freundlich, <b>(c)</b> de Sips, <b>(d)</b> de Temkin ; et <b>(e)</b> Comparaison d'isotherme expérimental à ceux calculés théoriquement à 20 °C	100
<b>Figure IV.21</b>	Désorption du Co (II) en utilisant <b>(a)</b> des différents éluents, <b>(b)</b> cycles de régénération avec HCl	103
<b>Figure IV.22</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Ni (II)	104
<b>Figure IV.23</b>	Effet de la concentration initiale du Ni (II) et du temps de contact sur l'adsorption du Ni (II)	105
<b>Figure IV.24</b>	Effet de pH sur l'adsorption du Ni (II)	107
<b>Figure IV.25</b>	Effet de la température sur l'adsorption du Ni (II)	108
<b>Figure IV.26</b>	Effet de la force ionique sur l'adsorption du Ni (II) avec <b>(a)</b> NaCl, <b>(b)</b> CaCl <sub>2</sub>	109
<b>Figure IV.27</b>	Cinétique d'adsorption du Ni (II) sur N.D à 20 °C selon les modèles : <b>(a)</b> Pseudo-premier ordre ; <b>(b)</b> Pseudo-deuxième ordre ; <b>(c)</b> Diffusion intra-particules ; <b>(d)</b> Elovich ; et <b>(e)</b> leurs comparaison avec l'expérimental avec [Ni (II)] <sub>initiale</sub> =100ppm	112
<b>Figure IV.28</b>	Isothermes d'adsorption du Ni (II) selon le modèle <b>(a)</b> de Langmuir, <b>(b)</b> de Freundlich, <b>(c)</b> de Sips, <b>(d)</b> de Temkin ; et <b>(e)</b> Comparaison d'isotherme expérimental à ceux calculés théoriquement à 20 °C	115
<b>Figure IV.29</b>	Désorption du Ni (II) en utilisant <b>(a)</b> des différents éluents, <b>(b)</b> cycles de régénération avec HCl	117
<b>Figure V.1</b>	Mécanismes possibles pour l'élimination du Cr (VI) par un biomatériau	131
<b>Figure V.2</b>	Représentation d'un mécanisme d'échange d'ions	131
<b>Figure V.3</b>	Représentation des interactions possibles entre un biomatériau et le nickel (Ni <sup>2+</sup> )	132

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau I.1</b>	Les effets aigus ainsi que les effets chroniques non cancérogènes et cancérogènes induits par les différentes formes chimiques de métaux étudiés (Chrome, Cobalt et Nickel)	10
<b>Tableau I.2</b>	Les lignes directrices de l'OMS pour l'eau potable	19
<b>Tableau I.3</b>	Valeurs limites des métaux lourds dans les rejets d'effluents liquides industriels de consommation humaine	20
<b>Tableau II.1</b>	Propriétés physiques des adsorbants	46
<b>Tableau II.2</b>	Teneurs de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans quelques résidus et déchets agricoles	48
<b>Tableau II.3</b>	Quelques travaux sur l'adsorption des métaux étudiés sur les matériaux ligno-cellulosiques	51
<b>Tableau IV.1</b>	Propriétés physico-chimiques du N.D	74
<b>Tableau IV.2</b>	Les constantes de la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D à 20 °C	85
<b>Tableau IV.3</b>	Les constantes de Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D	88
<b>Tableau IV.4</b>	Valeurs de $R_L$ pour l'adsorption du Cr (VI) sur N.D à 20 °C	88
<b>Tableau IV.5</b>	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D	89
<b>Tableau IV.6</b>	Les constantes de la cinétique d'adsorption du Co (II) sur les N.D à 20 °C	98
<b>Tableau IV.7</b>	Les constantes de Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin des isothermes d'adsorption du Co (II) sur les N.D	101
<b>Tableau IV.8</b>	Valeurs de $R_L$ pour l'adsorption du Co (II) sur N.D à 20 °C	101
<b>Tableau IV.9</b>	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Co (II) sur les N.D	102
<b>Tableau IV.10</b>	Les constantes de la cinétique d'adsorption du Ni (II) sur les N.D à 20 °C	111
<b>Tableau IV.11</b>	Les constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips des isothermes d'adsorption du Ni (II) sur les N.D	114

<b>Tableau IV.12</b>	Valeurs de $R_L$ pour l'adsorption du Ni (II) sur N.D à 20 °C	114
<b>Tableau IV.13</b>	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Ni (II) sur les N.D	116
<b>Tableau V.1</b>	Comparaison de l'adsorption des métaux étudiés sur matériaux ligno-cellulosiques	126

## Abréviations

ND : Noyaux de Dattes

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

US NTP : United States National Toxicology Program

IARC : International Agency for Research on Cancer

CIRC : Centre international de recherche sur le cancer

EPA : Environmental Protection Agency

IRIS : Integrated Risk Information System

U.E : Union Européenne

WHO : World Health Organization

OMS : Organisation Mondiale de Santé

JORA : Journal Officiel République Algérienne

ICP : Inductively Coupled Plasma

$\chi^2$  : le Chi-carré test

$q_{eq}$  : la capacité d'équilibre de l'adsorbant obtenu à partir de l'expérience (mg/g)

$q_{calc}$  : la capacité d'équilibre calculée (mg/g)

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

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

$K_1$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-deuxième ordre (mg/g.min)

h : Le taux d'adsorption initiale (mg/g. min)

$K_d$  : la constante de diffusion intra-particules (mg/(g.min<sup>1/2</sup>))

$q_m$  : la quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface d'adsorbant (mg/g)

$K_L$  : est la constante de Langmuir (L/mg)

$R_L$  : facteur de séparation ou paramètre d'équilibre de Langmuir

$K_F$  : constantes de Freundlich (mg<sup>1-1/n</sup>.L<sup>1/n</sup>. g<sup>-1</sup>)

$K_S$  : est la constante de Sips liée avec une constante d'affinité (mg.L)<sup>-1/n</sup>

R : la constante universelle des gaz (8.314 J/K.mol)

$b_T$  : le constante d'isotherme de Temkin (J/mol)

$A_T$  : la constante de liaison à l'équilibre (L/mg)

BDDT : Brunauer, Deming, Deming, Teller

MLC : Matériau Ligno-cellulosique

BET : Méthode de Brunauer, Emmett et Teller pour mesurer la surface spécifique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

IR : Infrarouge

DRX : Diffraction des Rayons X

PAR : 4-(2-pyridylazo) résorcinol

PCZ : Point de Charge Zéro

SAA : spectrométrie d'absorption atomique

m : masse de noyaux de dattes (g)

$C_e$  : concentration résiduelle du métal (à l'équilibre) (mg/L).

$C_0$  : concentration initiale du métal (mg/L).

t : temps (min)

T : Temperature (K)

D : la dose d'adsorbant (g/L)

$\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie (J/mol.K)

$\Delta H^\circ$  : variation de l'enthalpie (kJ/mol)

$\Delta G^\circ$  : variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

H : taux d'humidité (%)

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'eau est une matière vitale ; sa consommation pour l'industrialisation, l'agriculture etc. devient accrue surtout pour les pays en voie de développement où les conditions climatiques limitent l'abondance de cette eau (Mise et Gurani, 2013). Ce développement économique ne va pas sans conséquence sur le devenir de l'eau consommée. En effet la production industrielle et agricole déversent énormément de sous produits non réutilisés qui font une pollution organique et/ou métallique pouvant générer des toxicités variées pour l'environnement notamment aquatique (Senthilkumaar et al., 2000). Parmi les polluants qui ont un impact environnemental grave, les métaux lourds qui constituent un intéressement et une préoccupation auprès des organisations mondiales de protection de l'environnement (PEA) et de la santé publique (OMS). La dangerosité d'un métal lourd donné, est fonction de sa concentration, de son espèce et de sa présence dans l'écosystème : sol, eau, particules de poussières dans l'air. Par exemple pour le métal Chrome étudié, il devient toxique dans l'eau potable à une concentration de 50 µg/L (WHO, 2011). Compte tenu de l'effet négatif sur la santé végétale, animale y compris l'homme, réduire ou éliminer ces métaux lourds de l'environnement devient une nécessité. Pour répondre à ce problème, nombreuses techniques ont été développées pour éliminer ces métaux. Ces techniques incluent la précipitation chimique (Safdar et al., 2011), l'échange d'ions (Fil et al., 2012), l'extraction liquide-liquide (Devi et Nayak, 2014), les techniques membranaires (Mohsen-Nia et al., 2007) et les procédés biologiques en aérobie et anaérobie (Chen et Gu, 2005). Cependant, la plupart de ces méthodes souffrent de certains inconvénients tels que le coût élevé et la difficulté de la mise en œuvre, etc. Pour cette raison, plusieurs chercheurs se sont orientés vers l'adsorption comme technique de traitement pour enlever les ions métalliques de l'eau et de l'environnement d'une manière générale. Néanmoins, ce type de traitement est tributaire du matériau adsorbant donc du coût opérationnel et de l'impact environnemental. Pour atteindre cet objectif de choix de bons adsorbants, d'immenses recherches ont été orientées vers la valorisation des déchets agricoles et de la mer mais aussi des sous produits industriels. A titre d'exemple on peut citer : les noyaux d'olives (Fiol et al., 2006), les tiges de palmier (Nouacer et al., 2016), les déchets de thé (Malkoc et Nuhoglu, 2005 ; Albadarin et al., 2013) et les algues (Vijayaraghavan et al., 2005). L'objectif de cette présente étude est de valoriser un déchet naturel local en l'occurrence les noyaux de dattes du sud de l'Algérie (région d'Oued-Souf) en tant qu'adsorbant pour éliminer par adsorption en mode batch, le Cr (VI), le Co (II) et le Ni (II) en solution aqueuse. L'emploi de ce matériau nécessite au préalable sa caractérisation structurale et texturale (Surface BET, DRX, IR etc.). Pour l'optimisation du traitement d'adsorption, il a été nécessaire de tester un certains nombre de paramètres



## INTRODUCTION GENERALE

---

influent la technique à savoir la masse de l'adsorbant, la concentration en métal lourd etc. En conséquence, cette thèse est divisée en deux parties. La première est l'étude bibliographique composée de deux chapitres :

- le premier chapitre regroupe des généralités sur la pollution des eaux par les métaux lourds ainsi que leurs traitements,
- et le deuxième chapitre représente les fondamentaux théoriques du traitement par adsorption sur des matériaux classiques et les biomatériaux. Les différentes possibilités de régénération des matériaux sont abordées aussi.

La deuxième partie de cette thèse est l'étude expérimentale composée de trois chapitres :

- le premier chapitre est consacré à la description de l'ensemble de matériels et des méthodes de caractérisation de l'adsorbant et de mesure de l'adsorption et de désorption des métaux étudiés,
- le deuxième chapitre présente les résultats avec leurs discussions de la caractérisation de l'adsorbant ainsi que l'optimisation de l'adsorption avec les modélisations cinétiques et thermodynamiques nécessaires. Il sera exposé aussi les résultats d'une étude d'usure du matériau en adsorbant et désorbant chacun des métaux étudiés.
- le dernier chapitre est une étude comparative des résultats d'adsorption obtenus avec ceux de la littérature avec proposition de mécanismes.

A la fin de cette thèse, une conclusion générale rassemble les résultats obtenus mettant en relief l'efficacité de la technique d'adsorption employée, le bon choix du matériau et les perspectives de l'utiliser commercialement à faible coût.

### Références bibliographiques

**Albadarin A.B., Mangwandi C., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N.M., Khraisheh M., 2013.** Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J. Environ. Manage.* 114, p 190-201.

**Chen Y., Gu G., 2005.** Preliminary studies on continuous chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process, *Bioresour. Technol.* 96 (15), p 1713-1721.

**Devi N.B., Nayak B., 2014.** Liquid-liquid extraction and separation of copper (II) and nickel (II) using LIX®984N. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* 114, p 937-943.

**Fil B.A., Boncukcuoglu R., Yilmaz A.E., Bayar S., 2012.** Adsorption of Ni (II) on ion exchange resin: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Chem. Eng.* 29, p 1232-1238.

**Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., 2006.** Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Sep. Purif. Technol.* 50, p 132-140.

**Malkoc E., Nuhoglu Y., 2005.** Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *Journal of Hazardous Materials.* B127, p 120-128.

**Mise S.R., Gurani K.B., 2013.** Adsorption studies of fluoride on activated carbon derived from phoenix dactylifera (date plum) seeds. IC-RICE Conference Issue, *International Journal of Research in Engineering and Technology.* eISSN: 2319-1163 | pISSN: 2321-7308, p 329-333.

**Mohsen-Nia M., Montazeri P., Modarress H., 2007.** Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination.* 217 (1-3), p 276-281.

**Nouacer S., Hazourli S., Djellabi R., Khelaifia F.Z., Hachani R., Ziati M., 2016.** Using a New Lignocellulosic Material Based on Palm Stems for Hexavalent Chromium Adsorption in Aqueous Solution. *Int. J. Environ. Res.* 10 (1), p 41-50.

**Safdar M., Mustafa S., Naeem A., Mahmood T., Waseem M., Tasleem S. Ahmad T., Siddique M.T., 2011.** Effect of sorption on Co (II), Cu (II), Ni (II) and Zn (II) ions precipitation. *Desalination.* 266 (1-3), p 171-174.

**Senthilkumaar S., Bharathi S., Nithyanandhi D., Subburam V., 2000.** Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Bioresource Technology.* 75, p 163-165.

**Vijayaraghavan K., Jegamb J., Palaniveluc K., Velana M., 2005.** Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology.* 44, p 53-59.

**WHO: World Health Organization, 2011.** Guidelines for drinking-water quality. 4th edition, WHO (World Health Organization) Ed. 564 p.

# ***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

***CHAPITRE I :***  
***POLLUTION DES EAUX PAR LES***  
***METAUX LOURDS ET LEURS***  
***TRAITEMENTS***

### **I.1. Introduction**

La présence de métaux lourds dans l'environnement et plus précisément aquatique résulte de la présence de ces substances polluantes naturellement dans les ressources minières ainsi que des différentes activités humaines qui utilisent ou produisent ces métaux lourds. Ces éléments représentent un risque important pour la santé publique, principalement du fait qu'ils sont non biodégradables et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. Par conséquent, il est recommandé de réduire ou d'éliminer totalement ces polluants des écosystèmes par des processus de traitement efficaces et peu coûteux et de mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (domestiques, industrielles, ou agricoles).

### **I.2. Les métaux lourds**

Le terme «métaux lourds» a été introduit dans la littérature scientifique par le savant Danois Niels Bjerrum (Bjerrum, 1936), où il décrit les métaux lourds comme des éléments qui ont une densité de  $7,0 \text{ g/cm}^3$  et au-dessus. Au cours des années, cette définition a été modifiée par de nombreux auteurs. Finalement ce terme est difficile à définir, car il n'existe pas de définition unique disponible qui identifie clairement un élément comme étant un métal lourd mais comprend généralement des métaux qui ont un effet toxique. De nombreuses définitions ont été proposées dont certaines sont basées sur la densité, certaines sur le nombre atomique ou poids atomique, et d'autres sur les propriétés chimiques ou la toxicité (Duffus, 2002). Ces définitions sont énumérées dans le rapport technique de l'IUPAC comme suit:

**\* Définitions en termes de densité (Poids spécifique) :**

- Métal ayant une densité plus grande que  $4 \text{ g/cm}^3$ .
- Métal avec une densité supérieure à  $3,5\text{-}5 \text{ g/cm}^3$ .
- Métal avec une densité supérieure à  $4,5 \text{ g/cm}^3$ .
- Métal ayant une densité de  $5 \text{ g/cm}^3$  ou plus.
- Élément ayant une densité supérieure à  $6 \text{ g/cm}^3$ .

**\* Définition en termes de poids atomique (Masse atomique relative) :**

- Métal avec un poids atomique élevé.
- Métal de poids atomique supérieur au sodium.
- Élément métallique avec un poids atomique élevé, (par exemple le mercure, le chrome, le cadmium, l'arsenic et le plomb) qui auraient tendance à s'accumuler dans la chaîne alimentaire.

## CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

- "Métaux lourds" est un terme collectif pour les métaux de masse atomique élevée, en particulier les métaux de transition qui sont toxiques et ne peuvent pas être traités par des organismes vivants, tels que le plomb, le mercure et cadmium.

- Élément métallique avec un poids atomique élevé, (par exemple le mercure, le chrome, le cadmium, l'arsenic et le plomb) qui aurait tendance à s'accumuler dans la chaîne alimentaire.

### \* Définitions en termes de nombre atomique:

- En microscopie électronique, le métal de numéro atomique élevé utilisé pour introduire la densité d'électrons dans un échantillon biologique par coloration, coloration négative ou l'ombrage.

- Dans la nutrition des plantes, un métal à numéro atomique élevé, par exemple Cu, Zn, Ni, Pb, présents dans les sols empêchant la croissance.

- Tout métal avec un numéro atomique au-delà du numéro du calcium.

- Tout élément ayant un numéro atomique supérieur à 20.

- Métal avec un numéro atomique entre 21 (scandium) et 92 (uranium).

### \* Définitions basées sur d'autres propriétés chimiques :

- "métaux lourds" est le nom d'une gamme d'alliages très denses utilisés pour le criblage de rayonnement ou d'équilibrage. Les densités varient de 14,5 g/cm<sup>3</sup> pour 76 % W, 20 % Cu, 4 % Ni, à 16,6 g/cm<sup>3</sup> pour 90 % W, 7 % Ni, 3 % Cu.

- Tous les métaux qui réagissent facilement avec la dithizone (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), par exemple le zinc, le cuivre, le plomb, etc.

- Les éléments métalliques de poids moléculaire relativement élevé.

### \* Définitions sans bases claires autre que la toxicité :

- Les éléments couramment utilisés dans l'industrie s'ils ne sont ni dense ni entièrement métallique. Ils comprennent : As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Se, Zn.

- Terme générique se référant au : plomb, cadmium, mercure et d'autres éléments qui sont généralement relativement toxiques dans la nature; récemment, le terme « éléments toxiques » est utilisé. Parfois, ce terme est attribué à ces composés.

### I.3. Principales sources d'exposition, origine des contaminations et utilisations

Les hommes sont exposés aux métaux lourds par quatre compartiments environnementaux qui sont l'air, l'eau, les aliments et le sol. Ces métaux peuvent entrer dans l'environnement par plusieurs voies, à la fois naturelle ou anthropique dédié aux activités humaines.

### ▪ Origines anthropiques

Les activités humaines ont perturbé la distribution naturelle des métaux lourds dans l'environnement. Ces activités présentent une source de pollution résultant essentiellement de l'irrigation des champs agricoles et les utilisations de pesticides et d'engrais ([Hani et Pazira, 2011](#)) et d'autre part aux rejets industrielles et domestiques. Chaque année, le secteur agricole utilise des tonnes de métaux lourds comme micronutriments (Zn, Mn, Fe, Co, Cu et Mo) ou dans les engrais phosphatés (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb et Cr). La pollution par les métaux lourds est aussi causée d'une manière très marquée par l'épandage des boues résiduelles des stations d'épuration d'effluents domestiques ou industriels, ainsi que par les phénomènes de corrosion. Les métaux lourds proviennent aussi des unités industrielles (traitement de surface et métallurgie, industrie chimique, etc...) et de l'activité minière. L'activité humaine participe aussi à la diffusion des métaux lourds dans l'environnement par une source atmosphérique, représenté par la combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.

Pour l'utilisation des métaux lourds les applications sont variées essentiellement en industries pharmaceutiques, du cuir, automobiles etc. Ci-dessous un bref aperçu sur l'utilisation des métaux étudiés entre autres.

### - Chrome :

Le Cr (VI) est utilisé comme agent anticorrosif dans différents systèmes de refroidissement, la combustion, par exemple, la fumée de cigarette et les cendres des centrales électriques ([Kirti et al., 2015](#)). Les composés de chrome, tels que le chrome hexavalent, sont largement utilisés dans l'électrodéposition, la production d'acier inoxydable, le tannage du cuir, la fabrication de textiles et la conservation du bois ([US NTP, 2015](#)). Par ailleurs, Les chromates sont utilisés comme inhibiteurs de rouille dans les tours de refroidissement et émis sous forme de brouillards ([Grevatt, 1998](#)).

### - Cobalt :

Le cobalt a été utilisé pendant des siècles de manière récréative comme pigments pour la coloration, donnant la teinte bleutée au verre et à la céramique. Aujourd'hui, le cobalt est utilisé à des fins médicales, scientifiques et récréatives. Médicalement, il est utilisé comme alliages et superalliages dans les implants orthopédiques et aussi scientifiquement pour des réactions chimiques comme catalyseurs d'oxydation ([Sheikh, 2016](#)).

Dans les industries pétrochimiques et plastiques, le cobalt a trois utilisations principales, à la fois catalyseurs hétérogènes et homogènes (Kim et al., 2006). Aussi, le cobalt et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux domaines industriels tels que l'automobile, le carburant, la batterie, la peinture, la métallurgie et les produits cosmétiques (Bayram et al., 2010).

### - Nickel :

Le nickel est un métal lourd toxique largement utilisé dans les industries de raffineries d'argent, de galvanoplastie, de base de zinc et de batterie de stockage (Halil, 2003). La majorité de la production de nickel est utilisée pour la création d'acier inoxydable, d'alliages de nickel et de fonte de nickel qui comprennent des objets tels que les pièces de monnaie, les équipements électriques, les outils, les machines, les armements, les bijoux et les ustensiles ménagers. Ces composés sont également utilisés pour la galvanoplastie, l'électroformage, les piles alcalines au nickel-cadmium, le mordant des colorants, les catalyseurs et les équipements électroniques (Duda-Chodak et Blaszczyk, 2008). Aussi le nickel est utilisé comme matière première dans les industries de la métallurgie et de l'électrodéposition, en tant que catalyseur dans l'industrie chimique et alimentaire, et en tant que composant de batteries électriques (Chen et al., 2009).

#### ▪ Origines naturelles

La contamination de l'environnement par les métaux lourds n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. La redistribution des éléments résulte des phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, ou des activités chimiques et biologiques de solubilisation, de précipitation ou de complexation. Il existe aussi des sources naturelles importantes, telles que l'activité volcanique et les feux de forêts, la contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émission volumineuse due à une activité explosive, ou d'émission continue de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Zoller, 1984 ; Calamari et Naeve, 1994).

### I.4. Chimie, spéciation et toxicité des métaux lourds

Pour le fonctionnement normal de la plupart des organismes, certains métaux lourds sont des micronutriments essentiels, à de faibles concentrations. La présence de ces éléments en faibles quantités est donc, nécessaire à l'équilibre des systèmes vivants.



## CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

Néanmoins à des concentrations élevées, ils peuvent engendrer des effets indésirables voire toxiques et parfois aussi inhibent même l'activité des enzymes sensibles (Koropatnick et Leibbrandt, 1995 ; Clemens, 2006; Chardi et Nadal, 2007). C'est le cas du fer (Fe), cuivre (Cu), zinc (Zn), cobalt (Co), manganèse (Mn), chrome (Cr), molybdène (Mo), sélénium (Se), nickel (Ni), Vanadium (V), Titane (Ti), Arsenic (As). Ils existent aussi des métaux lourds non essentiels qui n'ont aucun rôle biologique connu. Ces derniers sont nommés toxiques comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et l'antimoine (Sb) (Chiffolleau et al., 2001). L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des complexes (Morgan et Stumm, 1991). L'ensemble des réactions de complexation entre le métal toxique et la totalité des ligands présents dans le milieu, correspond au processus de spéciation. La toxicité d'un métal dépend de cette spéciation autant que des facteurs environnementaux (Babich et Stotzky, 1980; Vasseur et Morel, 2000).

Du point de vue santé publique, les métaux lourds représentent un risque important principalement du fait qu'ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques. Par conséquent, il peut y avoir une accumulation importante de métaux lourds dans les organes internes tels que le foie, les reins et les poumons. Leurs accumulations dans l'environnement peuvent se répercuter aussi sur les espèces animales et végétales. Dans le cas des eaux de surface, la surcharge métallique se transfère dans la consommation humaine et peut être à l'origine de maladies graves et variées telles que des troubles et/ou infections cutanées, respiratoires, digestives ou neurologiques et certains éléments sont considérés comme fortement cancérigènes (Pb, Cd, Cr) (Kasprzak et al., 2003). Compte tenu du nombre important de métaux toxiques distingués par leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs spéciations, nous ne présentons ci-après que la toxicité des métaux étudiés (**Tableau I.1**). Dans ce qui suit, il est donné quelques notions sur la chimie des métaux étudiés :

\* **Le chrome** : est un métal gris-blanc très résistant à l'usure, c'est un métal de transition (groupe VIA du tableau périodique). Le chrome est un métal lourd toxique qui se trouve dans l'environnement dans différents états d'oxydation allant de -2 à +6, mais les formes les plus stables sont le chrome trivalent et hexavalent (Arun et al., 2005 ; Kirti et al., 2015). Le Cr (VI) est considéré comme la forme la plus toxique du chrome, alors que le Cr (III) est considéré en apport modéré comme essentiel pour une bonne santé (Talokar, 2011; Krishna et Sree, 2013).

## CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

En solution aqueuse, le Cr (VI) existe sous forme d'oxoformes dans une variété d'espèces selon le pH et la concentration en Cr (VI) (Rumpa et al., 2011).

\* **Le cobalt** (Kim et al., 2006): est solide de couleur gris argenté à température ambiante. C'est un élément naturel avec un isotope stable ( $^{59}\text{Co}$ ) et 26 isotopes radioactifs connus, dont seulement  $^{57}\text{Co}$  et  $^{60}\text{Co}$  sont commercialement importants. Le cobalt est essentiel en tant que composant de la vitamine B12. Il existe en trois états de valence (0, +2 et +3). Le cobalt (II) est plus stable que le cobalt (III), qui est un agent oxydant puissant pouvant oxyder l'eau et libérer de l'oxygène. Les facteurs affectant la spéciation du cobalt dans l'eau, les sédiments et le sol comprennent les ligands organiques tels que les acides humiques, les anions, le pH et le potentiel redox.

\* **Le nickel** : le 28ème élément du tableau périodique, est un métal de transition blanc argenté, dur et ductile. Il se produit le plus souvent en combinaison avec le soufre et le fer en pentlandite, avec du soufre dans la millérite, avec de l'arsenic dans la couche minérale et avec l'arsenic et le soufre dans le regard de nickel (Das et al., 2008). Le nickel naturel est un mélange de cinq isotopes stables; dix-neuf autres isotopes instables sont connus (Satish et al., 2015). Bien qu'il puisse exister dans plusieurs états d'oxydation différents, l'état d'oxydation répandu dans les conditions environnementales est Ni (II), d'autres valences (-1, +1, +3 et +4) sont également rencontrés, mais moins fréquemment (Cempel et Nickel, 2006).

La **Figure I.1** illustre les diagrammes pourbaix du chrome, cobalt et nickel dans un système aqueux et la **Figure I.2** représente les diagrammes de prédominance de la distribution relative de différentes espèces du Cr (VI), Co (II) et Ni (II) dans l'eau en fonction du pH.

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET LEURS TRAITEMENTS**

**Tableau I.1 :** Les effets aigus ainsi que les effets chroniques non cancérogènes et cancérogènes induits par les différentes formes chimiques de métaux étudiés (Chrome, Cobalt et Nickel) ([Ministère des Solidarités et de la Santé Française, 2005](#)).

Métal	Différentes formes	Effets aigus	Effets chroniques non cancérogènes	Effets chroniques cancérogènes /Classification
Chrome	*Chrome métallique Cr <sup>0</sup>	Pas d'effet toxique rencontré chez l'homme lors d'une contamination par du chrome métallique. Il n'existe pas d'étude cherchant à identifier un excès de risque de cancer lors d'une exposition au chrome métal seul.		
	*Chrome trivalent (Cr III)	<p><b>Inhalation :</b> l'organe cible est le tractus respiratoire.</p> <p><b>Ingestion:</b> aucune donnée n'est disponible</p> <p><b>Contact cutané :</b> l'exposition aiguë au chrome trivalent ne produit pas d'effet sur la peau.</p>	<p>Le Cr III est un composé naturel de l'organisme, mais il possède également une action toxique. Après exposition, le Cr IV est tout ou partiellement réduit en Cr III.</p> <p><b>Inhalation :</b> l'organe cible est le tractus respiratoire. Les dérivés de Cr III peuvent se comporter comme des allergènes si la concentration est suffisamment élevée. Les symptômes sont de l'asthme et des dermatites.</p> <p><b>Ingestion :</b> aucune donnée n'est disponible chez l'homme. Chez l'animal, il a été montré que l'oxyde chromique (180 g/kg pd 88 j) ingéré dans le pain n'induit pas d'effet toxique chez la souris.</p> <p><b>Contact cutané :</b> dermatites et ulcérations.</p>	<p>Les études épidémiologiques réalisées chez des salariés exposés aux ferrocromes ne permettent pas de conclure quant à un effet cancérogène de ce dernier. Dans ce cas, il s'agit essentiellement d'exposition au Cr III.</p> <p><b>IARC - CIRC (1990)</b> *<i>Chrome III et ses composés :</i> Groupe 3.</p> <p><b>US EPA (IRIS)</b> *<i>Chrome III (sels insolubles) :</i> Classe D (1998).</p>

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET LEURS TRAITEMENTS**

**Tableau I.1 : (la suite)**

Métal	Différentes formes	Effets aigus	Effets chroniques non cancérogènes	Effets chroniques cancérogènes /Classification
<b>Chrome</b>	*Chrome hexavalent (Cr VI) : chromate, dichromate	<p><b>Inhalation</b> : irritations desmuqueuses respiratoires (ulcération, perforation du septum nasal, syndrome asthmatiforme).</p> <p><b>Ingestion</b> : inflammation du tube digestif puis nécrose (douleurs abdominales, vomissements, diarrhées, hématuries).</p> <p><b>Contact cutané</b> : irritation de la peau, dermatite de contact, lésions pouvant se transformer en ulcère profond ou « trou de chrome ».</p>	<p><b>Inhalation</b> : atteinte du système respiratoire : épistaxis, rhinorrhée chronique, irritation et démangeaisons nasales, atrophie de la muqueuse nasale, ulcérations et perforations du septum nasal, toux et expectoration, bronchites, pneumoconioses et pneumonies. Effet sensibilisant se manifestant par de l'asthme ou des dermatites. Des atteintes gastro-intestinales ont été observées lors d'expositions professionnelles par inhalation (douleurs stomacales, crampes, ulcères gastro-duodénaux et gastrites).</p> <p><b>Ingestion</b> : aucune donnée n'est disponible chez l'homme. Chez l'animal, l'ingestion de 2,5 mg/kg/j de Cr IV pendant 1 an dans l'eau de boisson n'induit pas d'effet.</p> <p><b>Contact cutané</b> : aucune donnée n'est disponible</p>	<p>Cancers pulmonaires, risque de carcinomes du nez, du pharynx et du tractus gastro-intestinal.</p> <p><b>U.E :</b> *Trioxyde de chrome, chromates de zinc : Catégorie 1. *Dichromate d'ammonium, Chromate de calcium, Chromate de sodium, Chromate de potassium, Dichromate de potassium, Dichromate de sodium, Dichlorodioxyde de chrome, Chromate de strontium : Catégorie 2. *Chromate de plomb, Molybdène orange : Catégorie 3.</p> <p><b>IARC - CIRC (1990)</b> *Composés du chrome hexavalent (chrome VI, évalués en groupe) : Groupe 1.</p> <p><b>US EPA (1998)</b> *Chrome VI (par inhalation) : Classe A. *Chrome VI (par ingestion) : Classe D.</p>

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET LEURS TRAITEMENTS**

**Tableau I.1 : (la suite)**

Métal	Différentes formes	Effets aigus	Effets chroniques non cancérogènes	Effets chroniques cancérogènes /Classification
<b>Cobalt</b>	<p>*Cobalt élémentaire</p> <p>*Composés du cobalt :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Chlorure de cobalt</li> <li>- Nitrate de cobalt</li> <li>- Oxyde de cobalt</li> <li>- Sulfate de cobalt</li> <li>- Sulfure de cobalt</li> </ul>	<p>Le cobalt élémentaire ne pose aucun risque connu pour la santé aux personnes qui y sont très peu exposées par la nourriture et les milieux naturels. En milieu professionnel, l'exposition se fait par inhalation et entraîne des atteintes du système respiratoire.</p> <p><b>Inhalation</b> : le cobalt élémentaire induit des atteintes du système respiratoire (syndrome irritatif avec rhinite, conjonctivite, toux asthme, pneumopathies, hypersensibilités associant des signes fonctionnels respiratoires à un syndrome pseudogrippal).</p>	<p><b>Inhalation</b> : l'organe cible du cobalt est le système respiratoire. Les effets sont multiples : irritation respiratoire, respiration bruyante, asthme, pneumonies et fibroses. Une exposition professionnelle à des poussières de cobalt entraîne des cardiomyopathies. Une sensibilisation au cobalt par inhalation a été également démontrée. Une exposition à des aérosols de chlorure de cobalt entraîne une crise d'asthme.</p>	<p>Une augmentation des décès par cancer pulmonaire chez les salariés exposés à du cobalt a été observée. Par inhalation, une exposition vie entière, à des oxydes de cobalt (7,9 mg de cobalt/m<sup>3</sup>) n'augmente pas l'incidence des tumeurs chez le hamster. Un risque de cancers broncho-pulmonaires a été décrit dans plusieurs études épidémiologiques. L'exposition est simultanée au cobalt et au carbure de tungstène. Les études chez l'animal ont montré que le cobalt induisait un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau.</p>

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET LEURS TRAITEMENTS**

**Tableau I.1 : (la suite)**

Métal	Différentes formes	Effets aigus	Effets chroniques non cancérogènes	Effets chroniques cancérogènes /Classification
Cobalt	<p>*Cobalt élémentaire</p> <p>*Composés du cobalt :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Chlorure de cobalt</li> <li>- Nitrate de cobalt</li> <li>- Oxyde de cobalt</li> <li>- Sulfate de cobalt</li> <li>- Sulfure de cobalt</li> </ul>	<p><b>Ingestion</b> : des cas mortels de cardiomyopathies ont été décrites après ingestion de cobalt. Par contre, une autre étude a montré que le cobalt (0,6 à 1 mg de cobalt/kg/j) n'induisait pas d'effet cardiaque.</p> <p><b>Contact cutané</b> : aucune donnée n'est disponible</p>	<p><b>Ingestion</b> : l'exposition par voie orale au cobalt se caractérise par des effets respiratoires, cardio-vasculaires, gastro-intestinaux, hématologiques, musculo-squelettiques, hépatiques, rénaux, oculaires, thyroïdiens et sur l'état général.</p> <p><b>Contact cutané</b> : développement de dermatites d'origine asthmatique</p>	<p><b>U.E</b> :</p> <p>*Le <i>cobalt élémentaire</i> n'a pas été classé.</p> <p><b>IARC- CIRC (1991)</b></p> <p>*<i>Cobalt et ses composés (évalués en groupe)</i> : Groupe 2B.</p>
	<p>*Cobalt II et III : sels organiques et inorganiques (sulfate, oxyde, chlorure, carbonate, nitrate,...)</p>	<p>Il existe peu de données concernant les effets sur l'homme des expositions au cobalt en dehors de l'industrie des métaux durs.</p> <p><b>Inhalation</b> : les intoxications aiguës peuvent donner un syndrome irritatif des voies respiratoires.</p>	<p><b>Inhalation</b> : des réactions asthmatiques peuvent être dues à certains sels de cobalt (dichlorure, stéarate...).</p>	<p><b>U.E</b> :</p> <p><i>Sulfate de cobalt et dichlorure de cobalt</i> : Catégorie 2.</p>

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET LEURS TRAITEMENTS**

**Tableau I.1 : (la suite)**

Métal	Différentes formes	Effets aigus	Effets chroniques non cancérogènes	Effets chroniques cancérogènes /Classification
<b>Cobalt</b>	<p>*Cobalt II et III : sels organiques et inorganiques (sulfate, oxyde, chlorure, carbonate, nitrate,...)</p> <p><i>Le cobalt est habituellement trouvé dans le sol sous forme de cobalt divalent. A pH faibles, il est oxydé en cobalt trivalent.</i></p>	<p><b>Ingestion</b> : l'oxyde de cobalt induit des vomissements et des nausées. Il peut causer la mort pour des doses importantes.</p> <p><b>Contact cutané</b> : le cobalt ainsi que ses différents sels et oxydes sont sensibilisant et peuvent produire une dermite allergique.</p>	<p><b>Ingestion</b> : des études de cas ont rapporté des effets cardiaques. De rares cas d'effets sur la glande thyroïde ont été décrits.</p> <p><b>Contact cutané</b> : le cobalt et ses dérivés sont des agents sensibilisant par voie cutanée.</p>	-
<b>Nickel</b>	Le nickel, métal insoluble dans l'eau, peut, lorsqu'il est sous forme de très fines particules,	Le nickel élémentaire en lui-même n'est pas toxique.	<b>Inhalation</b> : le nickel métal augmenterait l'incidence des décès par pathologie respiratoire à une concentration supérieure à 0,04 mg/m <sup>3</sup> .	<b>U.E</b> : *Dioxyde de nickel, disulfure de tri-nickel, monoxyde de nickel, sulfure de nickel, trioxyde de dinickel : Catégorie 1.

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET LEURS TRAITEMENTS**

---

**Tableau I.1 : (la suite)**

<b>Métal</b>	<b>Différentes formes</b>	<b>Effets aigus</b>	<b>Effets chroniques non cancérogènes</b>	<b>Effets chroniques cancérogènes /Classification</b>
<b>Nickel</b>	s'oxyder en formant des ions Ni (II) dans l'eau et les liquides biologiques tels que le sang.	-	<p><b>Ingestion</b> : aucune donnée n'est disponible.</p> <p><b>Contact cutané</b> : aucune donnée n'est disponible.</p>	<p><b>U.E :</b> *Nickel, tétracarbonyl nickel, carbonate de nickel, dihydroxyde de nickel, sulfate de nickel : Catégorie 3.</p> <p><b>IARC - CIRC (1990)</b> *Composés du nickel (évalués en groupe) : Groupe 1. *Le nickel (métal) et ses alliages : Groupe 2B.</p> <p><b>US EPA (IRIS) (1991)</b> *Poussières d'affinerie de nickel, disulfure de tri-nickel : Classe A. *Tétracarbonyl nickel : Classe B2.</p>



## CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

### Légende du Tableau I.1 :

**IARC - CIRC** : International Agency for Research on Cancer, World Health Organization – Centre international de recherche sur le cancer, Organisation Mondiale de la Santé.

**US EPA (IRIS)** : Agence américaine de l'environnement (United States Environmental Protection Agency) : base de données IRIS (Integrated Risk Information System).

**U.E.**: Union Européenne.

\***Groupe 1** : L'agent (le mélange) est cancérigène pour l'homme. Le mode d'exposition à cet agent entraîne des expositions qui sont cancérigènes pour l'homme. \***Groupe 2B** : L'agent (le mélange) est peut-être cancérigène pour l'homme. Le mode d'exposition à cet agent entraîne des expositions qui sont peut-être cancérigènes pour l'homme. \* **Groupe 3** : L'agent (le mélange ou le mode d'exposition) est inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme. \***Classe A** : Substance cancérigène pour l'homme.\* **Classe B2** : Substance probablement cancérigène pour l'homme. Il existe des preuves suffisantes chez l'animal et des preuves non adéquates ou pas de preuve chez l'homme. \* **Classe D** : Substance non classifiable quant à sa cancérigénicité pour l'homme. \***Catégorie 1** : substances que l'on sait être cancérigène pour l'homme. On dispose de suffisamment d'éléments pour établir l'existence d'une relation de cause à effet entre l'exposition de l'homme à de telles substances et l'apparition d'un cancer. \* **Catégorie 2** : substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'homme. On dispose de suffisamment d'éléments pour justifier une forte présomption que l'exposition de l'homme à de telles substances peut provoquer un cancer. Cette présomption est généralement fondée, 1) sur des études appropriées à long terme sur l'animal, 2) sur d'autres informations appropriées \***Catégorie 3** : substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante. Il existe des informations issues d'études adéquates sur les animaux, mais elles sont insuffisantes pour classer la substance dans la deuxième catégorie.

CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS  
ET LEURS TRAITEMENTS

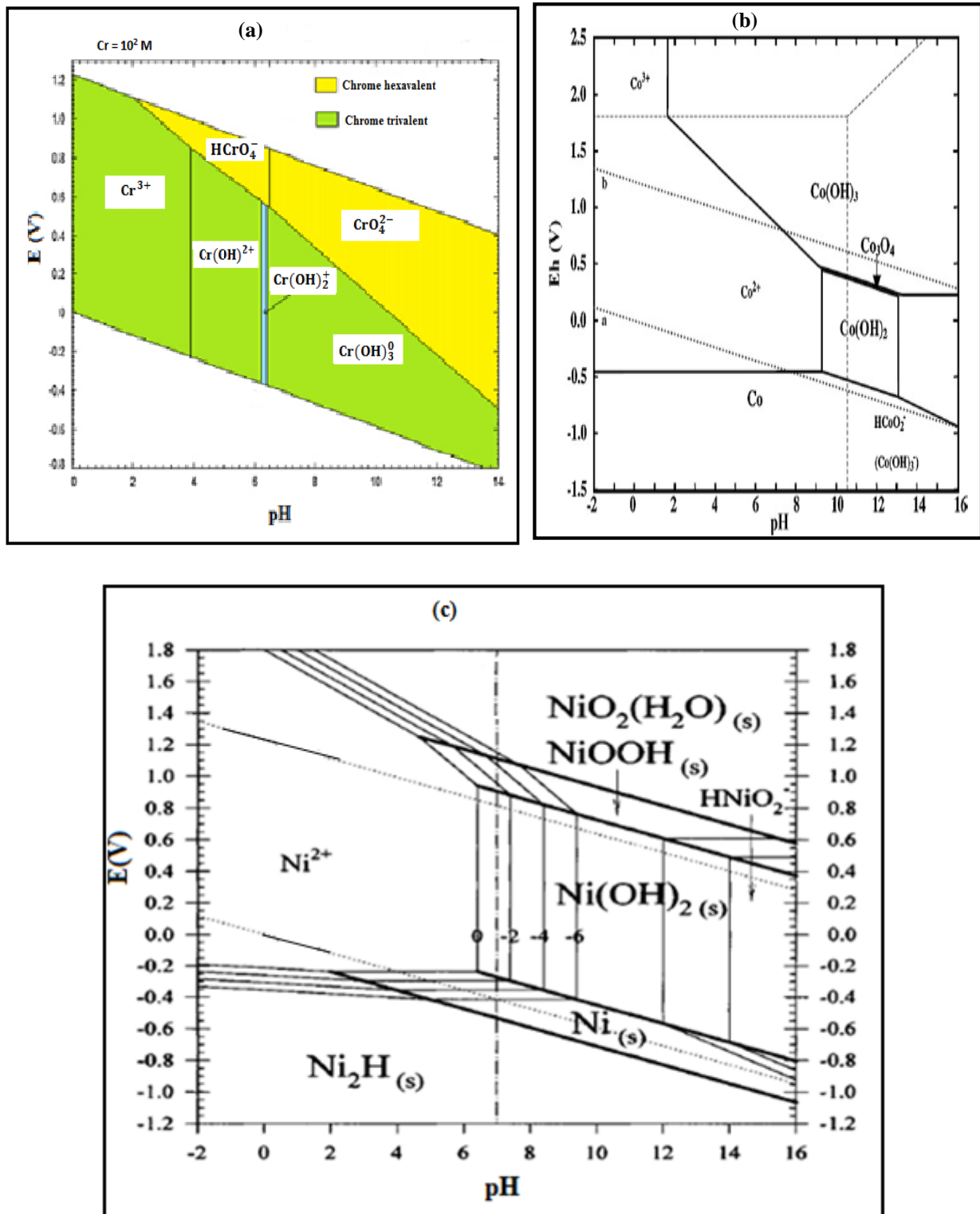
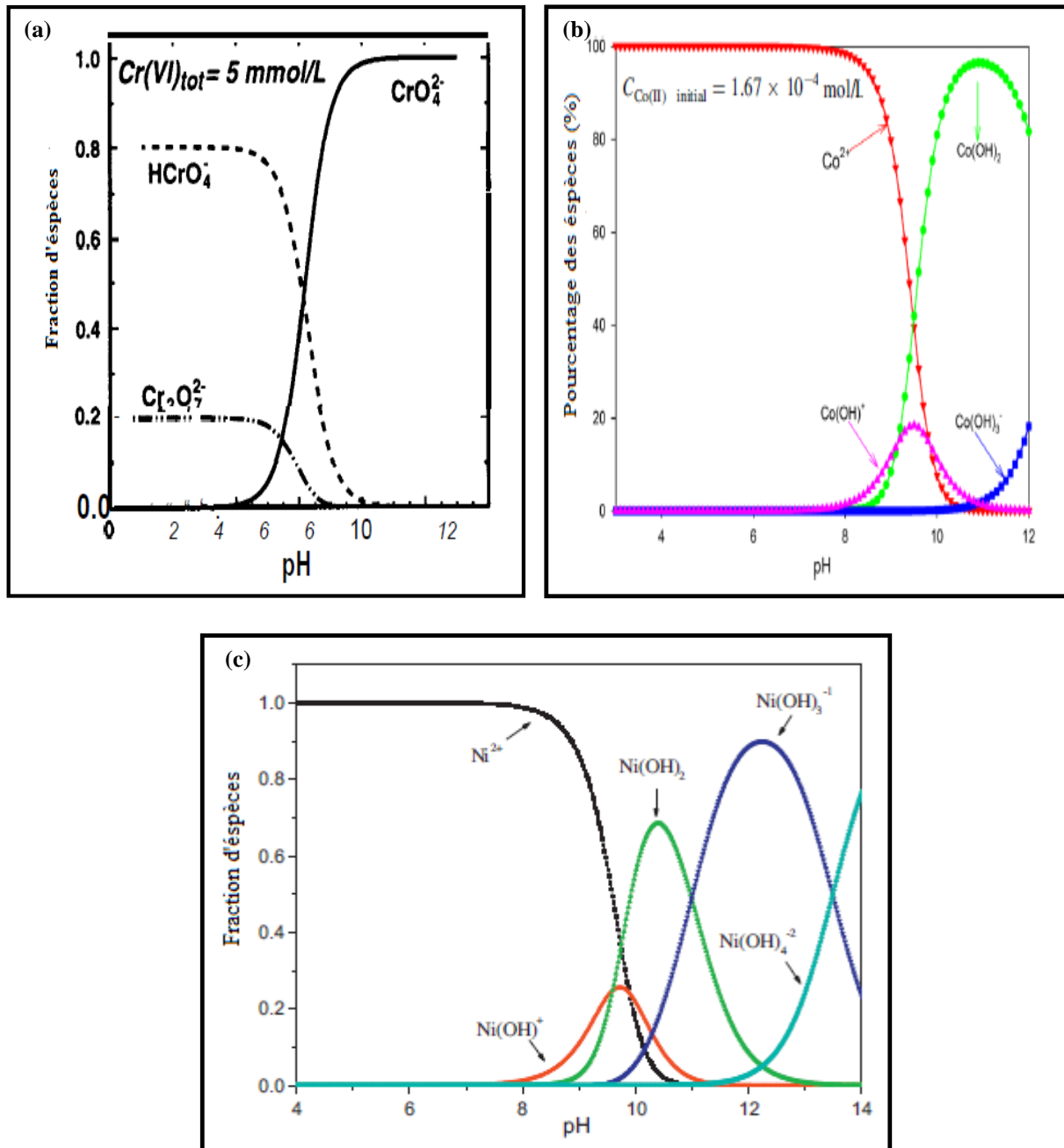


Figure I.1 : Diagramme pourbaix du (a) chrome (Dhal et al., 2013), (b) cobalt (Garcia et al., 2008) et (c) nickel (Thompson et al., 2000) dans un système aqueux.

# CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS



**Figure I.2 :** Diagrammes de prédominance de la distribution relative de différentes espèces du (a) chrome (VI) (Palmer et Puis, 1994), (b) cobalt (II) (Xianghai et al., 2015) et (c) nickel (II) (Guodong et al., 2011) dans l'eau en fonction du pH.

# CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

## I.5. Normes et réglementations

Afin de protéger la population humaine des effets toxiques des métaux lourds, des teneurs limites à partir desquels des effets dangereux peuvent être observés, ont été définis. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels. A cet effet, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a instauré quelques lignes directrices concernant la qualité requise pour que l'eau soit dite potable. Ces lignes directrices sont les références internationales qui garantissent une eau saine et donc potable. Les valeurs des teneurs limites de quelques métaux lourds dans l'eau potable d'après l'OMS sont rassemblées dans le **Tableau I.2**.

En Algérie, les décrets exécutifs N° 06-141 du 19 avril 2006 et N° 11-125 du 22 mars 2011, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels et les limites de qualité de l'eau de consommation humaine respectivement, sont publiés au journal officiel de la république algérienne dont les normes sont représentées dans le **Tableau I.3**. Ces normes se rapprochent plus ou moins de celles de l'OMS (**Tableau I.2**).

**Tableau I.2.** Les lignes directrices de l'OMS pour l'eau potable ([WHO, 2011](#)).

Elément	Les lignes directrices OMS ( $\mu\text{g/L}$ )
Cadmium	3
Cuivre	2 mg/L
Mercure total	6
Plomb total	10
Chrome total	50
Etain inorganique	Pas de valeur guide
Manganèse	0,4
Nickel total	70
Zinc total	3
Fer	Pas de valeur guide
Arsenic	10

## CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

**Tableau I.3.** Valeurs limites des métaux lourds dans les rejets d'effluents liquides industriels et de consommation humaine (JORA, 2006 ; 2014).

Métaux	Valeurs limites dans les rejets d'effluents liquides industriels (mg/L)	Valeurs limites dans l'eau de consommation humaine (µg/L)
Cadmium	0,2	3
Cuivre total	0,5	2 mg/L
Mercure total	0,01	6
Plomb total	0,5	10
Chrome total	0,5	50
Etain total	2	-
Manganèse	1	-
Nickel total	0,5	70
Zinc total	3	-
Fer	3	-
Arsenic	-	10

### I.6. Techniques de mesure (Rodier et al., 2009)

Plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées pour détecter les métaux lourds dans l'eau. Nous mentionnons ci-dessous, les méthodes fréquemment suivies :

- **Chromatographie ionique**

La chromatographie ionique trouve un domaine d'application très étendu pour l'analyse des ions dans les eaux. La chromatographie est un procédé physicochimique qui permet la séparation des constituants d'un mélange. Le principe de séparation repose sur la distribution des solutés entre 2 phases non miscibles : une phase stationnaire contenue dans une colonne sous forme d'un solide finement divisé et une phase mobile qui traverse cette colonne et entraîne l'échantillon contenant le mélange à analyser. La phase mobile (ou éluant) tend à entraîner les espèces à séparer alors que la phase stationnaire tend à les ralentir par la mise en jeu d'interactions diverses. Les solutés sont injectés à une extrémité de la colonne et détectés en sa sortie par un détecteur approprié. Les ions recherchés, sont identifiés par le temps mis pour parcourir la longueur de la colonne (temps de rétention).

## CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

Le mécanisme de cette séparation par échange d'ions repose sur une compétition entre des ions de même charge présents respectivement dans l'échantillon et dans la phase mobile vis-à-vis du groupement fonctionnel de la phase stationnaire de charge opposée. Ce procédé est particulièrement adapté à la séparation des ions en solution (anions ou cations). À l'issue de la séparation, la détection des espèces est assurée par un détecteur adapté (souvent conductimétrique). La quantification s'effectue grâce à la réalisation d'une gamme d'étalonnage, chaque espèce étant détectée sous la forme d'un pic sensiblement gaussien dont l'aire est proportionnelle à la quantité injectée. L'utilisation de détecteurs spécifiques permet d'accéder au domaine de l'analyse de traces.

### ▪ **Polarographie**

C'est une forme particulière de la voltampérométrie qui utilise comme électrode de travail une électrode à gouttes tombantes de mercure. Méthode d'analyse des oxydations et des réductions en solution, elle appartient donc au domaine de l'électrochimie qui décrit les réactions chimiques dans lesquelles se produisent des transferts d'électrons. Les techniques polarographiques ne sont donc utilisables que lorsque la solution à étudier contient une ou plusieurs espèces réductibles au niveau d'une électrode de mercure à gouttes tombantes, les concentrations des espèces à analyser étant assez faibles. Cette technique est puissante, et permet de rivaliser avec le four atomique (spectrométrie d'absorption atomique). Pour les espèces oxydables, on lui préférera la voltampérométrie classique, car le mercure de l'électrode est facilement oxydable et ne permet pas un dosage précis.

### ▪ **La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)**

La spectrométrie d'absorption atomique avec ou sans flamme a très remarquablement étendu les possibilités des méthodes précédentes, tant pour les éléments prédominants dans l'eau comme le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, que pour ceux susceptibles d'être rencontrés à l'état de traces comme le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc, le lithium, etc. Cette technique séduisante par sa sensibilité et sa rapidité s'est répandue en fonction des améliorations des caractéristiques des appareillages et de l'adaptation de leur prix de revient. La spectrométrie à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP) introduit une plus grande sensibilité et permet de doser plusieurs éléments dans le même échantillon, simultanément ou séquentiellement. Son couplage avec la spectrométrie de masse (ICP) lui confère une grande sensibilité et élargit encore son potentiel analytique.

▪ **Colorimétrie (Spectrophotométrie UV-Visible)**

C'est la première méthode qui a facilité l'analyse hydrologique. L'emploi de nombreux réactifs organiques pour le développement des réactions colorées a permis un accroissement tant de ses possibilités que de sa sensibilité. Bénéficiant de nombreuses années d'expérience, applicable à de nombreuses substances, elle est devenue d'utilisation courante dans l'analyse de l'eau. Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil ancien, qui présentait de sérieux inconvénients en termes d'interférences spectrales, ce qui en faisait un appareil inutilisable dans l'industrie pour des mesures précises et fiables. Il a donc fallu améliorer le processus : lampes xenon-flash, réseaux holographiques à champ plan, etc., mais surtout un traitement multivariable des données (chimométrie). Le principe et le mode d'emploi de cette méthode utilisée dans cette étude, seront décrits en détail dans la partie méthodologie.

**I.7. Procédés de traitement**

Les effets toxiques des métaux lourds justifient bien la mise en place de techniques de traitement adéquates pour les réduire au maximum des rejets afin de respecter les réglementations et par conséquent la protection de l'environnement. Les techniques de traitement peuvent être biologique (aérobiose/anaérobiose) ou physico-chimiques (chimique/physique/électrochimique). Chaque technique offre une approche différente et unique par rapport à l'autre, et possède des avantages et des inconvénients ([Hamon et al., 1990](#)). Un bref aperçu sur quelques une des techniques de traitement des ions métalliques fréquemment expérimentées, sont mentionnées ci-dessous.

▪ **Procédés biologiques**

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature. Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables ([Larpent-Gourgaud et Sanglier, 1992](#)). Il existe deux types de traitement selon la présence ou l'absence d'oxygène : autoépuration biologique en aérobie et anaérobie. Dans le traitement aérobie, les microorganismes utilisent de l'oxygène libre ou dissous pendant la biodégradation des polluants organiques alors que le traitement anaérobie utilise des bactéries naturelles pour décomposer les matières biodégradables dans les eaux usées. Les réacteurs sont fermés ou couverts pour empêcher l'introduction d'air et la libération d'odeurs ([Hairun et al., 2016](#)).

▪ **Précipitation chimique**

Pour cette technique le but principal visé, est de précipiter les métaux lourds sous forme d'hydroxydes. Certains des métaux nécessitent une réduction avant d'être précipité, par exemple, Cr (VI) doit être réduit en Cr (III). En outre, d'autres nécessitent l'oxydation, tel que l'As (III) ; Il doit être oxydé en As (V) avant d'être précipité sous forme d'hydroxyde (Youngran et al., 2007). Cette procédure est sensible au pH. Elle est basée sur la précipitation des ions métalliques en solution par l'ajout d'un agent de précipitation tel que la chaux (Wang et al., 2004), de coagulants comme des sels de fer ou d'aluminium et d'autres polymères organiques.

La technique de précipitation a été confrontée à plusieurs contraintes limitant son utilisation, en particulier :

- L'utilisation de quantités importantes de réactifs
- La production de boues et leur stockage qui ont un impact négatif sur l'environnement à long terme et nécessite un traitement ultérieur.

▪ **Techniques membranaires**

Les procédés membranaires sont largement utilisés dans le dessalement de l'eau de mer, leurs applications pour le traitement des effluents industriels inorganiques est en pleine expansion depuis plusieurs années (Cartwright, 1992 ; Tamim et Kimberly, 2005). La membrane employée, est considérée comme une barrière, de très faible épaisseur, à travers laquelle des solutions passent d'une manière sélective sous l'effet d'une force d'entraînement (TechTendances, 1993). La composition chimique de la membrane est un paramètre très important puisque la rétention peut être liée au mécanisme réactionnel entre les solutés et les éléments chargés de cette membrane. Il existe différents types de membrane qui peuvent être appliquées pour l'élimination des métaux lourds. Elles sont classées selon la taille de la particule retenue comme l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse (Kurniawan, 2006).

▪ **Echange d'ions (Kumar et Jain, 2013)**

L'échange d'ions est une réaction chimique dans laquelle des ions mobiles libres d'un solide, sont échangés contre différents ions de charges similaires en solution. L'échangeur doit avoir une structure de réseau ouverte, organique ou inorganique, qui porte les ions et qui permet aux ions de passer à travers elle. Un échangeur d'ions est une substance insoluble dans l'eau qui peut échanger certains de ses ions pour des ions chargés de manière similaire contenus dans un milieu avec lequel il est en contact.



D'une manière conventionnelle, les matériaux échangeurs d'ions sont classés en deux catégories, les échangeurs de cations et les échangeurs d'anions, en fonction du type de groupes ioniques attachés au matériau. Sur la base de l'origine, les matériaux échangeurs d'ions peuvent être classés comme naturels et synthétiques. [Costa, \(1950\)](#) est le premier qui a utilisé l'échange d'ions pour éliminer les métaux polluants des eaux de rinçage en employant une résine échangeuse de cations de polystyrène sulfonaté.

▪ **Extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une méthode utilisée en chimie organique et inorganique pour extraire de la solution aqueuse, l'ion métallique de l'eau. Aussi, cette méthode utilise une solution organique contenant un réactif spécifique (agent d'extraction) pour le transport de métaux choisis dans une solution aqueuse à l'autre, de sorte que les métaux sont séparés, purifiés et recueillis ([Dean et al., 1972](#); [Yun et al., 1993](#)). Cette technique a été appliquée dans l'élimination de Cr (VI), Fe (III), Co (II) et Ni (II) d'une solution aqueuse ([Ouejhani et al., 2003](#) ; [Negm et al., 2012](#)). L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la perte d'extractants qui sont très chers.

▪ **Adsorption**

L'adsorption se définit comme étant un processus de traitement surfacique se déroulant entre un soluté ou polluant à traiter d'une solution aqueuse qui est attirée en surface d'un matériau (adsorption) ou bien pénétrant dans celui-ci (absorption). Les attractions entre soluté (adsorbat) et le matériau (adsorbant) sont de types physiques voire chimiques ([Savary et Robin, 1964](#)). Ce procédé choisi dans cette étude, sera développé dans le chapitre suivant.

**I.8. Conclusion**

Les quantités énormes de métaux toxiques rejetées dans l'environnement constituent une préoccupation mondiale en raison des nuisances engendrées. La santé végétale, animale y compris l'homme est concernée par cette pollution. Pour cette raison, des décrets ont été élaborés pour assurer le suivi de la qualité environnementale essentiellement le milieu aquatique. Dans ce contexte, beaucoup de travaux et de techniques de traitement que ce soit biologique ou physico-chimiques ont été employées. Néanmoins, la plupart de ces techniques souffrent de certains inconvénients tels que le coût élevé, difficile à mettre en œuvre et peu fiables pour l'élimination de traces métalliques. L'adsorption apporte des réponses à ces problèmes, c'est pourquoi elle est choisie dans cette étude.

### **Références bibliographiques**

**Arun K.S., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., 2005.** Chromium toxicity in plants. *Environment International*. 31, p 739-753.

**Babich H., Stotzky G., 1980.** Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8, p 99-145.

**Bayram Y., Yilmaz M., Ersan Y., Koç E., Baysal A., 2010.** Toxic Effects of Cobalt II Chloride on Tissue Histopathology and Serum Proteins in *Capoeta capoeta capoeta* (Guldenstaedt 1772). *Kafkas Univ Vet Fak Derg.* 16 (Suppl-B): p S259-S263.

**Bjerrum N., 1936.** Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3rd Danish ed., Heinemann, London. 317 p.

**Calamari D., Naeve H., 1994.** Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain. Document Technique du CPCA. N° 25, Rome, FAO. 129 p.

**Cartwright P.S., 1992.** Industrial wastewater treatment with membranes: United States perspectives, *Wat. Sci.Tech.* 10, p 373-390.

**Cempel M., Nikel G., 2006.** Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish J. of Environ. Stud.* 15 (3), p 375-382.

**Chardi S., Nadal J., 2007.** Bioaccumulation of metals and effects of landfill pollution in small mammals. Part I. The greater white-toothed shrew, *crocidura russula*, *Chemosphere* 68, p 703-711.

**Chen C., Huang D., Liu J., 2009.** Functions and Toxicity of Nickel in Plants: Recent Advances and Future Prospects. *Clean.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 37 (4-5), p 304-313.

**Chiffolleau J.F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Ganzalez J.L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C., Petit F., 2001.** La contamination métallique, Ifremer, 39 p.

**Clemens S., 2006.** Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie.* 88, p 1707-1719.

**Costa R.L., 1950.** Regeneration of Chromic Acid Solutions by Cation Exchange, *Industrial & Engineering Chemistry.* 42 (2), p 308-311.

**Das K.K., Das S.N., Dhundasi S.A., 2008.** Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian J. Med. Res.* 128, p 412-425.

**Dean J.G., Bosqui F.L., Lanouette K.H., 1972.** Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science and Technology.* 6 (6), p 518-522.

**Dhal B., Thatoi H.N., Das N.N., Pandey B.D., 2013.** Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials.* 250-251, p 272-291.

**Duda-Chodak A., Blaszczyk U., 2008.** The impact of nickel on human health .J. Elementol. 13 (4), p 685-696.

**Duffus J.H., 2002.** “heavy metals”—a meaningless term? (IUPAC technical report). Pure appl. Chem. 74 (5), p 793-807.

**Garcia E.M., Santos J.S., Pereira E.C., Freitas M.B.J.G., 2008.** Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. Journal of Power Sources. 185, p 549-553.

**Grevatt P.C., 1998.** Toxicological review of hexavalent chromium (CAS No. 18540-29-9). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC. 70 p.

**Guodong S., Shitong Y., Jiang S., Donglin Z., Xiangke W., 2011.** Influence of solution chemistry on the removal of Ni (II) from aqueous solution to titanate nanotubes. Chemical Engineering Journal. 168, p 178–182.

**Hairun A.M., Lariyah M.S., Gasim H.A.S., Birima A.H., Basri H., A.F.M. Sabri, Noh M.N.D., 2016.** Conventional methods and emerging technologies for Urban river water purification plant: a short review. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 11 (4), p 2547-2556.

**Halil H., 2003.** Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. Journal of Hazardous Materials. B97, p 49-57.

**Hamon M., Pellerin F., Guernet M., Mahuzier G., 1990.** Chimie analytique. Tome 3 : Méthodes spectrales et analyse organique. 2<sup>ème</sup> Ed. Masson, Paris. 269 p.

**Hani A., Pazira E., 2011.** Heavy metals assessment and identification of their sources in agricultural soils of Southern Tehran, Iran. Environ. Monit. Assess. 176 (1-4), p 677-691.

**JORA : Journal Officiel République Algérienne, 2006 N°23.** Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

**JORA : Journal Officiel République Algérienne, 2014 N°13.** Décret exécutif n° 14-96 du 2 Joumada El Oula 1435 correspondant au 4 mars 2014 modifiant et complétant le décret exécutif N° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.

**Kasprzak K.S., Sunderman F.W., Salnikow K., 2003.** Nickel carcinogenesis. Mutat. Res. Fund. Mol. Mech. Mutagen. 533, p 67-97.

**Kim J.H., Gibb H.J., Howe P.D., 2006.** Concise international chemical assessment document 69 “Cobalt and inorganic cobalt compounds”. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. 93 p.

## CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS ET LEURS TRAITEMENTS

---

**Kirti S., Sreemoyee C., Bhumika J., 2015.** Chromium Toxicity and its Health Hazards. International Journal of Advanced Research. 3 (7), p 167-172.

**Koropatnick J., Leibbrandt M.E.I., 1995.** Effects of Metal on Gene Expression. In R.A. Goyer and M.G Cherian, eds., Eds., handbook of experimental Pharmacology, Toxicology of metals, Biochem. Aspects, Springer. 115, p 93-120.

**Krishna D., Sree R.P., 2013.** Removal of chromium from aqueous solution by custard apple (Annona Squamosa) peel powder as adsorbent. Int. J. Appl. Sci. Eng. 11 (2), p 171-194.

**Kumar S., Jain S., 2013.** History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials. Journal of Chemistry. Hindawi Publishing Corporation. 2013, p 1-13

**Kurniawan T., Chan G., Lo W., Babel S., 2006.** Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal. 118, p 83-98.

**Larpen-Gourgaud M., Sanglier J.J., 1992.** Biotechnologies : principes et méthodes, Edition Doin, paris, 667 p.

**Ministère des Solidarités et de la Santé Française, 2005.** Spéciation des métaux « Toxicité des métaux et de leurs différentes formes ». Rédaction : 10/10/2002. 29 p.

**Morgan J.J., Stumm W., 1991.** Chemical process in the environment, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany. p 67-103.

**Negm M.A., El-Said N., El-Didamony H., Daoud J.A., 2012.** Liquid-Liquid Extraction and Separation of Co (II) and Ni (II) from Kerosene. Arab Journal of Nuclear Science and Applications. 45 (3), p 1-9.

**Ouejhani A., Dachraoui M., Lalleve G., Fauvarque J.F., 2003.** Hexavalent chromium recovery by liquid-liquid extraction with tributylphosphate from acidic chloride media. 19, p 1944-1504.

**Palmer D.C., Puis W.R., 1994 .** Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Ground water and Soils. EPA Ground Water Issue. US EPA 154015-941505. p 1-12.

**Rodier J., Legube B., Merlet N., coll, 2009.** Analyse de l'eau. 9e édition. Ed. Dunod, Paris. 1526 p.

**Rumpa S., Rumki N., Bidyut S., 2011.** Sources and toxicity of hexavalent chromium. Journal of Coordination Chemistry. 64 (10), p 1782-1806.

**Satish A.B., Amit S.S., Anukthi C.P., 2015.** Toxicity of Nickel in Plants. Int. J. Pure App. Biosci. 3 (2), p 345-355.

**Savary A., Robin S., 1964.** Etude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge. Journal de Physique. 25 (6), p 719-724.

**Sheikh I., 2016.** Cobalt Poisoning: A Comprehensive Review of the Literature. Journal of Medical Toxicology and Clinical Forensic Medicine. 2 (2:5), p 1-6.

**Tamim Y., Kimberly E.T., 2005.** Overview of Desalination Techniques. Journal of contemporary water research & education, Universities council on water resources.132, p 3-10.

**TechTendances, 1993.** Technologies et applications des membranes de filtration, Paris : Innovation 128, 441 p.

**Thompson W.T., Kaye M.H., Bale C.W., Pelton A.D., 2000.** Pourbaix Diagrams for Multielement Systems. Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie. © John Wiley & Sons, Inc. p 125-136.

**Talokar A.Y., 2011.** Studies on removal of chromium from waste water by adsorption using low cost Agricultural biomass as adsorbents. International Journal of Advanced Biotechnology and Research. 2 (4), p 452-456.

**US NTP: United States National Toxicology Program, 2015.** Hexavalent Chromium. National Institute of Environmental Health Sciences . Research Triangle Park, NC 27709. 2 p.

**Vasseur J.L., Morel J.L., 2000.** Conséquences de la contamination de sols par les éléments traces sur les plantes. Comptes rendus de l'académie d'agriculture de France. 86, p 39-48.

**Wang L.K., Vaccari D.A., Li Y., Shammas N.K., 2004.** Chemical precipitation, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammas (Eds.), Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, New Jersey. 3, p 141-198.

**WHO: World Health Organization, 2011.** Guidelines for drinking-water quality. 4th edition, WHO (World Health Organization) Ed. 564 p.

**Xianghai Z., Yong L., Chaohui H., Pengfei Z., Kai Z., Jeremiah M.K., Kui L., Baofeng F., Yaolin Z., 2015.** Evaluation of permutite for removal of radiocobalt from nuclear wastewater. J. Radioanal. Nucl. Chem. 303 (1), p 837-844.

**Youngran J., Fan M., Johannes V-L., Joshua F.B., 2007.** Effect of competing solutes on arsenic (V) adsorption using iron and aluminum oxides. Journal of Environmental Sciences. 19, p 910-919.

**Yun C.H., Prasad R., Guha A.K., Sirkar K.K., 1993.** Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams. Industrial and Engineering Chemistry Research. 32 (6), p 1186-1195.

**Zoller W.H., 1984.** Anthropogenic perturbations of metal fluxes into the atmosphere. Changing metal cycles and human health, édité par J.O. Nriagu. Dahlem Konferenzen. Berlin, Springer. p 27-41.

**CHAPITRE II :  
TRAITEMENTS DES METAUX LOURDS  
PAR ADSORPTION**

### II.1. Introduction

Aujourd'hui, la technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes, répandues et diversifiées. L'adsorption peut être utilisée également pour d'autres applications que la séparation, telles que les machines thermiques, le piégeage ou le stockage de gaz, qui sont basées uniquement sur la capacité des adsorbants à retenir des gaz et non sur l'adsorption sélective. Beaucoup de matériaux adsorbants comme le charbon actif ont été utilisés depuis longtemps pour la dépollution des eaux chargées en métaux toxiques. D'autres matériaux classiques comme les zéolites, l'alumine et le sable ont été employés aussi. Cependant ces matériaux présentent un coût pour leur production et régénération, c'est pourquoi la recherche s'est orientée vers l'emploi de matériaux de la nature : biomatériaux et matériaux ligno-cellulosiques pour répondre aux exigences actuelles du respect du développement durable. En exemple on peut citer : les déchets agricoles et de la mer ainsi que certains résidus industriels. Dans cette étude, il a été choisi les noyaux de dattes. Dans ce chapitre un bref aperçu sur l'adsorption sera donné avec quelques modèles les plus utilisés.

### II.2. Adsorption

#### II.2.1. Définition de l'adsorption

Le terme " adsorption " a été introduit pour la première fois par Kayser en 1881, pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz dans des surfaces solides voisines (Kayser, 1881). Ce phénomène a été précédemment remarqué par Fontana et Scheele en 1711 (Gregg et Sing, 1777). Plus tard, l'adsorption a été défini par plusieurs auteurs mais par convention comme étant un phénomène physico-chimique inter-facial et réversible provoquant le transfert de masse d'une substance à partir du liquide ou de la phase gazeuse sur l'interface solide et devient attachée par des interactions physiques et/ou chimiques (McKay, 1995 ; Kurniawan et al., 2006 ). Le solide formant la surface et la substance qui s'y adsorbe sont qualifiés d'adsorbant et d'adsorbat respectivement.

#### II.2.2. Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée en deux types : l'adsorption physique « ou physisorption » et l'adsorption chimique « ou chimisorption ».

### ▪ L'adsorption physique « physisorption »

L'adsorption physique est un phénomène généralement réversible, qui est dû à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée (Hawari et al, 2005). Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Walls. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole, et il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté (Sposito, 1989). Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide (elles s'adsorbent sur plusieurs couches: multicouches) et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

### ▪ L'adsorption chimique « chimisorption »

Dans la chimisorption le transfert des électrons est significatif et équivalent à la formation d'une liaison chimique (ionique ou covalente) entre l'adsorbat et la surface d'un solide (Sing et al., 1985). L'adsorption chimique est un phénomène généralement irréversible qui résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. En d'autres termes, l'interaction se produit par échange électronique entre deux atomes. Ces forces attractives sont de nature chimique provoquant un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée. La chimisorption est caractérisée par un recouvrement de surface de type monocouche, avec des liaisons beaucoup plus fortes que dans la physisorption.

### II.2. 3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption correspond à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans des conditions opératoires fixées par unité de masse d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant et l'adsorbat et des conditions expérimentales telles que la température, le temps du contact etc. (Cheremishinoff et Morresi, 1978 ; Eckerifelder, 1982). Ci-dessous quelques une de ces dépendances par rapport à la faible ou forte capacité d'adsorption des composés métalliques et/ou organiques :

- **La surface spécifique du matériau** : les solides dans les milieux naturels (charbon, argiles, silice, etc.) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules



organiques,...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m<sup>2</sup>/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. D'après [Vilar et al., \(2007\)](#), plus la surface spécifique est grande, la biosorption sera autant. Les matériaux poreux ou sous forme de poudre ont une surface spécifique et une capacité d'adsorption plus grandes que le bloc du même matériau ([Sing et al., 1985](#) ; [Rouquerol et al., 1999](#)). Pour cette raison, l'utilisation de matériaux en poudre est préconisée par beaucoup d'auteurs ([Mattson et Bmark, 1971](#)).

- **La nature de liaison adsorbât-adsorbant** ([Eckerifelder, 1982](#)): c'est à dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface.

- **Le temps de contact entre le solide et le soluté** : à l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution. La recherche de ce temps d'équilibre ou pseudo-équilibre est nécessaire pour la quantification de l'adsorption ; il peut nécessiter dans certains cas plus de 75 h de temps de contact ([Hazourli, 1996](#)).

- **La compétition entre les solutés** : lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de VANDER WAALS et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques ([Sreelatha et al., 2011](#)). Ces forces d'attraction sont beaucoup plus complexes lorsque la compétition se passe dans une solution contenant plus de deux solutés à adsorber sur l'adsorbant.

- **La nature de l'adsorbant** : étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quant à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus

élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. Cependant certains matériaux comme l'exemple du charbon, peuvent adsorber aussi bien en milieu aqueux que gazeux en raison de la texture poreuse du matériau (Hsieh et Teng, 2000).

- **La nature de solvant** : puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent, car l'ion ne possède que peu de données sur la tension interfaciale entre liquides et solides. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau (Neyens et al, 2003).

- **La nature de l'adsorbât** : le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ces solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire plus son adsorption sur une surface polaire est grande ; par ailleurs. Par contre plus la substance est polaire plus son adsorption sur une surface non polaire est faible (Ania et al., 2002).

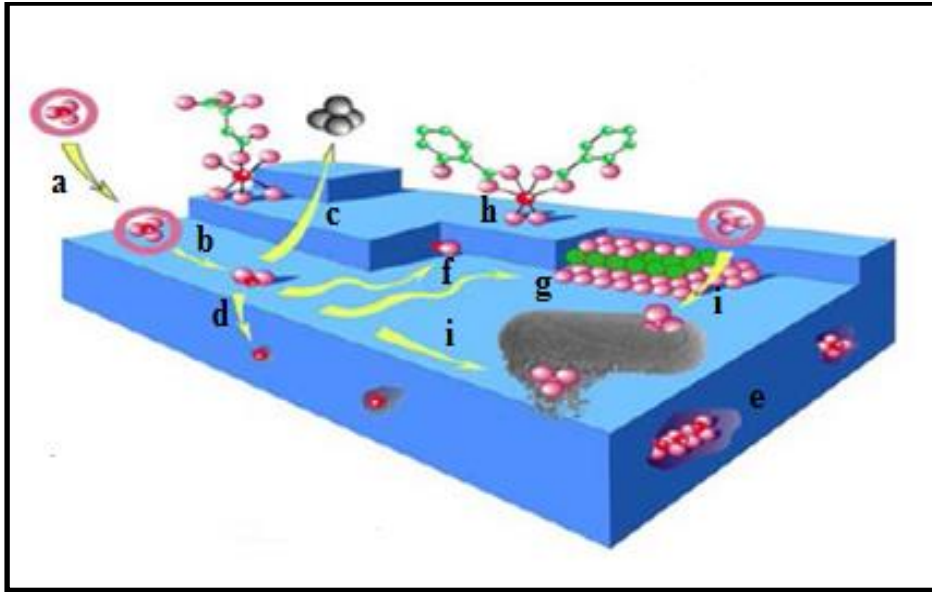
La capacité d'adsorption augmente (Edeline, 1992) lorsque :

- La concentration du soluté augmente ;
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente ;
- Le poids moléculaire du soluté augmente ;
- Le pH diminue pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une augmentation des solutés.

### II.2. 4. Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption regroupe plusieurs mécanismes (**Figure II.1**). Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions et subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface comparable à la tension superficielle de liquide, elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface comme le suggèrent les schémas indicatifs (**Figure II.2**). Ces diverses configurations laissant prévoir que l'équilibre

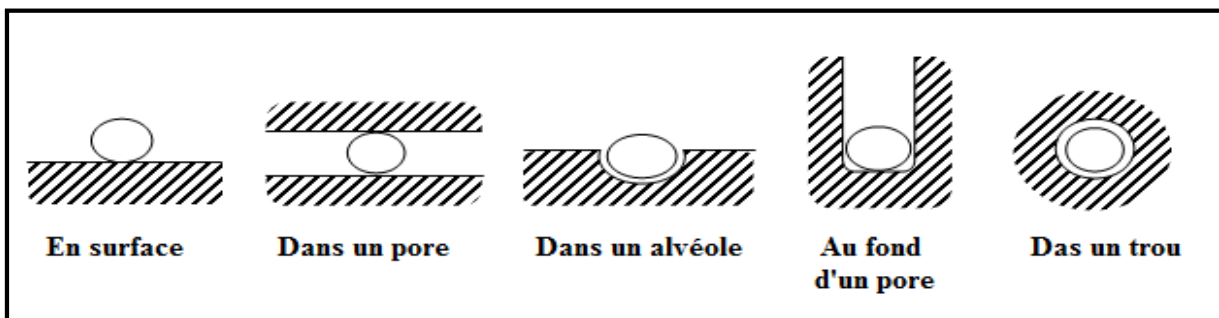
d'adsorption mettra d'autant plus de temps à s'établir que le mécanisme de mise en contact devra davantage faire appel à la diffusion. C'est un équilibre et il est en principe réversible.



**Figure II.1 :** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (La précipitation homogène est non représentée) (Manceau et al. 2002).

Avec:

**a)** physisorption ; **b)** chimisorption; **c)** détachement ; **d)** absorption ou inclusion (ion d'impureté qui ont une taille et une charge semblables à ceux d'un des ions dans le cristal) ; **e)** occlusion (poches d'impureté qui sont intérieur littéralement emprisonné la croissance en cristal) ; **f)** attachement ; **g)** hétéro-nucléation (la croissance épitaxiale) ; **h)** complexation d'organo-minéral ; **i)** complexation à l'exopolymère bactérien et à la membrane externe de cellules.

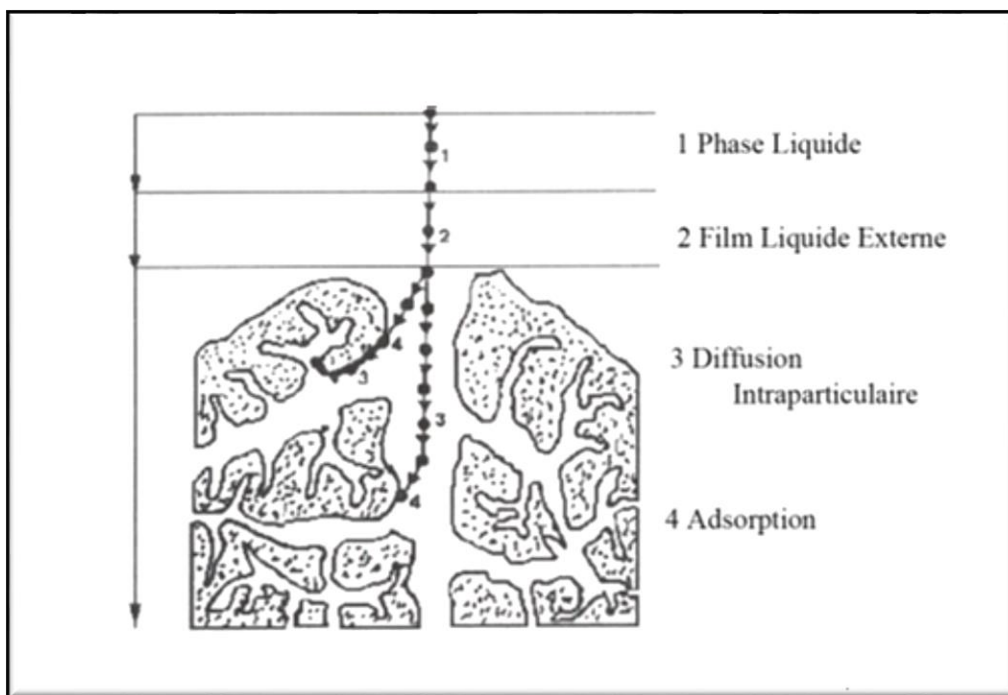


**Figure II.2 :** Molécule adsorbée et configurations spatiales possibles de l'interface de l'adsorbant (Zamouche, 2010).

En s'appuyant sur la **Figure II.3**, le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules au travers du film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- Transfert de ces molécules de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion des molécules adsorbées dans les macro-pores vers les micro-pores.
- Fixation sur les sites actifs.

Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite contrairement à la dernière étape qui se déroule beaucoup plus lentement.



**Figure II.3** : Mécanisme d'adsorption d'une molécule au sein d'un matériau de structure poreuse (Weber et Vanvliet, 1998).

### II.2. 5. Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. Elle fournit des informations au mécanisme de l'adsorption, qui est importante pour l'efficacité du processus (Maximova et Koumanova, 2008). Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption tel que le transfert de masse et la réaction chimique, un modèle cinétique approprié est nécessaire (Ozacar, 2003). Plusieurs modèles cinétiques peuvent être employés pour l'expliquer.

Dans cette étude, quatre modèles cinétiques sont employés (le pseudo-premier ordre, le pseudo-deuxième ordre, Elovich et la diffusion d'intra-particule) pour adapter les données expérimentales obtenues à partir de l'adsorption des métaux lourds étudiées sur les noyaux de datte dans un système statique (en batch).

En raison de la polarisation inhérente résultant de la linéarisation du modèle, le Chi-carré non linéaire de régression ( $\chi^2$  test) a été utilisé comme critère convenable et c'est un outil statistique nécessaire pour le meilleur ajustement d'un système d'adsorption.

Le chi-carré test non-linéaire obtenu en jugeant la somme des différences entre l'expérimental et les données calculées, divisé par sa valeur correspondante (calculée à partir des modèles). Le  $\chi^2$  peut être représenté par l'Equation (II.1) (Kapoor et Yang, 1989) :

$$\chi^2 = \sum \left[ \frac{(q_{e,e} - q_{e,c})^2}{q_{e,c}} \right] \quad (\text{II. 1})$$

Avec:  $q_{e,e}$  est la capacité d'équilibre de l'adsorbant obtenu à partir de l'expérience (mg/g), et  $q_{e,c}$  est la capacité d'équilibre calculée (mg/g).

La petite valeur du  $\chi^2$  indique des similitudes entre les modèles appliqués et les données expérimentales (Boulinguez et al., 2008). Donc une valeur basse du  $\chi^2$  indique que les données expérimentales s'adaptent mieux au modèle théoriquement choisi. Cependant, afin de confirmer le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption, il est besoin d'analyser les données expérimentales en utilisant le Chi-carré combinée avec les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ).

### II.2.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergreen. L'équation de ce modèle utilisé pour un système liquide-solide est représentée dans l'Equation (II.2) (Lagergren, 1898) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II. 2})$$

Où:

- $q_e$  et  $q_t$  sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$ , respectivement (mg/g);
- $K_1$  constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après l'intégration l'Equation (II.2) pour les conditions aux limites  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$ , devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t / 2.303 \quad (\text{II.3})$$

A partir du courbe  $\log (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ , on détermine la constante de vitesse d'adsorption  $K_1$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .

### II.2. 5. 2. Modèle pseudo-deuxième ordre

L'équation de pseudo-deuxième ordre a été proposée pour la première fois par Blanchard (Blanchard et al., 1984), elle a été fréquemment utilisée pour analyser des données de biosorption obtenues à partir de diverses expériences en utilisant différents adsorbants et biosorbants. Ensuite, cette équation a été développée par Ho et McKay (1999).

L'équation du modèle pseudo-deuxième ordre est exprimée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

Après intégration de l'Equation (II.4) dans les conditions aux limites  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$ , elle devient:

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (\text{II.5})$$

Où:  $K_2$  constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-deuxième ordre (mg/g.min).

Le taux d'adsorption initiale,  $h$  (mg/g. min) est calculé par cette équation :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (\text{II.6})$$

Les paramètres  $h$ ,  $q_e$  et  $k_2$  peuvent être obtenus à l'aide de la courbe de linéarisation de  $t/q_t$  en fonction  $t$ .

### II.2. 5. 3. Modèle de diffusion intra-particules

Le modèle de diffusion intra-particules est fondé sur la théorie proposée par Weber et Morris. Dans le processus d'adsorption en mode batch, l'adsorption initiale se produit sur la surface de l'adsorbant. En outre, il existe une possibilité que l'adsorbant se diffuse dans les pores intérieurs de l'adsorbant (Sivakumar et Palanisamy, 2009). Le modèle cinétique Weber et Morris est utilisé pour valider l'adsorption intra-particules ou non. Ce modèle est exprimé par l'équation non linéaire suivante (Weber et Morris, 1963):

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} \quad (\text{II. 7})$$

L'équation linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + \delta \quad (\text{II. 8})$$

Où  $K_d$  est la constante de diffusion intra-particules et  $\delta$  est le point d'intersection de la droite.

### II.2. 5. 4. Modèle d'Elovich

L'équation de ce modèle a été proposée la première fois par Roginsky et Zeldovich en 1934, et généralement connue maintenant sous le nom de l'équation d'Elovich (Liu et Liu, 2008). L'équation d'Elovich est principalement applicable pour la chimisorption et elle est souvent valide pour les systèmes dans lesquels la surface d'adsorbant est hétérogène.

Ce modèle est généralement exprimé par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{II. 9})$$

L'intégrale de cette équation pour les conditions aux limites  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$ , donne :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II. 10})$$

Où :  $\alpha$  est le taux d'adsorption initiale (**mg/min**) et  $\beta$  est liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie activée pour chimisorption (**g/mg**). Une courbe de  $q_t$  en fonction  $\ln t$  donne une droite linéaire avec une pente de  $(1/\beta)$  et une interception de  $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ .

### II.2.6. Isotherme d'adsorption

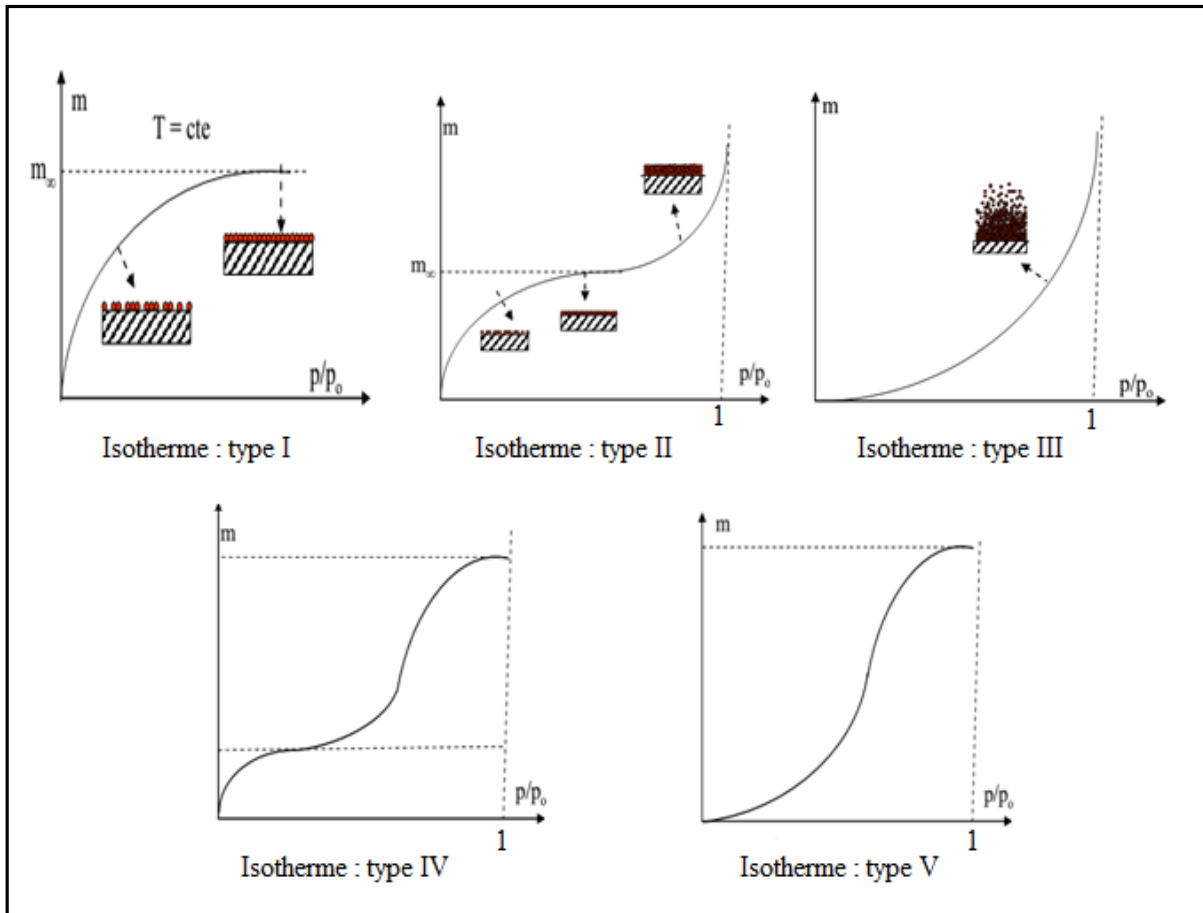
En général, une isotherme d'adsorption est une courbe décrivant le phénomène gouvernant la rétention ou la mobilité d'une substance d'un milieu aqueux par rapport à une phase solide à un pH et une température constants (Foo et Hameed, 2010). L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat/adsorbant. Dans le cas de l'adsorption en mono-constituants, Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) (**Figure II.4**). Les phénomènes d'hystérésis pouvant apparaître entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption ne sont pas représentés.

- L'isotherme de type I : correspond à une isotherme de type Langmuir, c'est à dire à une adsorption monocouche. Des quantités importantes d'adsorbat peuvent être adsorbées sur l'adsorbant à faible pression partielle. Ce type d'isotherme est caractéristique pour l'adsorption sur adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents comme les charbons microporeux et les zéolites. Exemple: N<sub>2</sub> sur charbon.
- L'isotherme de type II : Contrairement au type I, ce type illustre une adsorption multicouches ou de type BET (Brunauer, Emmett, Teller). Exemple : N<sub>2</sub> sur oxyde silicium non poreux.
- L'isotherme de type III : correspond à une adsorption dite défavorable, les quantités adsorbées sont faibles aux basses pressions partielles. L'augmentation de l'adsorption aux fortes pressions est due à la condensation capillaire dans les mésopores. Exemple : eau sur graphite.

Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

- L'isotherme de type IV : traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Exemple : eau sur charbon.
- L'isotherme de type V : peut résulter 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 molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. Exemple : matériaux poreux.





**Figure II.4** : Les cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT (Brunauer et al., 1940).

## II.2. 7. Modélisation de l'adsorption

L'établissement de l'isotherme d'adsorption est très important dans la présentation de résultats d'adsorption pour comprendre et décrire les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat (Jazi et al., 2014). Il existe plusieurs modèles d'isothermes pour analyser les données expérimentales d'adsorption, nous présentons dans ce qui suit les modèles utilisés.

Comme pour la modélisation cinétique, le Coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et le chi-carré test ( $\chi^2$ ) ont été évalués pour valider ou pas les résultats expérimentaux par les modèles choisis.

### II.2. 7.1. Modèle de Langmuir

Il décrit une adsorption se produisant sur une surface homogène formant une monocouche d'adsorbat à chaleur constante d'adsorption, pour tous les sites, sans interaction entre les molécules adsorbées. Sur la base de ces hypothèses, Langmuir (1916) représente l'équation suivante:

$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (\text{II. 11})$$

L'Équation (II.11) peut être linéarisée comme suit:

$$1/q_e = (1/q_m) + (1/K_L q_m)(1/C_e) \quad (\text{II. 12})$$

Où :  $q_m$  est la quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface d'adsorbant (**mg/g**), et  $K_L$  est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (**L/mg**). La constante de Langmuir  $K_L$  et  $q_m$  ont été déterminées à partir du courbe linéaire de  $1/C_e$  en fonction  $1/q_e$ .

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent s'exprimer en terme de paramètre d'équilibre  $R_L$ , qui est une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, calculé selon l'équation suivante (Dada et al., 2012) :

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)} \quad (\text{II. 13})$$

Où:  $C_0$  est la concentration initiale du métal,  $K_L$  est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption. La valeur  $R_L$  indique la nature d'adsorption, soit défavorable si  $R_L > 1$ , linéaire si  $R_L = 1$ , favorable si  $0 < R_L < 1$  et irréversible si  $R_L = 0$ .

### II.2.7.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle est généralement utilisé pour décrire les caractéristiques d'adsorption sur une surface hétérogène formant des multicouches d'adsorbant. Ses données correspondent souvent l'équation empirique proposée par Freundlich (1906) :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II. 14})$$

L'Éq. (II.14) peut être réorganisée pour obtenir une forme linéaire en prenant le logarithme:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n)\log C_e \quad (\text{II. 15})$$

Où

$q_e$  : la quantité de substance adsorbée (**mg/g**) ;  $C_e$  : concentration de la substance en solution à l'équilibre (**mg/L**) ;  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) et  $n$  sont des constantes de Freundlich d'adsorption, relatifs à la capacité d'adsorption et au degré de non-linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption, respectivement.

Les valeurs du  $K_F$  et  $1/n$  ont été calculés à partir de l'intersection et de pente du courbe linéaire  $\log C_e$  en fonction  $\log q_e$ .

Selon [Febrianto et al., \(2009\)](#) et [Dada et al., \(2012\)](#), une adsorption favorable est normalement indiquée par une constante de Freundlich ( $n$ ) entre 1 et 10. Une valeur élevée de  $n$  (valeurs plus petites de  $1/n$ ) implique une forte interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, tandis que  $n=1$  indique un procédé d'adsorption linéaire, avec une énergie constante sur toute la surface.

### II.2.7.3. Modèle de Sips ([Foo et Hameed, 2010](#))

Cette isotherme est une combinaison des deux isothermes : Langmuir et Freundlich. A de faibles concentrations d'adsorbat, la modélisation s'apparente à Freundlich, alors qu'à des concentrations élevées, elle est plutôt attribuée à Langmuir. [Sips \(1948\)](#) a proposé une équation d'isotherme qui est souvent exprimée par :

$$q_e = (q_{\max} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n}) / (1 + K_S \cdot C_e^{1/n}) \quad (\text{II. 16})$$

L'Equation (II.16) peut être linéarisée comme suit :

$$\log(q_e / (q_{\max} - q_e)) = (1/n) \log C_e + \log K_S \quad (\text{II. 17})$$

Où :  $K_S$  est la constante de Sips liée avec une constante d'affinité  $(\text{mg.L})^{-1/n}$  et  $q_{\max}$  est la capacité d'adsorption maximale  $(\text{mg/g})$ .

### II.2.7. 4. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin ([Temkin et Pyzhev, 1940](#)) est un des premiers modèles développé pour l'adsorption d'hydrogène sur des électrodes de platine en solutions acides. Ce modèle décrit l'effet de l'interaction adsorbat-adsorbant et suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique comme implicite dans l'isotherme de Freundlich ([Javanbakht et al., 2011](#)). La forme non linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = (RT/b_T) \ln A_T C_e \quad (\text{II. 18})$$

L'Equation (II. 18) peut être linéarisée comme suit :

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (\text{II. 19})$$

Où  $B = RT / b_T$  et est liée à la chaleur d'adsorption,  $T$  (K) est la température absolue,  $R$  : la constante universelle des gaz (8.314 J/K.mol),  $b_T$  (J/mol) est le constante d'isotherme de Temkin et  $A_T$  (L/mg) est la constante de liaison à l'équilibre.

### II.2. 8. Aspect thermodynamique de l'adsorption

L'étude thermodynamique a pour but de déterminer la nature du processus d'adsorption et aussi pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$ , la variation de l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  ont été calculées en utilisant l'équation suivante:

$$\ln K_L = -\left( \frac{\Delta H^\circ / R}{T} + (\Delta S^\circ / R) \right) \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$R$  : la constante des gaz parfaits (8.3145 J/K.mol) ;  $T$  : la température (K) et  $K_L$  : constante de Langmuir (L/g).

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\ln K_L$  en fonction de  $1/T$ .

La valeur négative de  $\Delta H$  indique que le processus est exothermique. Les valeurs positives de  $\Delta H$  indiquent que le processus est endothermique et montrent également que le processus peut être dû à la liaison chimique ou chimisorption. La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  confirme que durant l'adsorption, le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue à l'interface solide/solution.

La variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  est calculée en utilisant l'équation suivante:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.21})$$

La valeur de  $\Delta G^\circ$  donne une information sur la nature du processus d'adsorption (spontanée ou non spontanée).

### II.3. Adsorption des métaux sur matériaux classiques et les matériaux ligno-cellulosiques

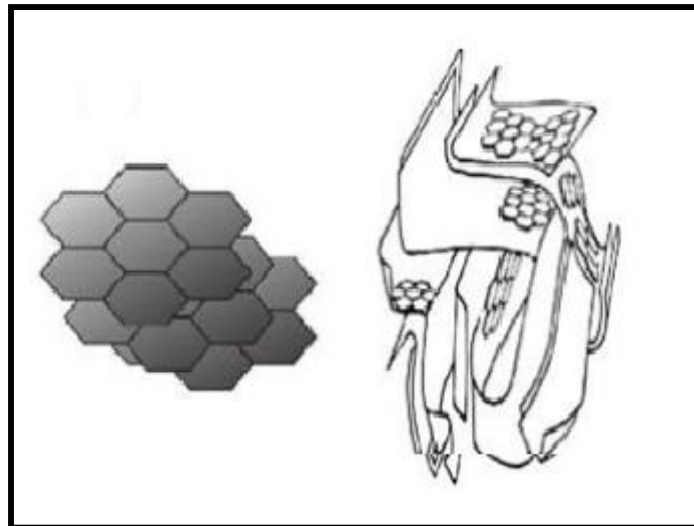
D'après WEBER (Weber et al., 1963) « tout solide est un adsorbant potentiel », mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide de porosités élevées. Un bon matériau adsorbant doit être insoluble, non friable, et ne relarguer aucune substance susceptible

d'altérer les qualités de l'eau. Les matériaux d'adsorption rencontrés dans le traitement des eaux sont divers. Les adsorbants classiques les plus courants sont: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées, mais aussi des déchets naturels et de production industrielle qui ont montré via des recherches actuelles, leurs possibilités d'adsorption de métaux et autres à moindre coût. Parmi ces adsorbants, on peut citer : les sous-produits agricoles (fibres naturelles, noyaux de dattes et d'olives...), et les sous-produits industriels (laitier, boues de traitement...).

### II.3.1. Adsorption sur matériaux classiques

#### II.3.1.1. Les charbons actifs

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé industriellement. Le charbon actif est obtenu par calcination d'une matière organique végétale ou fossile (bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe...) suivi d'un traitement d'activation, il est historiquement le premier matériau à avoir été utilisé. La structure du charbon actif correspond à un empilement de plusieurs feuillets, les espaces entre ces couches constituent la porosité, comme le montre la **Figure II.5**. Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont grandes, et vont du traitement des eaux à la décoloration de liquides organiques (sucres, ...) en passant par la purification de l'air. Le charbon actif est actuellement l'un des adsorbants le plus utilisés pour l'élimination des composés organiques et quelques métaux lourds en traces ([Mahmoudi et al., 2015](#)).



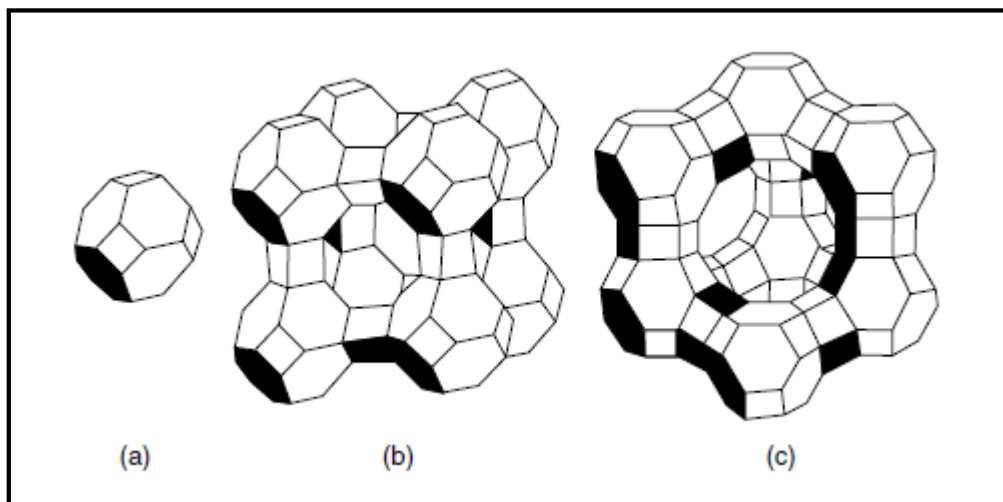
**Figure II.5** : Schéma de la structure d'un charbon actif ([Stoeckli, 1990](#)).

#### II.3.1.2. Les zéolites

Les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates, conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire. La structure primaire consiste en un

assemblage de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et d' $\text{AlO}_4$ . Ces éléments s'assemblent par la mise en commun d'atomes d'oxygène pour former une structure secondaire qui peut être sous forme de cubes, d'octaèdres, etc. La structure finale de la zéolithe consiste en un assemblage de ces unités secondaires en une structure cristalline régulière. Les zéolites de types A, X et Y (**Figure II.6 : (b) et (c)**), selon leur structure, ils sont les plus utilisés commercialement pour l'adsorption et l'échange ionique. Pour ces trois types de zéolithes, l'unité structurale de base est un octaèdre tronqué appelé cage sodalite (**Figure II.6 (a)**). Dans les zéolithes de type A, les cages sodalites sont interconnectés de manière tétraédrique par des prismes à quatre côtés, alors que pour les types X et Y c'est par l'intermédiaire de prismes hexagonaux ([Wauquier, 2008](#)). Les zéolites de types A, X et Y se différencient par leur rapport Si/Al qui est de 1 pour la zéolite A, entre 1 et 1,5 pour la zéolite X et entre 1,5 et 3 pour la zéolite Y.

Du fait de leur nature polaire, les zéolithes sont utilisées pour la séparation de composés eux-mêmes polaires. On peut citer par exemple la production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, l'azote étant préférentiellement adsorbé à l'oxygène. Parce que les zéolithes se comportent comme des tamis moléculaires, ils ont été utilisés pour séparer les molécules dans les mélanges de gaz par différence de leurs dimensions. Ils ont été utilisés aussi comme adoucisseurs d'eau ([Ali et El- Bishtawi, 1997](#)), des tamis et des adsorbants chimiques pendant une longue période ([Hui et al., 2005](#)).



**Figure II.6 :** Représentation linéaire de la structure des zéolithes des types (a) cage sodalite, (b) A, (c) X et Y ([Yang, 2003](#)).

### II.3.1.3. Les gels de silice

Les gels de silice (**Figure II.7**) sont chimiquement inertes, non toxiques, polaires et dimensionnellement stable ( $< 400^\circ\text{C}$ ) de forme amorphe de  $\text{SiO}_2$ . Ils peuvent être obtenus par

précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension uniforme. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel (Coulson et al., 1979). Les sites réactifs du gel de silice existent en grand nombre, et, par conséquent, le nombre de substances immobilisée est élevée, ce qui se traduit par une bonne capacité de sorption des ions métalliques (Rangsayatorn et al., 2004).



**Figure II.7 :** Aspect des gels de silice.

### II.3.1.4. L'alumine activée

L'alumine activée est un milieu filtrant obtenue par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine, de sorte qu'il devient poreux et fort adsorbant. Les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage. Ils éliminent une grande variété de contaminants qui souvent coexiste avec du fluorure tels que l'arsenic et le sélénium excessif (Farooqi et al., 2007). Le **Tableau II.1** suivant regroupe quelques propriétés physiques de l'alumine activée avec pour comparaison les autres adsorbants classiques cités précédemment.

**Tableau II.1** : Propriétés physiques des adsorbants (Sun et al., 2003).

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (cm <sup>3</sup> /g)	Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )
Charbons actifs	400 – 2500	1 - 4	0,4 – 0,8	300 - 600
Zéolites	500 – 800	0.3 – 0.8	0,3 – 0,4	500 - 700
Gel de silice	600 – 800	2 - 5	0,4 – 0,5	700 – 800
Alumine activée	200 – 400	1 – 6	0,3 – 0,6	800 – 950

### II.3.2. Adsorption sur les matériaux ligno-cellulosiques

L'adsorption des métaux toxiques par les adsorbants classiques est souvent efficace mais possède beaucoup d'inconvénients liés aux coûts de régénération et de production. C'est pourquoi les ingénieurs et producteurs ont orienté leurs recherches et applications vers de nouveaux matériaux issus de la nature et des activités de production afin de répondre aux exigences de coût et de développement durable. Parmi ces nouveaux matériaux on peut citer les sous-produits de déchets issus des opérations industrielles et agricoles (Rodiguez-Reinoso et al, 1998). La biosorption des métaux lourds sur ces biomatériaux est attribuée à leurs constituants, qui sont principalement des protéines, des hydrates de carbone et des composés phénoliques. Étant donné qu'ils contiennent des groupements fonctionnels tels que des esters d'acides carboxyliques, des groupes hydroxyle et des amines, ils sont capables de fixer les ions métalliques (Choi et Yun, 2006).

#### II.3.2.1. Bref aperçu sur les matériaux ligno-cellulosiques

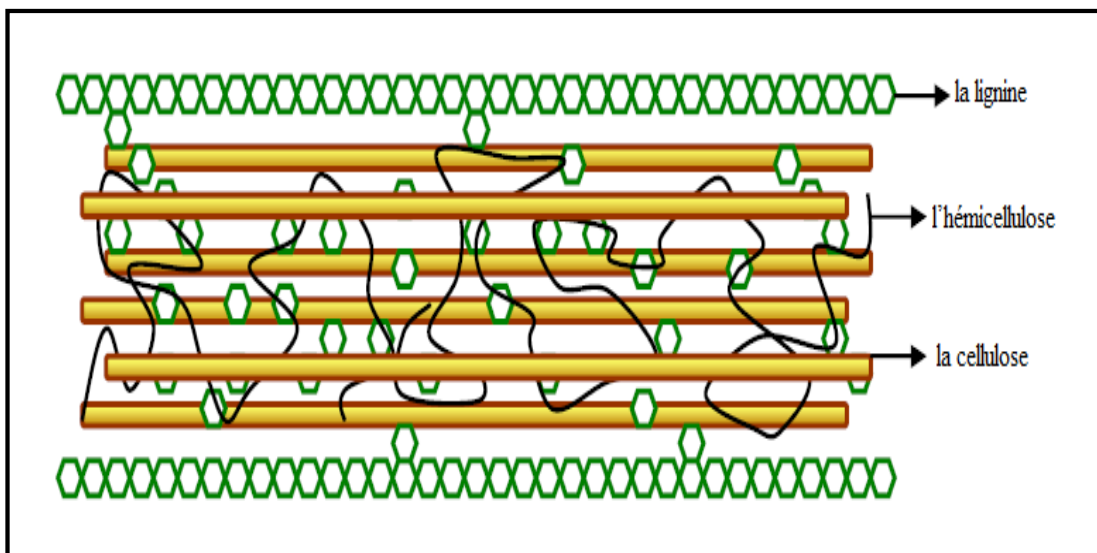
Un matériau ligno-cellulosique (MLC) ou la biomasse végétale, est toute matière organique qui est disponible dans une base renouvelable qui comprend les cultures énergétiques, résidus agricoles, les plantes aquatiques, bois et résidus de bois ainsi que d'autres matériaux de déchets (Maity, 2015 ; Machado et al., 2016).



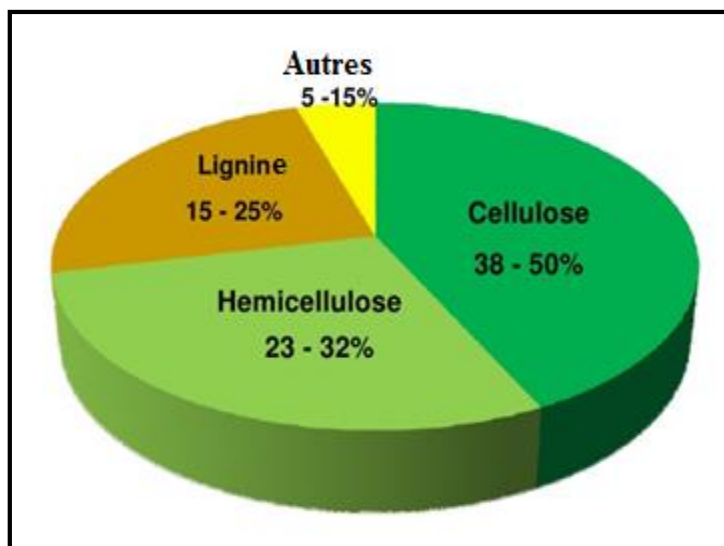
Les MLC sont composés principalement de cellulose, des hémicelluloses et de lignine. La production annuelle mondiale de la biomasse lignocellulosique a été estimée à près de 10-50 milliards de tonnes sèches (Sánchez et Cardona, 2008; Zhao et al., 2012).

### ▪ Composition chimique des matériaux ligno-cellulosiques

En plus des trois composants principaux : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (**Figure II.8**), les MLC contiennent aussi de faibles quantités de pectine, protéines, matières extractibles (matières solubles non structurales tels que les sucres non structurales, matière azotée, la chlorophylle, et les cires) et de cendre. Cependant, ils n'ont aucun impact significatif dans la formation de la structure ligno-cellulosique (Barapatre et al., 2013). La proportion de chacun de ces constituants peut varier d'une espèce végétale à l'autre. En outre, les rapports entre les différents constituants au sein d'une seule plante varient selon l'âge, la zone de croissance, et d'autres conditions (Perez et al., 2002 ; Pauly et Keegstra, 2010). La composition chimique du MLC dépend fortement de sa source. Généralement les MLC sont constitués de 38-50 % de cellulose, 23-32 % d'hémicellulose et de 15-25 % de lignine comme illustré schématiquement dans la **Figure II.9**. La composition typique de certaines MLC est présentée dans le **Tableau II.2**.



**Figure II.8** : Représentation de la structure de la ligno-cellulosique montrant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Kumar, 2009).

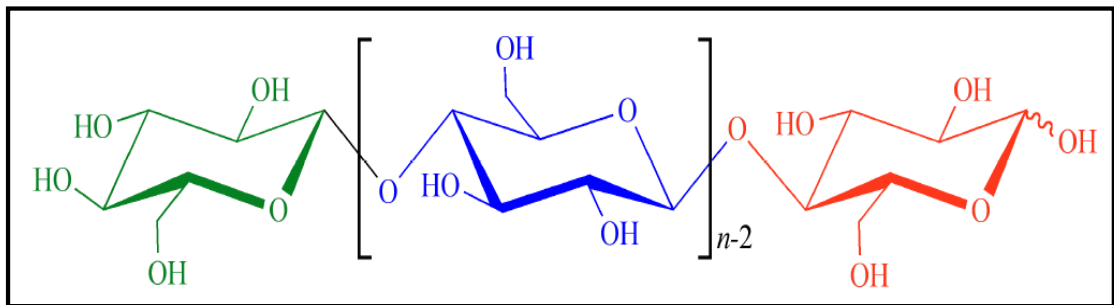


**Figure II.9 :** Distribution des constituants organiques importants dans MLC  
(Garrote et al., 2003).

**Tableau II.2 :** Teneurs de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans quelques résidus et déchets agricoles (Jorgensen et al., 2007 ; Kumar, 2009).

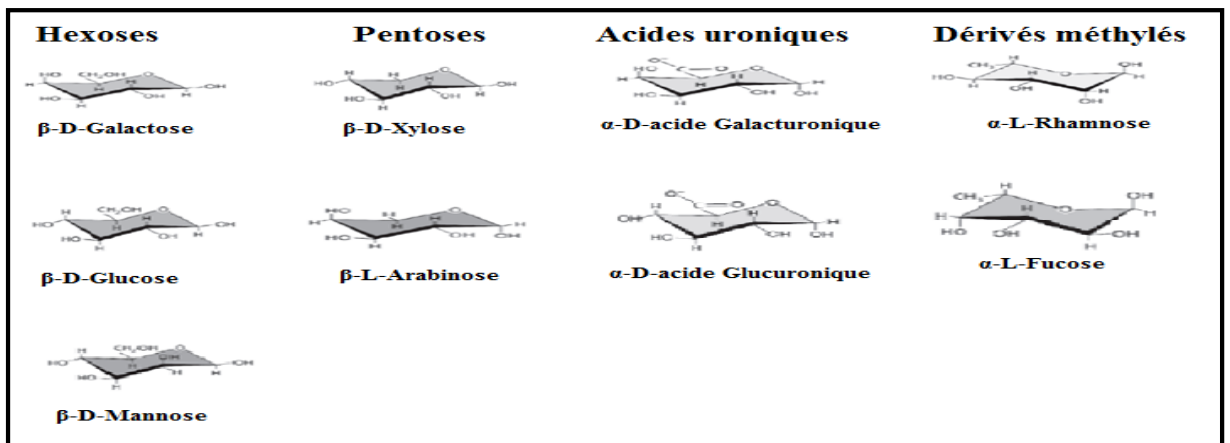
<b>Matériaux ligno-cellulosiques</b>	<b>Cellulose (%)</b>	<b>Hémicellulose (%)</b>	<b>Lignine (%)</b>
Tiges de Feuillus	40-55	24-40	18-25
Tiges de résineux	45-50	25-35	25-35
Coquilles de noix	25-30	25-30	30-40
Épis de maïs	45	35	15
Graminées	25-40	35-50	10-30
Papier	85-99	0	0-15
Paille de blé	30	50	15
Ordures triées	60	20	20
Feuilles	15-20	80-85	0
Poils de graines de coton	80-95	5-20	0
Journal	40-55	25-40	18-30
Déchets de papeterie chimiques	60-70	10-20	5-15
Solides des eaux usées primaires	8-15	-	-
Fumier de bétail solide	1,6- 4,7	1,4-3,3	2,7-5,7
Herbe bermédérique cotière	25	35,7	6,4
panic	45	31,4	12

- **La cellulose** : est un polymère de glucose et l'un des constituants principaux de la paroi végétale. l'association de nombreuses chaînes de cellulose favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudo-cristallin et permet la formation de micro-fibrilles. La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non-soluble dans l'eau. Une chaîne de cellulose est constituée de plusieurs centaines d'unités glucose liées entre elles par une liaison glycosidique  $\beta$  - (1,4) comme illustrée dans la **Figure II.10** ci-dessous.



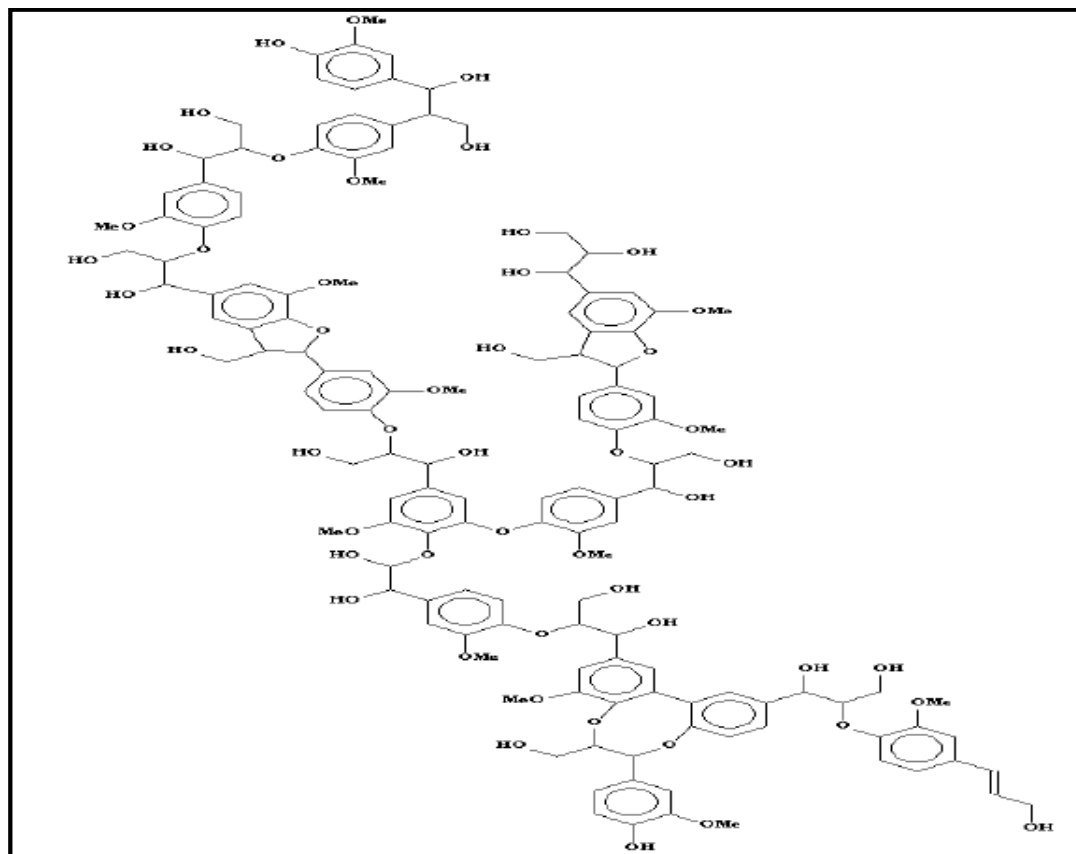
**Figure II.10** : Représentation schématique d'une molécule de cellulose (Paquot et al. 2008).

- **L' hémicellulose** : est un polysaccharide hétérogène à chaînes plus courtes que celles de la cellulose et possède une structure amorphe. Les principaux sucres constituant les hémicelluloses (**Figure II.11**) sont des hexoses (glucose, mannose, galactose), des pentoses (arabinose, xylose), des dérivés méthyles (rhamnose, fucose) et des acides uroniques (acide glucuronique).



**Figure II.11** : Les principaux sucres constituant les hémicelluloses (Taiz et Zeiger, 2002).

- **La lignine** : est un composé très hydrophobe se présente sous forme de polymère amorphe tridimensionnel de nature phénolique. C'est également le polymère aromatique naturel le plus abondant. La **Figure II.12** représente la structure tridimensionnelle de lignine.



**Figure II.12** : Exemple de structure tridimensionnelle de lignine (Arrakhiz et al., 2012).

### II.3.2.2 Synthèse bibliographique sur l'adsorption des métaux lourds sur les matériaux ligno-cellulosiques

Plusieurs recherches ont été réalisées pour appliquer les MLC dans la dépollution des eaux chargées en métaux toxiques. On représente dans le **Tableau II.3** quelques travaux concernant l'adsorption des métaux étudiés sur ces biomatériaux.

**Tableaux II.3.** Quelques travaux sur l'adsorption des métaux étudiés sur les matériaux ligno-cellulosiques.

<b>Métaux toxiques</b>	<b>Matériaux adsorbants naturels</b>	<b>Références</b>
<b>Cr (VI)</b>	Perte de peau de pomme de terre	<a href="#">Abdullah et Prasad (2009)</a>
	Lignine	<a href="#">Albadarina et al. (2011)</a>
	Mosambi fruit peelings	<a href="#">Krishna et Swamy (2012)</a>
	Termite	<a href="#">Araújo et al. (2013)</a>
	Noyaux de dattes bruts	<a href="#">Albadarin et al. (2013)</a>
	Les déchets du thé bruts	
	poudre de peau de pomme	<a href="#">Krishna et Sree (2013)</a>
	Noyaux de dattes	<a href="#">Albadarin et al. (2014)</a>
	Juniperus procera sciure non traité graines de noyau d'avocat non traité pelures de papaye non traité	<a href="#">Elsay et al. (2015)</a>
	Tiges de palmier	<a href="#">Nouacer et al. (2016)</a>
<b>Co (II)</b>	Coques de cacao	<a href="#">Meunier et al.(2003)</a>
	Algues « <i>Sargassum wightii</i> »	<a href="#">Vijayaraghavan et al. (2005)</a>
	Particules de coquille de crabe	<a href="#">Vijayaraghavan et al. (2006)</a>
	Déchets de Rose biomasse	<a href="#">Javed et al. (2007)</a>
	Peau de citron	<a href="#">Bhatnagar et al. (2010)</a>
<b>Ni (II)</b>	Coques de cacao	<a href="#">Meunier et al.(2003)</a>
	Déchets de Thé	<a href="#">Malkoc et Nuhoglu (2005)</a>
	Noyaux D'olive	<a href="#">Fiol et al. (2006)</a>
	Meranti sawdust	<a href="#">Rafatullah et al. (2009)</a>
	Paille de riz	<a href="#">El-Sayed et al. (2010)</a>
	Déchet d'olivier	<a href="#">Anastopoulos (2013)</a>
	Peau de pamplemousse	<a href="#">Torab-Mostaedi et al. (2013)</a>

**II.4. Régénération des matériaux** ([Ziati, 2012](#))

La saturation de la surface d'un matériau par adsorption d'un soluté limite sa durée d'utilisation. Il est possible alors : soit de le remplacer ou le traiter par l'un des procédés de régénération. À cet effet, quatre méthodes ont été développées (thermique, biologique, électrochimique ou chimique) pour lui redonner tout ou partie de sa capacité d'adsorption.

- Régénération thermique: En général, la régénération thermique s'effectue, en deux étapes, à savoir la carbonisation puis l'activation. On peut chauffer le matériau dans des fours ou par infrarouge. Ce type de régénération, efficace à 100%, reste le procédé le plus appliqué actuellement, mais cette technique, coûteuse, n'est utilisée que pour la récupération de métaux onéreux.
- Régénération biologique : la régénération biologique ou biorégénération utilise les bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du matériau adsorbant. Le matériau saturé est placé dans un récipient alimenté par un fluide bactérien contenant les nutriments, nécessaires à l'activité bactérienne. Après destruction de polluants, le matériau est lavé avant utilisation. Les avantages de la régénération biologique sont doubles: d'une part, elle évite les transferts de pollution, d'autre part, les économies d'énergie réalisées, et les faibles pertes de masse de charbon sont économiquement intéressantes. Cependant, la biorégénération demande à être améliorée car la régénération n'est que partielle, lente et spécifique.
- Régénération électrochimique : consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé un charbon actif par l'application sur ce dernier d'un potentiel électrique en présence d'électrolyte conducteur. L'adsorbant saturé, placé dans une colonne, est porté à un potentiel anodique ou cathodique. La nature de l'électrolyte et sa concentration, les valeurs du courant électrique et du temps d'application du potentiel, le pH, jouent un rôle important dans la variation du taux de régénération.
- Régénération chimique : elle est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface d'adsorbant. L'efficacité de la régénération est donc liée aux choix du réactif d'extraction en plus de tous les paramètres influençant l'adsorption ou la désorption. Tous les ions métalliques sont désorbés en utilisant des acides tels que HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la plupart des cas, à l'exception de Cr (VI). L'EDTA peut être utilisée pour éliminer Pb<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> en plus des acides. Le Cr (VI) présenté sous forme anionique; il peut être éliminé de l'adsorbant saturé en utilisant des bases telles que NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>. On peut aussi citer les oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée. Dans certains cas, la régénération chimique est plus économique que la régénération thermique. Toutefois, l'utilisation fréquente de réactifs chimiques pose le problème des éluents pollués par la substance extraite du matériau régénéré.

### II.5. Conclusion

Cette partie a permis de présenter les fondamentaux théoriques du traitement par adsorption sur des matériaux classiques et nouveaux matériaux ligno-cellulosiques ou biomatériaux. La théorie de l'adsorption a été résumée de manière didactique simple afin de mieux comprendre les principaux phénomènes très complexes, générant l'adsorption. Différents matériaux classiques comme le charbon actif, le silicagel etc. et des biomatériaux issus de déchets naturels et de production ont été cités et explicités. Les raisons de la forte utilisation des biomatériaux ont été données. Une étude bibliographique sur les travaux des métaux étudiés ont été insérés dans un tableau référencié. D'autre part il a été décrit brièvement les différentes possibilités de régénération des matériaux d'une manière générale.

### Références bibliographiques

**Abdullah M.A., Prasad A.G.D., 2009.** Kinetic and equilibrium studies for the biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by potato peel waste. *Int. J. Chem. Eng. Res.* 1, p 51-62.

**Albadarin A.B., Al-Muhtasebb A.H., Al-laqtaha N.A., Walkera G.M., Allena S.J., Ahmad M.N.M., 2011.** Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chem. Eng J.* 169, p 20-30.

**Albadarin A.B., Glocheux Y., Ahmad M.N.M., Gavin W.M., Mangwandi C., 2014.** Novel comparison of kinetic models for the adsorption-coupled reduction of Cr (VI) using untreated date pit biomaterial. *Ecol Eng.* 70, p 200-205.

**Albadarin A.B., Mangwandi C., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N.M., Khraisheh M., 2013.** Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J Environ Manage.* 114, p 190-201.

**Ali A.A., El-Bishtawi R., 1997.** Removal of Lead and Nickel ions using zeolite tuff, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 69, p 27-34.

**Anastopoulos I., Massas I., Ehaliotis C., 2013.** Composting improves biosorption of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. *Chemical Engineering Journal*, 231, p 245-254.

**Ania C.O., Parra J.B., Pis J.J., 2002.** Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal. *Fuel Processing Technology.* 77-78, p 337-343.

**Araújo B.R., Reis J.O.M., Rezende E.I.P., Mangrich A.S., Wisniewski Jr A., Dick D.P., Romão L.P.C., 2013.** Application of termite nest for adsorption of Cr (VI). *J. Environ. Manag.* 129, p 216-223.

**Arrakhiz FZ., Elachaby M., Bouhfid R., Vaudreuil S., Essassi M., Qaiss A., 2012.** Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Mater Design.* 35, p 318-322.

**Barapatre A., Sahu S., Aadil K., Jha H., 2013.** Value added products from agrowaste. *Recent Research in Science and Technology.* 5 (2), p 7-12.

**Bhatnagar A., Minocha AK., Sillanpaa M., 2010.** Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochem Eng J.* 48, p 181-186.

**Blanchard G., Maunaye M., Martin G., 1984.** Removal of heavy metals from Waters by Means of natural zeolites. *Water Res.* 18 (12), p 1501-1507.

**Boulinguez B., Le Cloirec P., Wolbert D., 2008.** Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon. *Langmuir* 24. 24 (13), p 6420-6424.

**Brunauer S., Deming L., Deming W., Teller E., 1940.** On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, p 1723.



**Cheremishinoff N.P., Moressi A.C., 1978.** Carbon adsorption applications. In: Cheremishinoff NP and F Ellerbusch (EDS.), Carbon Adsorption Handbook: Ann Arbor: Ann Arbor Science. p 1-53.

**Choi S.B., Yun Y.S., 2006.** Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: an equilibrium study and investigation of mechanisms, *J. Hazard. Mater. B* 138, p 378-383.

**Coulson J.M., Richardson J.F., 1979.** Chemical Engineering, vol.3: Chemical reactor design, biochemical reaction engineering including computational techniques and control. 2nd Edition (SI Units). Editors : J.F. Richardson and D.G. Peacock. Published: Oxford; Pergamon. 648 p.

**Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada, O., 2012.** Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*. 3 (1), p 38-45.

**Eckerifelder W., 1982.** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Edité par : Technique et documentation-Lavoisier, Paris. Traduit de l'Américain par L. Vandevenne. 503 p.

**Edeline F., 1992.** L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie, 2<sup>ème</sup> Edition entièrement revenue et complétée.© CEBEDOC sprl,Liège. 282 p.

**Elsay M., Menberu Y., Tesfaye R.S., 2015.** Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Cr (VI) onto some selected local adsorbents. *S. Afr. J. Chem.* 68, p 45-52.

**El-Sayed G.O., Dessouki H.A., Ibrahim S.S., 2010.** Biosorption of Ni (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions onto rice straw. *Chemical Sciences Journal*. 2010, CSJ-9, p 1-11.

**Farooqi A., Masuda H., Firdous, N., 2007.** Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the Lahore and Kasur districts, Punjab, Pakistan and possible contaminant sources, *Environmental Pollution*. 145, p 839-849.

**Febrianto J., Ismadji S., Kosasih A.N., Sunarso J., Indraswati J.Y.N., 2009.** Equilibrium and kinetic studies on adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, p 616-645.

**Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., 2006.** Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Sep. Purif. Technol.* 50, p 132-140.

**Foo K.Y., Hameed B.H., 2010.** Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156, p 2-10.

**Freundlich H.M.F., 1906.** Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, p 385-471.

**Garrote G., Cruz J. M., Dominguez H., Parajo J. C., 2003.** Valorisation of waste fractions from autohydrolysis of selected lignocellulosic materials. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, p 392-398.

**Gregg S.T., Sing K.S.W., 1977.** Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic press, London. 303 p.

**Hawari H., Mulliga C.N., 2005.** "Biosorption of lead (II), Cadmium (II), copper (II) and Nickel (II) by anaerobic granular biomass" *Bioresource Technol.* 97, p 692-700.

**Hazourli S., Bonneau G., Astruc M., 1996.** Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie I : « Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles ». *Environ. Technol.* 17, p 1275-1283.

**Ho Y.S., McKay G., 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, p 451- 465.

**Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C., 2005.** Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials.*127, p 89-101.

**Hsieh C-T., Teng H., 2000.** Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels. *Journal of colloid and interface science.* 230 (1), p 171-175.

**Javanbakht V., Zilouei H., Karimi K., 2011.** Lead biosorption by different morphologies of fungus *Mucor indicus*. *International Biodeterioration and Biodegradation.* 65 (2), p 294-300.

**Javed M.A., Bhatti H.N., Hanif M.A., Nadeem R., 2007.** Kinetic, Equilibrium modeling of Pb (II) and Co (II) sorption onto rose waste biomass. *Separation Science and Technology.* 42, p 3641-3656.

**Jazi M.B., Arshadi M., Amiri M.J., Gil A., 2014.** Kinetic and thermodynamic investigations of Pb (II) and Cd (II) adsorption on nanoscale organo-functionalized SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science.* 422, p 16-24.

**Jorgensen H., Kristensen J. B., Felby C., 2007.** Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: Challenges and opportunities. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 1, p 119-134.

**Kapoor A., Yang R.T., 1989.** Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapors on porous adsorbents. *Gas. Sep. Purif.* 3 (4), p 187-192.

**Kayser H., 1881.** Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. *Wied Ann. der physic.* 14, p 450-468.

**Krishna D., Sree R.P., 2013.** Removal of chromium from aqueous solution by custard apple (*Annona Squamosa*) peel powder as adsorbent. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* 11 (2), p 171-194.

**Krishna R.H., Swamy A.V.V.S., 2012.** Studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of mosambi fruit peelings (PMEP) as low cost sorbent. *E-J. Chem.* 9 (10), p 1389-1399.

**Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P., 2009.** Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, *Industrial & engineering chemistry research.* 48 (8), p 3713-3729.

**Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W., Babel S., 2006.** Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of the Total Environment* (366), p 409-426.

**Lagergren S., 1898.** About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24, p 1-39.

**Langmuir I., 1916.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *JACS.* 38, p 2221-2295.

**Liu Y., Liu Y.J., 2008.** Review Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology.* 61 (3), p 229-242.

**Machado G., Leon S., Santos F., Lourega R., Dullius J., Mollmann M.E., Eichler P., 2016.** Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resources.* 7, p 115-129.

**Mahmoudi K., Hosni K., Hamdi N., Srasra E., 2015.** Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2), p 274-283.

**Maity S.K., 2015.** Opportunities, Recent Trends and Challenges of Integrated Biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 43, p 1427-1445.

**Malkoc E., Nuhoglu Y., 2005.** Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *Journal of Hazardous Materials.* B127, p 120-128.

**Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., 2002.** Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America. 49, p 341-428.

**Mattson J.S., Mark H.B., 1971.** *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution.* New York: Marcel Decker. 237 p.

**Maximova A., Koumanova B., 2008.** Equilibrium and kinetics study of adsorption basic dyes onto perlite from aqueous solution. *J. Univ. Chem. Technol. Met.* 43 (1), p 101-108.

**Mckay G., 1995.** *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, Boca Raton, FL: CRC Press. 208 p.

**Meunier N., Laroulandie J., Blais JF., Tyagi RD., 2003.** Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solution. *bioresour technol.* 90 (3), p 255-263.

**Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., 2003.** Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge. *J. Hazard. Mat.* 98, p 91-106.

**Nouacer S., Hazourli S., Djellabi R., Khelaifia F.Z., Hachani R., Ziati M., 2016.** Using a New Lignocellulosic Material Based on Palm Stems for Hexavalent Chromium Adsorption in Aqueous Solution. *Int. J. Environ. Res.* 10 (1), p 41-50.

**Ozacar M., 2003.** Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. *Chemosphere.* 51 (4), p 321-327.

**Paquot M., Jacquet N., Wertz J.L., 2008.** Les produits lignocellulosiques comme source de biocarburants de deuxième génération dans un concept de bioraffinage. Energy Mons « Carrefour Sciences et Technique : Biomasse et énergie ». Conference. Belgique.

**Pauly M., Keegstra K., 2010.** Plant cell wall polymers as precursors for biofuels. *Curr Opin Plant Biol.* 13, p 305-312.

**Perez J., Dorado J.M., Rubia T.D., Martinez J., 2002.** Biodegradation and biological treatment of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *Int. Microbiol.* 5, p 53-63.

**Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., 2009.** Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of Hazardous Materials.* 170, p 969-977.

**Rangsayatorn N., Pokethitiyook P., Upatham E.S., Lanza G.R., 2004.** Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. *Environment International.* 30 (1), p 57-63.

**Rodriguez-Reinoso F., Santana P., Palazon E., Romero, Diez M.A., Marsh H., 1998.** Delayed coking : Industrial and laboratory aspects. *Carbon.* 36, p 105-116.

**Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W., 1999.** Adsorption by powders & porous solids : principles, methodology and applications. San Diego : Academic Press, cop. 467 p.

**Sánchez ÓJ., Cardona CA., 2008.** Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology.* 99(13), p 5270-5295.

**Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., 1985.** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry.* (57), p 603-619.

**Sips R., 1948.** On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, p 490-495.

**Sivakumar P., Palanisamy P.N., 2009.** Adsorption studies of basic Red 29 by a non-conventional activated carbon prepared from *Euphorbia antiquorum* L. *International Journal of Chem. Tech. Research.* 1 (3), p 502-510.

**Sposito G., 1989.** The chemistry of soils. Oxford; Oxford University Press. 277 p.

**Sreelatha G., Ageetha V., Parmar J., Padmaja P., 2011.** Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan. *Journal of Chemical & Engineering.* 56 (10), p 3738-3746.

**Stoeckli H.F., 1999.** Microporous carbons and their characterization : the present state of the art. *Carbon.* 37, p 335-346.

**Sun L., Meunier F., 2003.** Adsorption : Aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730 V 2. p 1-16.

**Taiz L., Zeiger E., 2002.** Plant physiology, 3rd ed. Sinauer Associates, Sunderland, MA, USA. 690 p.

**Temkin M.I., Pyzhev, V., 1940.** Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim.* 12, p 327-356.

**Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M., Hemmati A., Khosravi A., 2013.** Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, p 295-302.

**Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., 2007.** Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour, *J. Hazard. Mater.* 127 (1-2), p120-132.

**Vijayaraghavan K., Jegamb J., Palaniveluc K., Velana M., 2005.** Biosorption of cobalt (II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology.* 44, p 53-59.

**Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., 2006.** Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology.* 97, p 1411-1419.

**Wauquier J-P., 2008.** Le Raffinage du pétrole. Tome 2 : Procédés de séparation. Editions TECHNIP, Amazon France. 704 p.

**Weber W.J., Morris J.C., 1963.** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* 89, p 31-59.

**Weber W.J., Vanvliet B.M., 1998.** In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire. 55, p 80-115.

**Yang R.T., 2003.** Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley and sons, Inc., publication, Hoboken, New Jersey. Printed in the United States of America. 424 p.

**Zamouche M., 2010.** Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses. Mémoire de Magister. Département de Génie des Procédés, Université Badji-Mokhtar Annaba. 114 p.

**Ziati M., 2012.** Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement. Thèse de doctorat en chimie physique. Université Badji Mokhtar Annaba. 106 p.

**Zhao X., Zhang L., Liu D., 2012.** Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining.* 6 (4), p 465-482.

# ***EXPERIMENTATION***

**CHAPITRE III :  
MATERIELS ET METHODES**

### III.1. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

Dans le but d'une valorisation de sous-produit local dans le traitement des eaux, nous avons utilisé les noyaux de dattes (N.D) de la région d' « Oued-Souf ». L'application de ces noyaux comme un biomatériau lignocellulosique pour l'adsorption de certains métaux toxiques [Cr (VI), Co (II) et Ni (II)] présents dans l'eau nécessite au préalable une préparation et une caractérisation. Cette dernière nous aide à expliquer les résultats obtenus.

#### III.1.1. Préparation des noyaux de dattes

Les N.D (**Figure III.1**) utilisés dans cette étude ont été collectés à partir d'un champ agricole local de la région d'Oued-Souf (Algérie). Ce biomatériau a été lavé abondamment avec l'eau bidistillée pour éliminer les impuretés, puis séché à l'étuve à 105 ° C pendant 24 heures. Les N.D ont été coupés en petits morceaux, par la suite ils sont broyés en utilisant un broyeur de criblage (**Janke et Kunkel IKA Labortechnik**). Le broyat retenu et tamisé, est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement. Pour les expériences, les N.D ont été utilisé en poudre fine de granulométrie inférieure à 1 mm dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption. La diminution de la taille des grains de l'adsorbant a pour conséquence l'augmentation de la surface spécifique et le nombre de sites actifs de l'adsorbant est mieux exposé à l'adsorption ([Krishnaa et Sree, 2013](#)). Les N.D ont été utilisés sans aucun traitement physique ou chimique.



**Figure III.1 :** Aspects des noyaux de dattes et des tailles de grains obtenus après le broyage et le tamisage.



### III.1.2. Caractérisation des noyaux de dattes

La caractérisation d'un matériau est une étape nécessaire pour justifier son application dans le traitement des eaux ; elle permet d'expliquer les résultats obtenus et d'en déduire les raisons de l'efficacité de ce matériau voire du traitement d'adsorption employé. La caractérisation des noyaux de dattes passe par l'identification d'un certain nombre de paramètres qui a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques. Dans ce qui suit, il est décrit l'ensemble des techniques classiques optées pour une caractérisation d'un matériau. Pour l'analyse élémentaire du N.D, elle a été réalisée en utilisant le procédé par voie humide ([Association Française De Normalisation \(AFNOR\), 1979](#)).

#### III.1.2.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer quantitativement la distribution des particules du solide par classes de diamètres. La distribution granulométrique des N.D a été déterminée en utilisant l'analyse granulométrique par tamisage. Cette méthode consiste à faire passer un échantillon représentatif de matériaux à travers des tamis superposés dont les ouvertures vont en décroissant du haut vers le bas (**Figure III.2**). Lorsque les masses retenues sur chaque tamis deviennent constantes, le tamisage est terminé et tous les refus sont pesés. La masse de chaque refus est ensuite comparée à la masse totale de l'échantillon, ce qui permet de calculer les pourcentages de refus cumulatif et de passant (tamisat).



**Figure III.2 :** Dispositif de l'analyse granulométrique par tamisage  
(C NTROLS MILANC-ITALY)

L'étude de la distribution granulométrique nous permet de déterminer trois paramètres caractéristiques importants d'un matériau filtrant (Desjardins, 1990), qui sont :

- La taille effective ( $TE_{X\%}$ ) (ou le diamètre effective  $DE$ ) : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer X % de la masse de l'échantillon. Ainsi, si on connaît la taille effective ( $TE_{X\%}$ ), on sait que (100-X) % (en masse) des grains de l'échantillon ont un diamètre supérieur à  $TE$ .
- Le coefficient d'uniformité ( $CU$ ) : est le rapport entre le diamètre qui laisse passer 60 % des particules et celui qui laisse passer 10 %. Soit :

$$CU = \frac{TE_{60\%}}{TE_{10\%}} \quad (III. 1)$$

- Le coefficient de perméabilité de HAZEN ( $K$ ) : Calculée par la relation suivante :

$$K = 10^4 \times d_{10}^2 \quad (III. 2)$$

Où : d est le diamètre effective à 10% en mm.

### III.1.2.2. Surface spécifique (BET)

la Surface spécifique (SBET) est déterminée par un appareil Micrometrics (ASAP 2010) par adsorption d'azote à 77K selon la méthode classique de Brunauer Emmet et Teller ou BET (Brunauer et al., 1938). Le principe de cette méthode est fondé sur la détermination de l'aire massique d'un solide, après dégazage, par adsorption d'une monocouche de gaz, par liaison de Van Der Waals, autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon. La surface spécifique est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée, exprimée en unité de surface par gramme d'échantillon ( $m^2/g$ ).

### III.1.2.3. pH et Conductivité

Le pH de suspension est assimilé au pH d'équilibre entre la phase solide d'un échantillon de noyaux des dattes et la phase liquide représentée par l'eau distillée. Il représente l'acidité actuelle du milieu et reflète la concentration d'ions  $H^+$  en solution. La mesure du pH des noyaux de dattes est réalisée selon la norme NF V05-108, 1970 (AFNOR, 1982). Pour cela, 5 g de noyaux de dattes sont mis en contact avec 50 mL d'eau bidistillée puis agités durant 16 heures. Après, le mélange est filtré plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une solution claire, pour mesurer en fin le pH à l'aide d'un pH-mètre étalonnée (HANNA instrument, pH : 211 microprocessor pH-mètre).

La conductivité du matériau est liée à la concentration et la mobilité des ions contenus dans la texture de ce matériau. La mesure de ce paramètre a été réalisée sur le même filtrat que le pH, à l'aide d'un conductimètre de marque **Extech instrument EC.500**.

### III.1.2.4. Taux d'humidité

La teneur pondérale ou matière sèche en eau (Humidité) a été calculée selon la méthode normalisée NA/1132/1990 en concordance avec la NF.707 (AFNOR, 1982). Une masse de 5g de noyaux de dattes sont séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 h. L'échantillon a été alors enlevé et rapidement mis dans un dessiccateur afin d'empêcher plus de prise d'humidité de l'atmosphère puis il a été repesé. Ce procédé a été répété plusieurs fois jusqu'à obtention d'un poids constant. Le taux d'humidité relative est alors déterminé par l'équation suivante :

$$H (\%) = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100 \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

H : taux d'humidité (%)

$m_0$  : la masse initiale du N.D (g)

$m_1$  : la masse du N.D après séchage (g)

### III.1.2.5. Taux de cendre

Le taux de cendre permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure des noyaux de dattes. Il est obtenu par différence de masse de 1 g de noyaux de dattes avant et après sa combustion complète à 1000°C dans un four (Nabertherm). La relation suivie est :

$$\text{Taux de cendre } (\%) = (p' / p) \times 100 \quad (\text{III. 4})$$

$p$  : le poids du creuset avec 1g de N.D avant calcination (g)

$p'$  : le poids du creuset avec 1g de N.D après calcination (g)

### III.1.2.6. Point de charge zéro

Le point de charge zéro (PCZ) correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle. Le PCZ de N.D a été déterminé par la méthode d'addition (Ezechi et al., 2015). Pour cela, 45 ml de NaCl 0,1 M a été transféré dans une série de béchers de 100

mL, les valeurs pHi de ces solutions ont été ajustées entre 1 et 12 en ajoutant soit HCl ou NaOH 0,1M. Une masse de 0,1 g de N.D a été ajoutée à chaque bêcher et le pH final de suspension a été mesurée après 24 h d'agitation. Le PCZ de N.D a été déterminé à partir de la courbe de pHfinal - pHinitial en fonction du pHinitial.

### III.1.2.7. Taux de cellulose brute

La cellulose brute est un résidu cellulosique composé de la cellulose vraie, l'hémicellulose et la lignine. Le dosage de la cellulose brute a été déterminé par la méthode de Weende (AFNOR NF V03-040, 1993). La cellulose brute est le résidu obtenu après une double hydrolyse réalisé successivement avec une solution acide et une solution alcaline diluée. Après chaque hydrolyse, les substances non dissoutes sont séparées et lavées avec soin.

### III.1.2.8. Taux de lignine de Klason

La méthode de Klason a été utilisée pour déterminer le taux de lignine. Cette méthode a été effectuée selon le protocole expérimental suivant :

- On pèse 175mg de N.D dans un tube puis on ajoute 1,5 mL d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 72% et on laisse agir 1h à 30°C.
- On dilue le mélange par l'ajout d'un volume de 42 mL d'eau bidistillée.
- Après refroidissement, on filtre le mélange sous vide en utilisant un creuset préalablement pesé, puis on lave à l'eau distillée en fin sécher à l'étuve.

Le taux de lignine est exprimé par la relation suivante:

$$\text{Lignine \%} = \frac{\text{masse du résidu}}{\text{masse de la prise d'essai}} \times 100 \quad (\text{III. 5})$$

Avec : Masse du résidu (g) = Masse du creuset avec les N.D – Masse du creuset vide.

### III.1.2.9. Détermination de la teneur en sucres (Nouacer, 2015)

La séparation et la quantification des sucres neutres et acides uroniques ont été réalisées en utilisant un système Dionex ICS-3000 (version Chromeleon 6,8 Dionex Corporation, Etats-Unis) (Figure III.3) ; constitué d'une pompe à gradient SP, un échantillonneur automatique AS, un détecteur ED électrochimique avec une électrode de travail en Or, une électrode de référence Ag/AgCl. Une colonne PA20 CarboPac (3 x 150 mm, Dionex) avec une colonne de garde (3 x 50 mm, Dionex) ont été utilisées comme phase stationnaire.

La phase mobile est constituée de l'eau, de NaOH 250 mM et CH<sub>3</sub>COONa. Ces éluents ont été préparés par dilution d'une solution d'hydroxyde de sodium 46-48% (Fisher Scientific) et l'acétate de sodium anhydre (Sigma-Aldrich) dans de l'eau ultra pure. Les monosaccharides et les acides uroniques sont séparés respectivement, en utilisant des conditions isocratiques et un gradient d'élution linéaire. Après chaque passage, la colonne est lavée pendant 10 min avec NaOH 250 mM et rééquilibrée pendant 10 min avec les conditions de départ.

Les échantillons ont été injectés par le biais d'une boucle complète de 25 µL et les séparations ont été effectuées à 35°C à un débit de 0,4 mL/min. La séquence d'impulsions pour la détection ampérométrique pulsée est composée d'un potentiel de +100 mV (0-200ms), +100 mV intégration (200-400 ms), -2000mV (410-420 ms), +600 mV (430ms), et -100mV (440 -500ms).



**Figure III.3.** Système Dionex ICS-3000.

### III.1.2.10. Fonctions de surface

Les fonctions de surface des noyaux de dattes ont été déterminées selon la méthode de Boehm (Boehm, 1966). Elle consiste à prendre 4 béchers contenant chacun 50 mL d'une de ces bases (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) de concentration 10<sup>-1</sup> N. On ajoute dans chaque bécher 1g de noyaux de dattes.

Les béchers ainsi remplis sont mis en agitation pendant 24 heures. Après ce temps, on détermine l'adsorption de la base par unité de poids des noyaux de dattes, en dosant en retour une quantité aliquote de 5 mL de solution, avec HCl à 10<sup>-1</sup> N.

Ces quantités de bases consommées permettent de déterminer la teneur en surface des fonctions organiques :

- NaHCO<sub>3</sub> consommé correspond à la concentration de la fonction COOH ;

- La différence entre les quantités de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et bicarbonate consommé correspond à la concentration de la fonction lactone ;
- La différence entre les quantités de la soude et le carbonate correspond à la concentration de la fonction phénol ;
- La différence entre les quantités de l'éthanoate et la soude consommé correspond à la concentration de la fonction quinone.

De la même manière, les fonctions basiques de surface, ont été dosés en mettant en contact 1g de noyaux de dattes avec 50 mL de solution à  $10^{-1}$  N d'acide chlorhydrique. Au terme de 24 heures d'agitation, 5 mL de solution est dosé par la soude à  $10^{-1}$  N. Le nombre de fonctions basiques correspond au nombre de milliéquivalents d'acide ayant réagi.

### III.1.2.11. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique est utilisée pour obtenir une image à l'échelle nanométrique de l'apparence de l'échantillon, elle repose sur le principe des interactions électrons-matière. Ces interactions provoquent la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie qui sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image.

L'analyse microscopie électronique à balayage (MEB) du N.D a été utilisée pour visualiser sa morphologie à l'aide d'un microscope **Philips XL-3 CP**.

### III.1.2.12. Analyse structurale par Spectroscopie Infrarouge IR

L'Analyse structurale par Spectroscopie Infrarouge donne des informations précieuses sur la nature des liaisons présentes dans l'échantillon. Cette technique a été utilisée pour l'identification des sites fonctionnels de N.D et aussi pour confirmer les fonctions de surface déterminées par la méthode de Boehm. L'Analyse structurale par Spectroscopie Infrarouge a été réalisée en utilisant un spectromètre **SHIMADZU** qui donne une fourchette de longueurs d'onde de 400 à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Cette méthode consiste à mélanger 0,1 g de N.D avec 1 g de KBr dans un mortier dans le but d'obtention d'un mélange homogène. Ce mélange a été introduit dans un moule et pressé à quelques KPa ou il produit des pastilles. Ces dernières ont été transformées au spectromètre pour analyse ; un spectre infra-rouge correspondant a été obtenu montrant les longueurs d'onde des différents groupes fonctionnels dans l'échantillon de N.D.

### III.1.2.13. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction est l'une des méthodes spectrales qui peut être utilisée pour l'analyse quantitative, et aussi pour l'identification qualitative des phases cristallines. Cette méthode d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière sous réserve de la Loi de Bragg (**Equation (III.6)**). La **Figure III.4** illustre le principe de la diffraction selon cette loi.

$$\sin\theta = \frac{k\lambda}{2d} \quad \text{III.6}$$

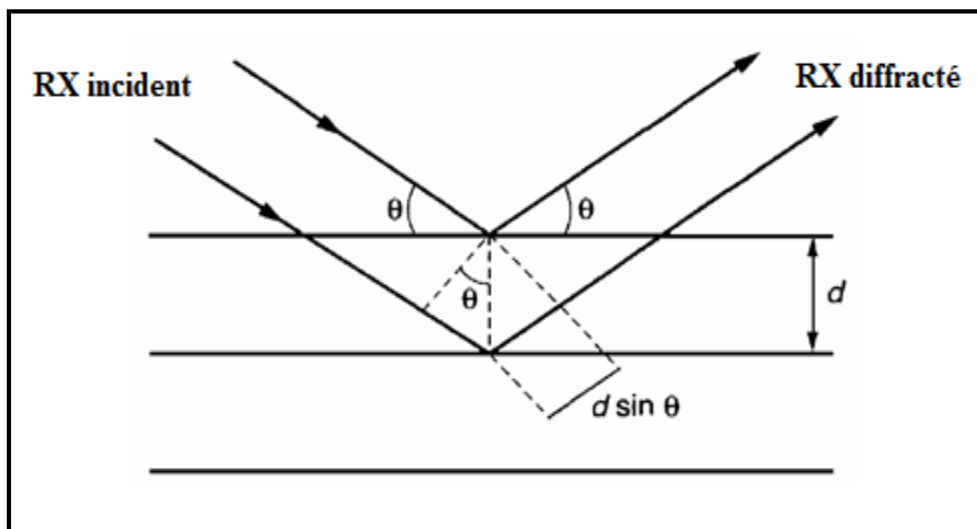
Avec

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,5418$ ).

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

$d$  : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

L'analyse par rayons X (RX) de N.D a été effectuée sur diffractomètre à rayons X (**Philipps X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands**) en utilisant un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  à  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .



**Figure III.4** : Schéma illustrant le principe de la loi de Bragg ([Serna et al., 2014](#)).

### III.2. Préparation des solutions et méthode de mesure des métaux étudiés

Pour cette étude, on a été utilisé des solutions synthétiques des métaux considérés. Ces solutions ont été préparées en dissolvant les quantités requises des sels métalliques correspondants à chaque métal [ $\text{Cr(VI)}$  /  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ,  $\text{Co(II)}$  /  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni(II)}$  /  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] dans l'eau bidistillée.

Dans l'étude de l'influence du pH, le maintien des solutions à pH constants acide ou basique, a été réalisé en ajoutant selon le cas l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 M. Le maintien de la température des solutions à des températures élevées (> 20°C) a nécessité un bain-marie (JULABO) et le contrôle régulier à l'aide d'un thermomètre a été suivi avec précaution.

L'étalonnage et la mesure des trois métaux étudiées ont été réalisés en spectrophotométrie UV-Visible à l'aide d'un appareil **JENWAY 7315 Spectrophotomètre** [le Cr(VI) après complexation avec la 1,5 diphenylcarbazine à  $\lambda = 540$  nm (Clesceri et al., 1998); le Co(II) et le Ni (II) après complexation avec le 4-(2-pyridylazo)résorcinol (PAR) à  $\lambda = 511$  nm et  $\lambda = 524$  nm respectivement (Bendjeffal et al., 2009).

▪ **Principe et appareillage de la méthode de dosage** (Rodier, 2009)

Quand un rayonnement d'une longueur d'onde donnée  $\lambda$  traverse un milieu, son intensité diminue en fonction de la densité des espèces absorbantes et de l'épaisseur du milieu. Cette propriété est utilisée pour déterminer la concentration des espèces chimiques absorbant à une longueur d'onde déterminée.

Cette technique colorimétrique est basée sur la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log (I^{\circ} / I) \quad \text{III.7}$$

Avec:

**A** est l'absorbance, **I<sup>°</sup>** est l'intensité lumineuse avant l'échantillon et **I** celle en sortie d'échantillon.

Ou bien :

$$A = \epsilon_{\lambda} l C \quad \text{III.8}$$

**l** : longueur du trajet optique (en cm), qui correspond à l'épaisseur de la cuve de mesure

**c** : concentration molaire de l'entité absorbante dans la solution (en mol/L)

$\epsilon_{\lambda}$  : coefficient d'absorption molaire de la substance en solution (en L/mol.cm) à la longueur d'onde  $\lambda$  considérée

La loi de BEER-LAMBERT indique que l'absorption de la lumière est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante. La spectrométrie consiste à mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée pour en déduire sa concentration. Cette absorbance est déterminée à l'aide d'un spectromètre, réglé à la longueur d'onde spécifique. La réalisation



préalable d'une courbe d'étalonnage ou droite d'étalonnage (détermination de l'absorbance de solutions de concentrations connues et tracé de la courbe  $A = f([C])$ ) permet alors de déterminer la concentration de l'espèce dans la solution, et si on le souhaite, le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  de la substance absorbante.

La longueur d'onde  $\lambda$  mise en œuvre dépend des caractéristiques de la substance chimique concernée par l'absorption. Elle se détermine généralement par le tracé du spectre d'absorption de la substance considérée et par le choix de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) ou d'une valeur proche de ce maximum en cas de risque d'interférences d'autres substances.

Le domaine d'application de la loi de BEER-LAMBERT et donc de la spectrométrie concerne essentiellement :

- certaines substances colorées (ou chromophores), qui absorbent dans le domaine du spectre visible ( $\lambda$  comprises entre 380 nm et 750 nm environ) et permettent un dosage spectrométrique que l'on peut qualifier de colorimétrie. De nombreux dosages appliquent la colorimétrie, soit directement sur des substances colorées, mais le plus souvent après une réaction de l'élément à doser avec un réactif qui conduit à la formation d'une substance colorée, susceptible d'un dosage colorimétrique.
- des substances qui absorbent spécifiquement dans l'ultraviolet ( $\lambda$  comprises entre 200 et 380 nm) et permettent des dosages à l'aide de la spectrométrie UV.

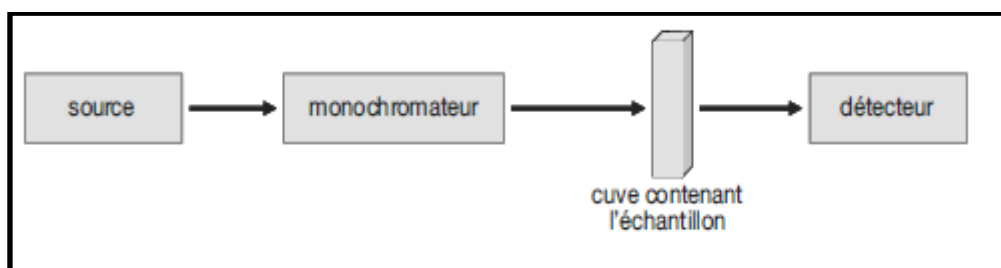
#### ▪ **Appareillage**

L'appareillage le plus classique demeure le spectromètre (visible, UV, ou UV-visible), qui se compose :

- d'une source lumineuse : le plus souvent une lampe à incandescence à filament de tungstène (ou encore une lampe à arc xénon) pour le domaine visible et une lampe à arc au deutérium pour l'UV,
- d'un système dispersif (souvent un monochromateur) qui permet d'obtenir un rayonnement monochromatique et permet d'envoyer dans la cellule contenant l'échantillon un faisceau parallèle ou d'ouverture optique très faible,
- d'un détecteur (de type photodiode ou photomultiplicateur), qui fournit une tension électrique proportionnelle ou inversement proportionnelle à l'intensité du rayonnement,
- d'une cuve de mesure où se trouve l'échantillon (Les cuves de mesure utilisables dans le domaine du spectre visible peuvent être en verre optique réutilisables ou en matériau plastique à usage unique),

– et dans le cas d'un appareil à optique double faisceau, une cuve de référence qui permet de réaliser un « blanc » (zéro de l'appareil) et qui contient en général le solvant (eau distillée) ou une solution dont la matrice est identique à celle des échantillons, mais sans la molécule soumise à l'analyse (généralement l'eau distillée, additionnée ou non des réactifs propres au dosage réalisé).

Le schéma ci-dessous illustre la configuration d'un spectromètre monocanal à optique monofaisceau comme celui de l'appareil utilisé.



**Figure III.5 :** Configuration d'un spectromètre monocanal à optique monofaisceau.

### III.3. Essais d'adsorption des métaux étudiés sur les noyaux de dattes

Dans cette étude, les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode statique (batch). Ce système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbât, en évitant toute décantation de l'adsorbant. Une dose fixe de N.D (1 g/L a été utilisé dans toutes les expériences à l'exception dans l'effet de la masse de N.D) a été mélangée avec 50 ml d'une solution synthétique de Cr (VI) de concentration désirée dans des béchers de 100 ml. L'effet du divers paramètres de processus sur l'efficacité d'adsorption du Cr (VI) a été étudié en faisant varier différents paramètres tels que le pH (1-12), la concentration initiale du Cr (VI) (5-100 mg/L), la température (20-50 °C). L'effet de la force ionique a été réalisé avec différentes concentrations de NaCl et de CaCl<sub>2</sub>. Pour chaque essai, le temps de contact ou d'équilibre ainsi que la vitesse d'agitation, ont été gardés constants à 60 min et 200 rpm respectivement. Après ce temps d'équilibre, le mélange a été filtré et le Cr (VI) (concentration résiduelle) a été déterminée par spectrophotométrie dans le visible à  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ . La capacité d'adsorption ( $q_e$ ) des N.D pour le Cr (VI) a été calculée selon l'équation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad \text{III.9}$$

$C_0$  : la concentration initiale du métal en mg/L

$C_e$  : la concentration résiduelle du métal (à l'équilibre) en mg/L

$m$  : la masse de l'adsorbant en g

$V$  : le volume de la solution en L

Cette méthodologie, la technique de mesure et le mode de calcul ont été suivis d'une manière identique pour le Co (II) et le Ni (II).

### **III.4. Essais de régénération de noyaux de dattes après saturation en métaux lourds**

Dans un objectif purement économique, les expériences de l'adsorption/désorption ou la régénération de noyaux de dattes ont été étudiés en mode statique. Pour cela, une quantité suffisante de N.D a été saturée en Cr (VI) à 100 mg/L à pH 2 pendant 1 h d'agitation. Après filtration et séchage du matériau, des masses identiques de 0,05 g de N.D saturée ont été mise en contact avec 50 mL de différents éluents : l'eau bidistillée et d'autres solutions à une concentration de 0,1 M: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH et NaCl. Les expériences de désorption ont été effectuées à une vitesse d'agitation de 200 rpm à température de 20°C pendant 60 min de temps de contact. Afin de déterminer la possibilité de réutiliser les N.D, plusieurs cycles consécutifs d'adsorption-désorption ont été effectués en utilisant le meilleur éluant.

Cette démarche a été employée aussi pour le Co (II) et le Ni (II) à pH libre.

#### Références bibliographiques

**Association Française De Normalisation (AFNOR), 1979.** Recueil de normes françaises. Eaux: méthodes d'essais. 342 p.

**Association Française de Normalisation (AFNOR), 1982.** Recueil de normes françaises des céréales et produits céréaliers. 1<sup>ère</sup> Edition. 261 p.

**Association Française de Normalisation (AFNOR), 1993.** Produits agricoles et alimentaires - Détermination de la cellulose brute - Méthode générale. NF V03-04. AFNOR. Paris. p 5-12.

**Bendjeffal H., Guerfi K., Bouhedja Y., Rebbani N., 2009.** Immobilization of complexes of some heavy metals with a 2-(4- pyridylazo)-resorcinol "PAR" on Algerian hydrothermal clay. Proceedings of the JMSM 2008 Conference. Physics Procedia. 2, p 889-897.

**Boehm H.P., 1966.** Chemical identification of surface groups, Advances in catalysis, D.D.Eley, H.Pines and P.B.Weisz, Eds. Academic press, New York, 16 p.

**Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, p 309-319.

**Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D., 1998.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC. p 366- 368.

**Desjardins R., 1990.** Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> Edition revue et améliorée. Presses polytechnique de Montréal, 1 Trimestre. 304 p.

**Ezechi E.H., Kutty S.R., Malakahmad A., Isa M.H., 2015.** Characterization and optimization of effluent dyeremoval using a new low cost adsorbent: equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Process Saf. Environ. Prot. 9 (8), p 16-32.

**Krishna D., Sree R.P., 2013.** Removal of chromium from aqueous solution by custard apple (Annona Squamosa) peel powder as adsorbent. Int. J. Appl. Sci. Eng. 11-2, p 171-194.

**Nouacer S., 2015.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat en chimie analytique et environnement. Université Badji Mokhtar, Annaba. 103 p.

**Rodier J., 2009.** Analyse de l'eau. 9<sup>ème</sup> Edition. Technique Et Ingénierie, Dunod. Paris, France. 1600 p.

**Serna F., Lagneau J., Carpentier J-M., 2014.** La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. Diffraction des rayons X et Catalyse, Chimie Nouvelle N° 116. p 1-12.

***CHAPITRE IV :***  
***RESULTATS ET DISCUSSION***

### IV.1. Caractérisation des noyaux de dattes

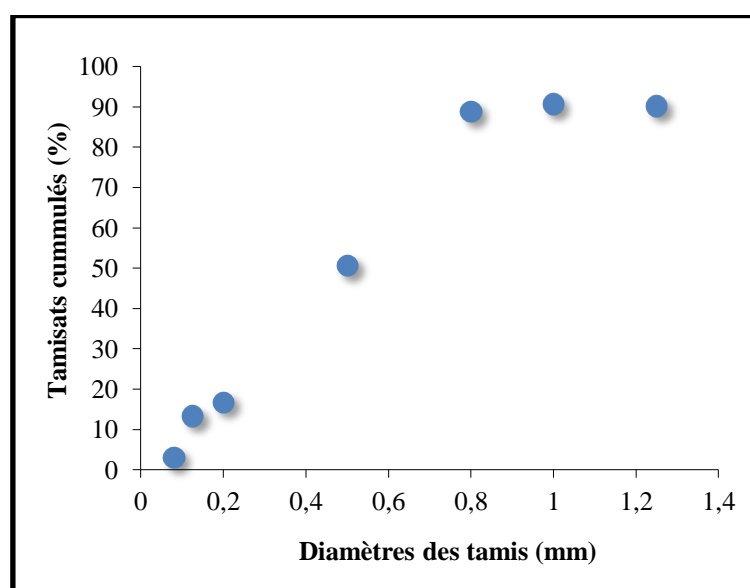
La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurelle du matériau adsorbant est très importante dans l'explication des résultats d'adsorption d'ions métalliques sur un adsorbant donné. Le **Tableau IV.1** représente quelques unes des propriétés les plus importantes du matériau étudié. Les résultats obtenus montrent que le pH est plus tôt acide, le taux d'humidité convenable, un taux de cendre caractéristique d'un matériau contenant des sels minéraux. Les résultats rapportés dans le même tableau indiquent un pourcentage élevé de cellulose et de lignine : 18,32 % et 23,30 % respectivement. Ces résultats sont similaires à d'autres matériaux ligno-cellulosiques (voir **Tableau II.2**). En plus de la cellulose et de la lignine, les N.D contiennent différents types de monosaccharides (Glucose, Xylose, Rhamnose, Galactose et Arabinose) qui sont les principaux sucres constituant l'hémicellulose (Voir **Figure II.11**). En outre, on peut noter que le carbone et l'oxygène représentent une majeure partie de cette matière lignocellulosique avec 42,31 % et de 46,36 % respectivement, suivis de l'hydrogène avec 6,73 % et l'azote à moindre quantité à 0,98 % . Ces pourcentages confortent l'idée que les N.D sont constitués essentiellement de cellulose et lignine. La surface spécifique BET de l'échantillon de N.D est de 1,2 m<sup>2</sup>/g avec volume total des pores de 0,02 cm<sup>3</sup>/g. Les résultats d'analyse des fonctions de surface représentées dans le **Tableau IV.1** indiquent la prédominance des groupes fonctionnels acides sur la surface de N.D, telles que les carbonyles, les phénols, et les groupes fonctionnels carboxyliques. Le total des fonctions acides est de 3,304 meq/g. Ces groupements fonctionnels sont responsables de la fixation des ions sur la surface du N.D.

La courbe granulométrique de la poudre de N.D représenté en **Figure IV.1**, permet à partir des équations (eq.III.1 et eq.III.2), de déterminer les coefficients d'uniformité et de perméabilité qui sont respectivement (**CU = 6 ; K=100**). Ces valeurs obtenus montrent que le support étudié est de granulométrie variée car  $CU > 2$  et perméable puisque **K** n'appartient pas à l'intervalle de HAZEN  $0,1 < K < 0,5$ , ce qui donne au support l'aptitude à l'adsorption de polluants.

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

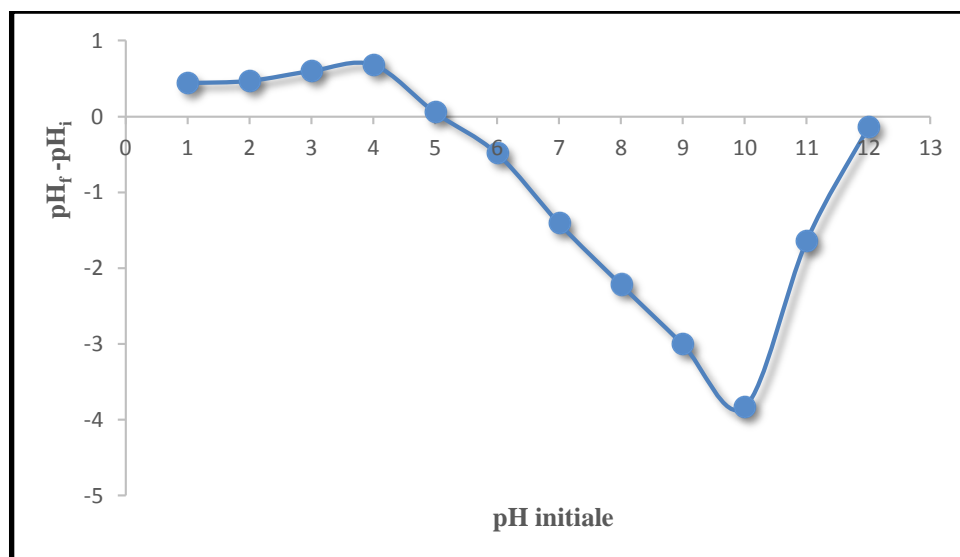
**Tableau IV.1 :** Propriétés physico-chimiques des N.D.

<b>Paramètres et Valeurs</b>													
<b>pH</b>	<b>Humidité</b>			<b>Taux de cendre</b>				<b>Conductivité</b>					
6,11	5 %			1,78 %				1079 $\mu\text{S}/\text{cm}$					
<b>Propriétés Texture</b>													
Surface spécifique BET				Volume poreux									
1,2 $\text{m}^2/\text{g}$				0,02 $\text{cm}^3/\text{g}$									
<b>Analyse élémentaire (%)</b>													
C	H	N	S	Ca	Si	Mg	Al	P	O	Fe	Na	K	
42,31	6,73	0,98	0,25	0,16	1,20	0,25	0,05	0,38	46,36	0,57	0,17	0,59	
<b>Cellulose- Lignine (%)</b>													
Cellulose		Lignine											
18,32		23,3											
<b>Monosaccharides (%) :</b>													
Glucose	Xylose	Rhamnose	Galactose		Arabinose								
6,83	1,30	0,15	1,99		0,07								
<b>Fonctions acides (még/g)</b>													
Carboxyle	Phénol	Lactone	quinone	Total									
0,135	1,437	1,588	0,144	3,304									
<b>Fonctions basiques (még/g) : 1,7</b>													



**Figure IV.1 :** Courbe granulométrique des N.D.

Pour le point de charge zéro ou pH<sub>pcz</sub> (**Figure VI.2**), il est à pH 5,1. Par conséquent, au-dessous de cette valeur de pH, la charge extérieure de l'adsorbant est positive ; et négative au-dessus. Cette valeur de pH<sub>pcz</sub> est en accord avec le pH libre des N.D et le total des fonctions acides (**Tableau IV.1**).

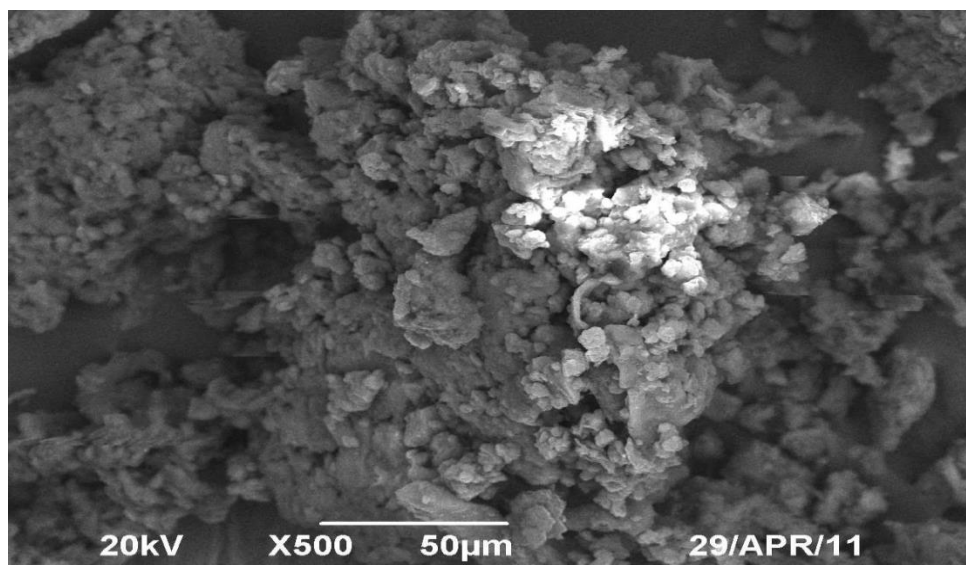


**Figure IV.2** : Point de charge zéro du N.D.

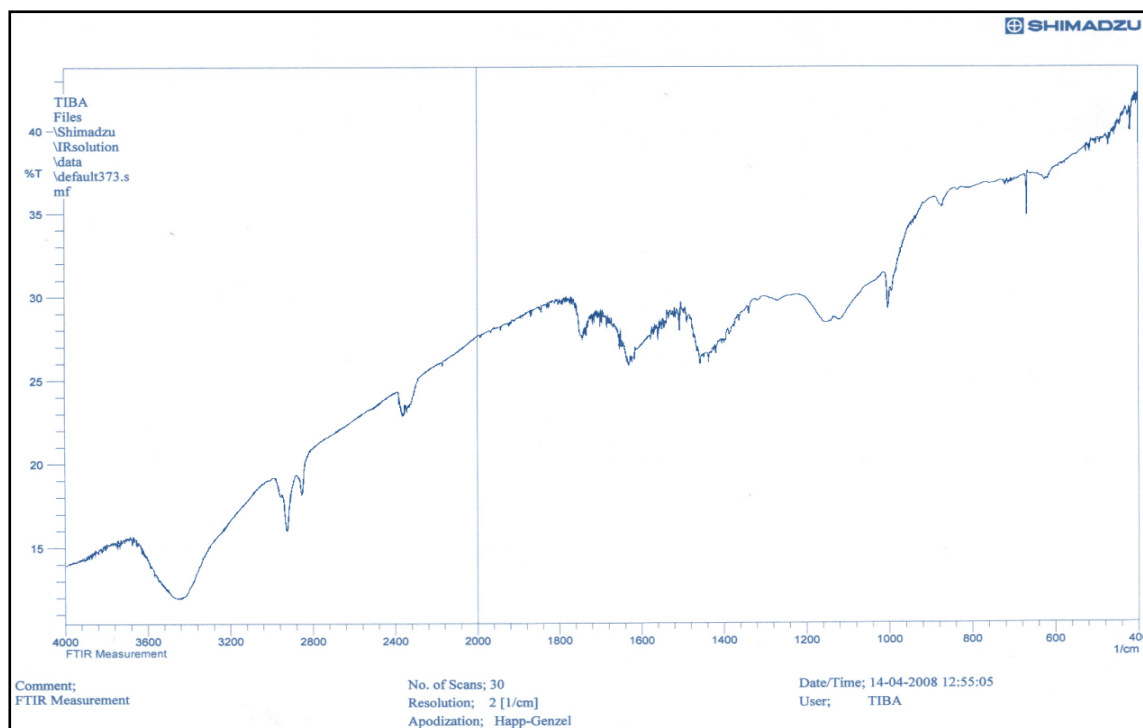
Pour ce qui est de la porosité, on peut constater (**Figure IV.3**) que les N.D ont une structure poreuse irrégulière. Cette structure joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Le spectre IR du N.D est représenté sur la **Figure IV.4**, on peut constater l'apparition d'une bande large à  $3340\text{ cm}^{-1}$  due à la présence des groupes d'hydroxyle (O-H élongation) d'un alcool ou un phénol sur la surface. Les pics pointues d'intensité moyenne observées à  $2920\text{ cm}^{-1}$  et à  $2840\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de (O=C-H) d'un aldéhyde. On peut observer la bande due à la présence des groupes (C=C) à  $2360\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1760\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au (C=O) d'un ester. Les vibrations (C=C) oléfines causent l'apparition de la bande à environ  $1680\text{ cm}^{-1}$ , tandis que les vibrations (C=C) squelettiques dans les cycles aromatiques provoquent une autre bande à  $1520\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$  correspond au carbone tétragonal (C<sub>tétr</sub>-H). La bande relativement intense à  $1000\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux groupes d'alcool (R-OH). La flexion hors-plan (C-H) dans des vibrations dérivées de benzène cause la bande à  $880\text{ cm}^{-1}$ .

Du point de vue morphologique, le diagramme de diffraction des rayons X (**Figure IV.5**), montre que les N.D sont constituées d'un matériau amorphe produit généralement d'un signal d'intensité négligeable par rapport à celui d'un métal ou d'une autre substance cristalline.





**Figure IV.3 :** Observation des N.D par microscopie électronique à balayage (MEB).



**Figure IV.4 :** Spectre IR des N.D.

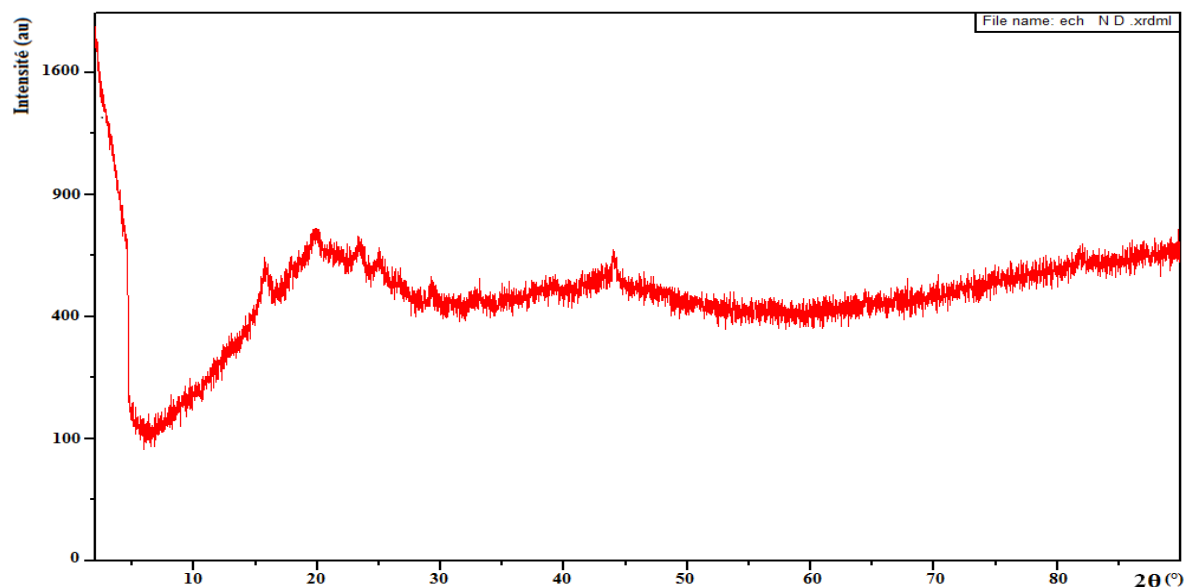


Figure IV.5 : Spectre DRX des N.D.

### IV.2. Résultats des essais d'adsorption et de régénération des métaux sur les noyaux de dattes

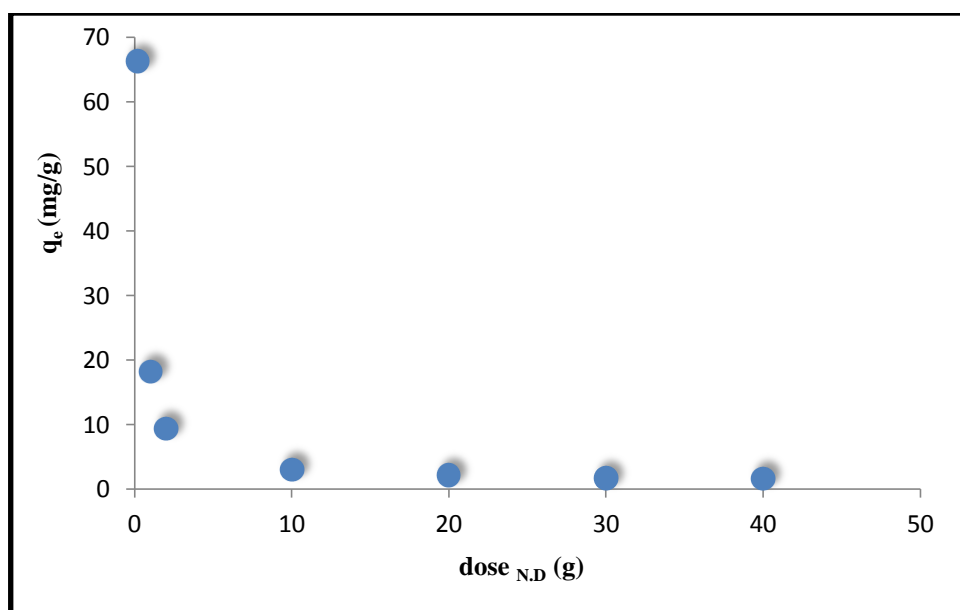
Dans le but d'étudier la capacité adsorptive des N.D pour l'élimination ou réduction de substances métalliques de l'eau en l'occurrence le Cr (VI), le Co (II) et le Ni (II), il a été adopté le mode d'adsorption en batch. Pour atteindre cet objectif, plusieurs paramètres opératoires ont été considérés à savoir : la dose de l'adsorbant, pH, température etc. Les résultats expérimentaux obtenus, ont été interprétés cinétiquement en utilisant quatre modèles : pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, diffusion intra-particules et Elovich. Pour la modélisation des isothermes expérimentales, il a été choisis les modèles de : Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés aussi et une étude de régénération de l'adsorbant a été réalisée.

#### IV.2.1 Résultats des essais d'adsorption et de régénération du Chrome (VI)

##### IV.2.1.1. Effet de la dose d'adsorbant

Pour contrôler l'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr (VI), différentes doses de N.D (de 0,2 g/L jusqu'à 40 g/L) ont été mélangés avec une solution synthétisé du Cr(VI) de 100 mg/L pour 24h de temps de contact. Les résultats illustrés dans la **Figure IV.6** montrent que la quantité de Cr (VI) adsorbée, diminue avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Cette diminution peut être expliquée par la restriction de la surface totale d'adsorption disponible pour l'ion Cr (VI) ; résultant de l'agrégation de sites d'adsorption ([Das et al., 2013](#) ;

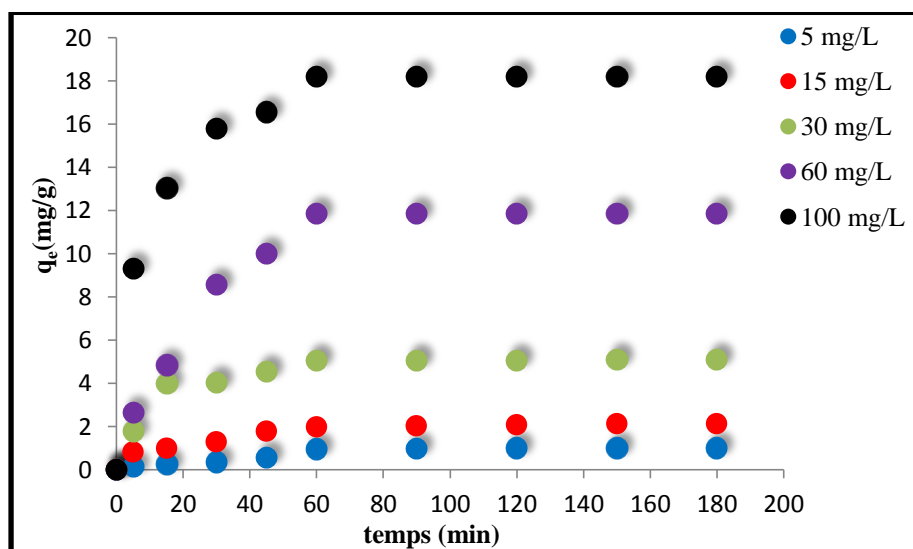
Fernández-López et al., 2014). Le même résultat a été rapporté par Gupta et Babu (2009) et Nitin et Sapkal (2014). Compte tenu de ce résultat, il a été choisi la dose de 1 g/L de N.D, pour la suite des expériences.



**Figure IV.6 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr (VI).  
Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 24 heures ;  
[Cr(VI)]= 100 mg/L ; pH= 5,4.

### IV.2.1.2. Effet la concentration initiale et du temps de contact

Les effets du temps de contact et de la concentration initiale sont très importants pour évaluer la cinétique de la réaction. Afin de connaître le temps de contact à l'équilibre sur l'adsorption du Cr (VI), les expériences ont été réalisées pendant 3 h à différentes concentrations initiales du Cr (VI) (de 5 à 100 mg/L) avec une dose fixe de N.D à 1 g/L, à 20 °C et pour un pH libre de 5,4. D'après la **Figure IV.7** on observe que pour toutes les concentrations testées, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact, jusqu'à 1 h. Après ce temps, une phase stationnaire est atteinte. Une augmentation de la capacité d'adsorption a été observée de 1,01 à 18,20 mg/g lorsque la concentration initiale de Cr (VI) a été augmentée de 5 à 100 mg/L. Gupta et Rastogi (2009) ont rapporté que la phase initiale rapide, entraînerait une adsorption physique, ou l'échange d'ions à la surface de l'adsorbant. La phase ultérieure stationnaire plus lente est probablement due à d'autres mécanismes tels que l'agrégation, la micro-précipitation ou la saturation des sites de liaison.



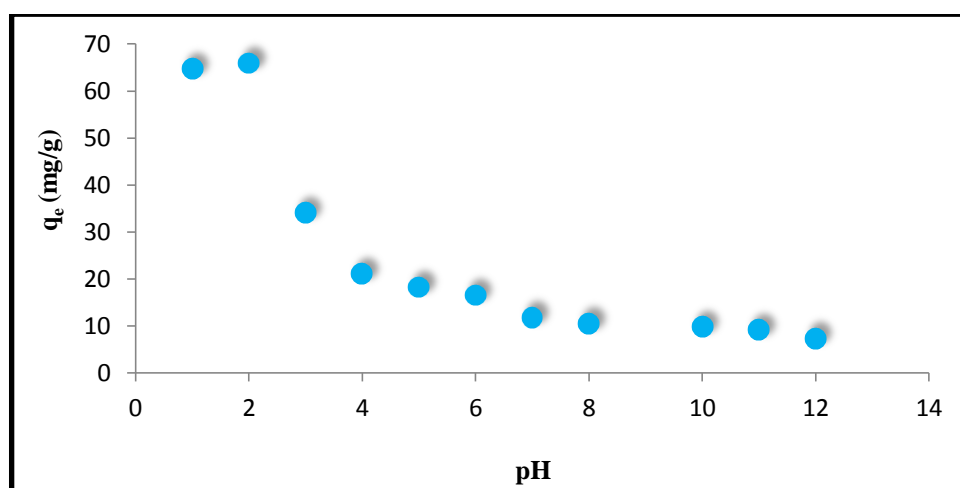
**Figure IV.7 :** Effet de la concentration initiale du Cr (VI) et du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI).

Conditions opératoires : température : 20 °C ; pH= 5,4 ; dose<sub>N,D</sub>= 1g/L.

#### IV.2.1.3. Effet de pH

Le chrome existe dans différents états d'oxydation et la stabilité de ses espèces dépend du pH du système (Hamadi et al., 2001; Bhattacharya et al., 2007). Cependant, la fraction de ces espèces peut être plus ou moins importante selon la concentration initiale de chrome dans la solution (Tandon et al., 1984). Par conséquent, l'effet du pH a été étudié en faisant varier le pH de 1 à 12 en maintenant les autres paramètres constantes ( $[Cr(VI)]_{initiale} = 100 \text{ mg/L}$ , température = 20 °C, temps de contact = 1 h). Les résultats de la **Figure IV.8**, permettent de constater que l'efficacité d'adsorption du Cr (VI) diminue de façon continue avec l'augmentation de pH et l'adsorption maximale a été trouvée à pH 2, où la forme prédominante de Cr (VI) est  $HCrO_4^-$  d'après le diagramme de la **Figure I.2 (a)**. Shadreck et Mugadza (2013) ont rapporté des résultats similaires. L'augmentation du pH va déplacer la concentration de  $HCrO_4^-$  à  $Cr_2O_7^{2-}$  et d'autres formes comme  $CrO_4^{2-}$ . De plus, la capacité d'adsorption plus élevée obtenue à pH 2 peut être attribuée au grand nombre d'ions  $H^+$  présents en milieu acide, qui neutralise le groupe hydroxyle chargé négativement sur la surface du N.D, réduisant ainsi l'encombrement pour la diffusion des anions du Cr (VI) qui existaient principalement dans les formes de dichromate ( $Cr_2O_7^{2-}$ ). Alors qu'à des pH plus élevés, la diminution de la biosorption serait attribuée à l'abondance d'ions  $OH^-$  qui augmenterait les forces de répulsion électrostatique entre les anions du Cr (VI) et la surface du biosorbant chargée négativement. Ceci est en accord avec le point de charge nul, de la surface des N.D. Les groupes fonctionnels tels que  $-OH$ ,  $-COOH$  et  $-COO^-$  présents à la surface des

N.D (**Figure IV.4 et Tableau IV.1**) participeraient à l'adsorption du Cr (VI) ce qui améliore la capacité d'adsorption. Des discussions similaires ont été rapportées pour la biosorption du Cr (VI) mais pour d'autres biosorbants ([Malkoc et Nuhoglu, 2007](#); [Isa et al., 2008](#)). Il a été rapporté aussi, que dans la chimie des biosorbants et des solutions métalliques, la dépendance au pH pour l'adsorption des métaux est largement liée aux groupes fonctionnels de surface ([Hazourli et al., 1994](#)).



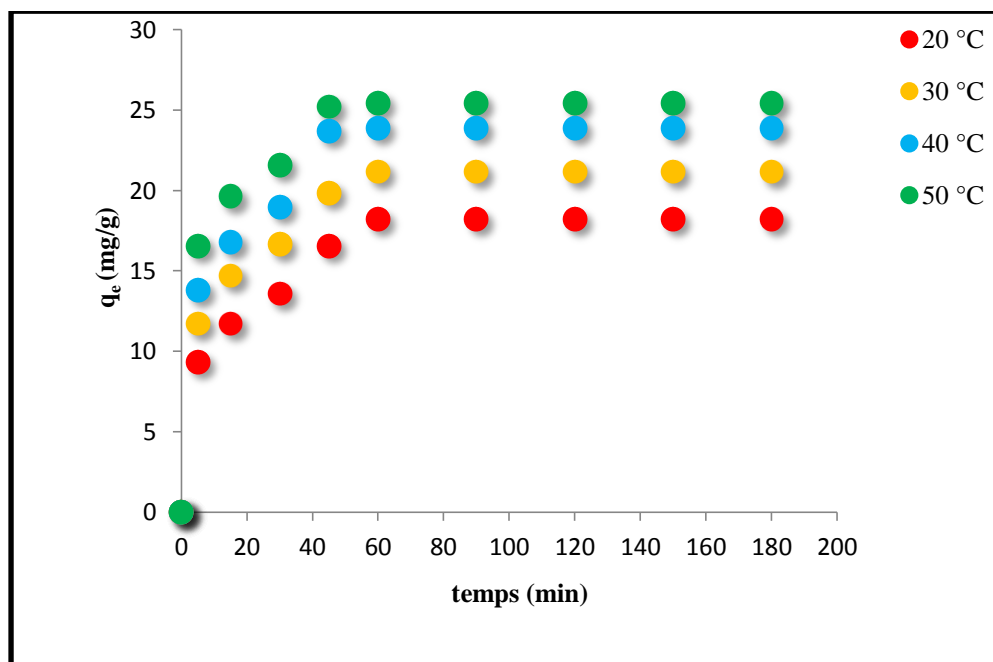
**Figure IV.8 :** Effet de pH sur l'adsorption du Cr (VI).

Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 60 min ;  
[Cr(VI)] = 100 mg/L ; dose<sub>N.D</sub> = 1g/L.

#### IV.2.1.4. Effet de la température

La température est un paramètre important dans le phénomène d'adsorption surtout pour les eaux usées où la température change considérablement. L'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption du Cr (VI) sur N.D est représenté dans la **Figure IV.9**. La variation de la capacité d'adsorption au cours du temps est similaire pour toutes les températures. Au départ, il y a une augmentation rapide de la capacité d'adsorption jusqu'à 1h de temps de contact au-delà duquel, on atteint une phase d'adsorption stationnaire. Le même effet a été observé par [Baral et al., \(2007\)](#). L'adsorption est considérée comme un processus endothermique ; par conséquent, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du taux d'adsorption du Cr (VI) adsorbé ([Malkoc et al., 2006](#)). L'augmentation de la capacité d'adsorption et sa capacité maximale à l'équilibre s'expliquent souvent par la relation entre les énergies cinétiques du chrome ionique et les sites actifs de l'adsorbant ([Malkoc et Nuhoglu, 2007](#)). De plus, [Aksu et al. \(2002\)](#) ont expliqué que l'augmentation de la biosorption avec la température peut être attribuée soit à l'augmentation du nombre de sites de surface actifs disponibles pour

la sorption sur le biosorbant ou en raison de la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant le biosorbant, de sorte que la résistance au transfert de masse de Cr (VI) dans la couche limite diminue.



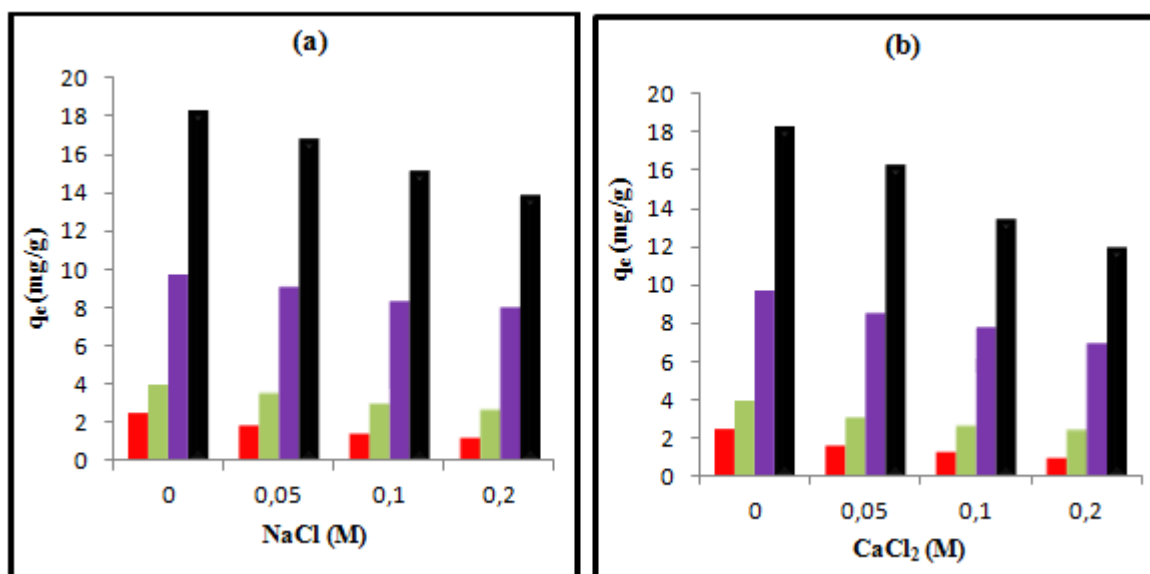
**Figure IV.9 :** Effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI)

Conditions opératoires : [Cr(VI)] initiale= 100 mg/L ; temps de contact : 180 min ; pH= 5,4 ; dose<sub>N.D</sub>= 1g/L.

### IV.2.1.5. Effet de la force ionique

La présence d'ions interférents avec le Cr (VI) dans les eaux usées est inévitable. Afin d'étudier leurs effets sur l'adsorption du Cr (VI) sur la surface du N.D, les sels NaCl et CaCl<sub>2</sub> retrouvés dans les eaux, ont été choisis comme électrolytes. L'expérience a été réalisée par l'application de différentes concentrations de NaCl et de CaCl<sub>2</sub> (de 0,05 à 0,2 M) avec des concentrations en Cr (VI) entre 15 et 100 mg/L. Compte tenu de la précision des mesures, l'élimination du Cr (VI) n'a pas diminué considérablement en augmentant la concentration de l'électrolyte NaCl ou CaCl<sub>2</sub> (**Figure IV.10**). Cependant à 100 mg/L en Cr (VI), on constate une diminution de la capacité d'adsorption que ce soit par NaCl ou CaCl<sub>2</sub>. En effet jusqu'à 0,2 mg/L en électrolyte, les capacités d'adsorption diminuent 4 à 6 mg/g pour NaCl et CaCl<sub>2</sub> Successivement. L'effet modéré de la force ionique sur l'adsorption du métal peut s'expliquer par la formation de complexes de sphères extérieures puisque Na<sup>+</sup> ou Ca<sup>2+</sup> dans l'électrolyte pourraient entrer en compétition avec les ions métalliques adsorbés sur les sites de sorption de la sphère extérieure et réduire l'adsorption. [Gupta et Rastogi \(2009\)](#) expliquent le même effet

de la force ionique. Cependant, le Cr (VI) peut entrer en compétition avec les ions chlorure et les anions chromate sur les sites actifs (Aksu et Balibek, 2007).



**Figure IV.10** : Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cr (VI) en présence de (a) NaCl, (b) CaCl<sub>2</sub>.

(■ 15 mg/L ; ■ 30 mg/L ; ■ 60 mg/L ; ■ 100 mg/L )

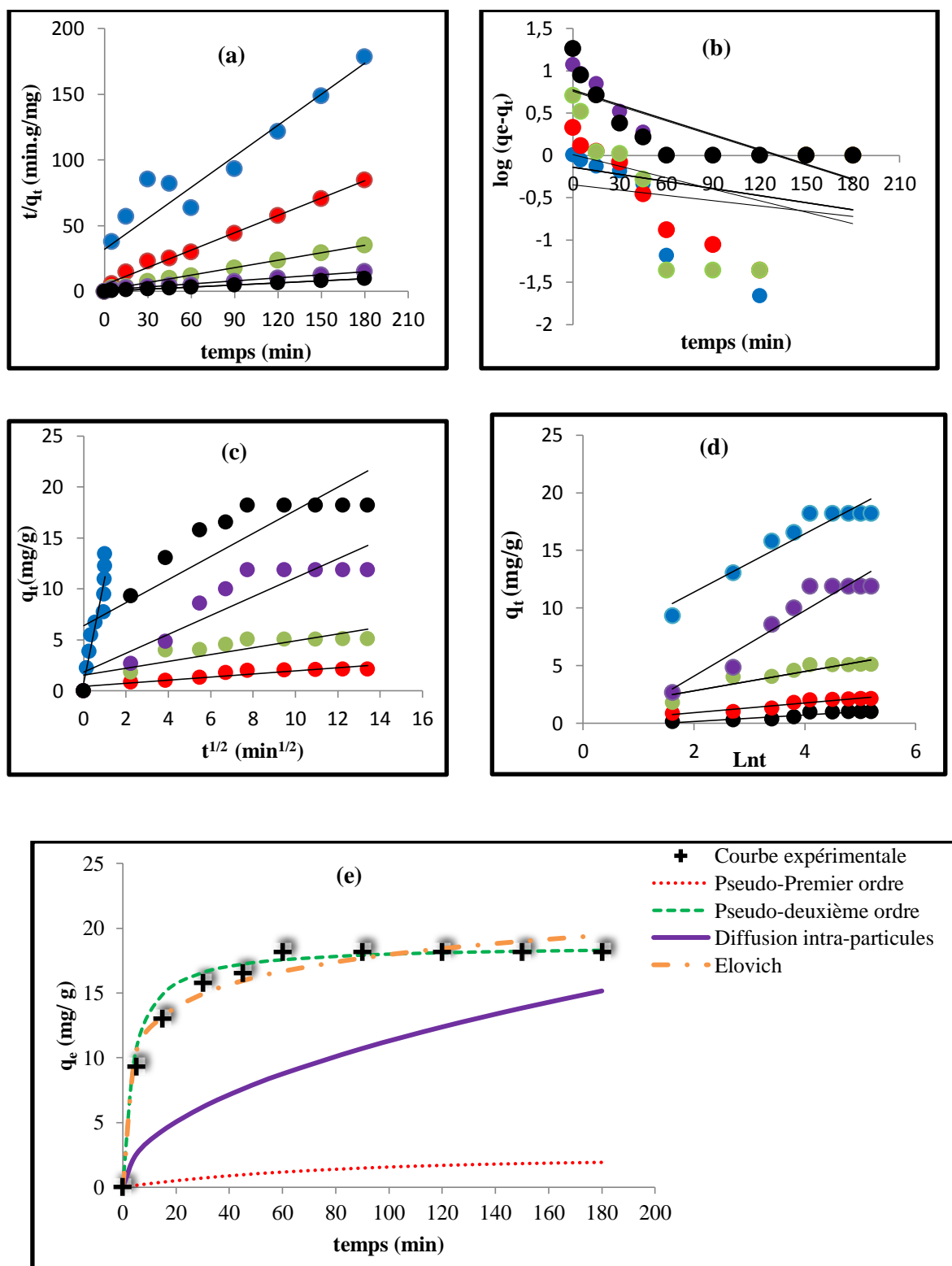
Conditions opératoires : temps de contact : 60 min ; température : 20 °C ; pH= 5,4 ; dose<sub>N,D</sub>= 1g/L.

#### IV.2.1.6. Etude cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est significative car elle fournit des informations précieuses sur les voies et le mécanisme du processus. Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour l'expliquer. Dans cette étude, les équations de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre, d'intra-particules diffusion et d'Elovich ont été utilisées et comparées aux données expérimentales. Afin de confirmer les isothermes et les modèles cinétiques les mieux adaptés au système d'adsorption, il est nécessaire d'analyser l'ensemble de données en utilisant le  $\chi^2$ , combiné aux valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$ . La modélisation cinétique de l'expérience a été réalisée en utilisant les résultats illustrés sur **Figure IV.7**. Les paramètres cinétiques calculés sont donnés dans le **Tableau IV.2**. Les valeurs calculées de  $q_e$ , obtenues à partir du modèle de pseudo-deuxième ordre sont proches de celles du  $q_e$  expérimental. En outre, les valeurs du coefficient de corrélation sont très élevées ( $R^2$  entre 0,90 et 0,99) et de très faibles valeurs de  $\chi^2$ . De la **Figure IV.11 (c)**, on peut constater que le processus d'adsorption du Cr (VI) est composé de deux phases, ce qui suggère que la diffusion intra-

particulaire n'est pas l'étape de limitation de la vitesse. La partie initiale de la courbe indique un transfert de masse externe alors que la seconde est due à la diffusion intra-particulaire ou des pores (Khambhaty et al., 2009). La **Figure IV.11 (e)** montre la comparaison des modèles étudiés avec les données expérimentales pour Cr (VI) = 100 mg/L. Elle confirme que le modèle de pseudo-deuxième ordre est très bien adapté pour l'adsorption du Cr (VI) sur les N.D suivi par le modèle d'Elovich. Des résultats cinétiques similaires ont également été rapportés pour l'adsorption de Cr (VI) sur le biosorbant de rutine (Fathy et al., 2015). Le meilleur ajustement à la cinétique du pseudo-deuxième ordre indique que le mécanisme d'adsorption dépend de l'adsorbat et de l'adsorbant (Kushwaha et al., 2010). D'après le **Tableau IV.2**, on observe que les valeurs de **h** et **q<sub>e</sub>** augmentent alors que celles de **k<sub>2</sub>** diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale (C<sub>0</sub>). Le taux d'adsorption augmente également avec l'augmentation de C<sub>0</sub> en raison de l'augmentation des forces de transfert de matière.





**Figure IV.11 :** Cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D à 20 °C selon les modèles :  
 (a) Pseudo-premier ordre ; (b) Pseudo-deuxième ordre ; (c) Diffusion intra-particules ;  
 (d) Elovich ; (e) Comparaison avec l'expérimental ( $[\text{Cr (VI)}]_{\text{initiale}}=100 \text{ mg/L}$ ).

(● 5 mg/L ; ● 15 mg/L ; ● 30 mg/L ; ● 60 mg/L ; ● 100 mg/L)

Conditions opératoires : temps de contact : 180 min ; température : 20 °C ; pH= 5,4 ;  
 dose<sub>N,D</sub>= 1g/L.

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

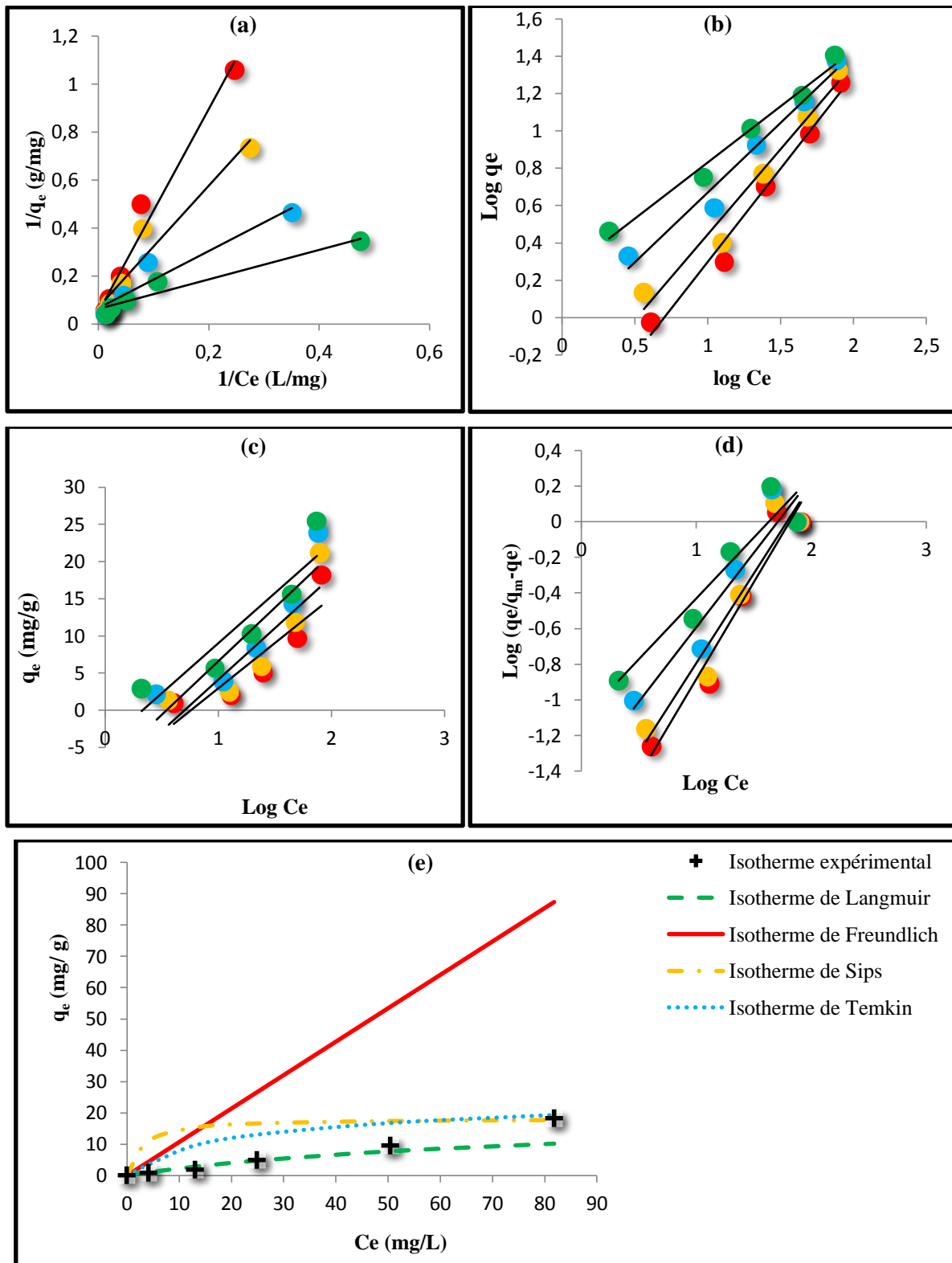
**Tableau IV.2 :** Les constantes de la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D à 20 °C.

[Cr (VI)] (mg/L)		5	15	30	60	100
Paramètres						
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>		1,01	2,12	5,09	11,86	18,20
<b>Pseudo-premier ordre</b>	<b>q<sub>e1c</sub> (mg/g)</b>	0,71	0,87	1,01	2,28	2,28
	<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,0048	0,0064	0,0104	0,0140	0,0145
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,0403	0,0948	0,1349	0,7342	0,6650
	<b>χ<sup>2</sup></b>	12,45	86,41	406,33	238,96	2007,92
<b>Pseudo-deuxième ordre</b>	<b>q<sub>e2c</sub> (mg/g)</b>	1,27	2,27	5,26	13,09	18,87
	<b>k<sub>2</sub> (g/mg min)</b>	0,0192	0,0390	0,0365	0,0051	0,0098
	<b>h (mg/g min)</b>	0,031	0,201	0,985	0,867	3,483
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,8916	0,9908	0,9979	0,9840	0,9972
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,16	0,17	0,30	1,06	0,76
<b>Diffusion intra-particules</b>	<b>K<sub>a</sub> (mg/ (g min<sup>1/2</sup>))</b>	10,2800	0,1531	0,3356	0,9258	1,1334
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9011	0,8685	0,7334	0,8375	0,7149
	<b>χ<sup>2</sup></b>	729,30	55,36	15,63	9,62	81,11
<b>Elovich</b>	<b>α (mg/g)</b>	0,0627	0,3666	3,0990	1,6196	30,8059
	<b>β (mg/g)</b>	3,4270	2,3776	1,1781	0,3519	0,3953
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,8846	0,9215	0,8547	0,9116	0,9084
	<b>χ<sup>2</sup></b>	1,37	3,16	0,40	0,94	0,46

### IV.2.1.7. Modélisation de l'adsorption

Afin d'optimiser la conception du système d'adsorption pour l'élimination du Cr (VI) d'une solution aqueuse, il est important d'expliquer la relation entre l'ion métallique adsorbé par unité de poids d'adsorbant ( $q_e$ ) et la concentration résiduelle d'ions métalliques en solution à l'équilibre. Les résultats expérimentaux ont été adaptés à différents modèles d'isothermes d'adsorption pour trouver le modèle approprié. Parmi plusieurs isothermes, il a été choisi quatre modèles : de Langmuir (**Eq. II.3**), Freundlich (**Eq. II.5**), Temkin (**Eq. II.7**) et Sips (**Eq. II.9**) à différentes températures. Afin d'évaluer l'adéquation des données, le coefficient de détermination ou corrélation ( $R^2$ ) et le test du khi carré ( $\chi^2$ ) ont été évalués entre les données expérimentales et calculées de chaque modèle. La modélisation de l'adsorption a été réalisée à partir des résultats expérimentaux des différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C) et des concentrations du Cr (VI) (5, 15, 30, 60 et 100 mg/L) à pH libre. Les courbes d'isothermes linéarités des modèles ainsi que l'isotherme expérimentale d'adsorption du Cr (VI) sur N.D sont présentées sur la **Figure IV.12**. Les paramètres d'isothermes calculés sont donnés dans le **Tableau IV.3**. Si l'on considère les conditions habituelles de température de travail (20-30 °C), on peut voir que le modèle de Langmuir présente mieux les données expérimentales. A ces températures, les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et faibles pour  $\chi^2$ . La **Figure IV.12(e)** montre l'ajustement comparatif de différentes isothermes avec les données d'équilibre tracées en tant que  $q_e$  par rapport à  $C_e$  à 20 °C. Cette figure confirme que l'isotherme de Langmuir est très bien adaptée aux données expérimentales. Ceci suppose que l'adsorption du Cr (VI) soit réalisée en monocouche sur N.D. Ce type d'adsorption a été rapporté par plusieurs auteurs sur d'autres matériaux ([Vinodhini et Das, 2009](#) ; [Jain et al., 2013](#) ; [Iqbal et al., 2013](#)). Les valeurs de facteur de séparation  $R_L$ , calculé selon l'équation (**II.13**), sont représentées dans le **Tableau IV.4**. Ces valeurs sont entre 0 et 1 pour toutes les concentrations initiales du Cr (VI) à 20 °C, indiquant que l'adsorption de ce dernier sur les N.D est favorable.

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION



**Figure IV.12 :** Isothermes d'adsorption du Cr (VI) selon le modèle (a) de Langmuir, (b) de Freundlich, (c) de Sips, (d) de Temkin ; (e) Comparaison avec l'expérimental à 20 °C.

( ● 20° , ● 30°C , ● 40°C , ● 50°C )

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau IV.3 :** Les constantes de Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D.

Modèles	Paramètres	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
<b>Langmuir</b>	$K_L$ (L/mg)	0,012	0,027	0,056	0,100
	$q_m$ (mg/g)	20,49	14,68	15,02	16,16
	$R^2$	0,9705	0,9365	0,9214	0,9416
	$\chi^2$	7,12	14,42	13,14	9,83
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	1,073	0,628	0,928	1,257
	n	1,01	1,11	1,34	1,66
	$R^2$	0,9813	0,9686	0,9710	0,9848
	$\chi^2$	121,33	14,00	0,78	6,67
<b>Sips</b>	$K_S$ (mg.L) <sup>-1/n</sup>	0,139	0,166	0,240	0,328
	n	0,92	1,01	1,19	1,47
	$R^2$	0,9479	0,9232	0,8984	0,9016
	$\chi^2$	32,35	25,14	16,05	15,43
<b>Temkin</b>	$A_T$ (L/g)	0,467	0,495	0,582	0,718
	B	12,234	13,823	14,358	13,460
	$R^2$	0,7925	0,7886	0,8196	0,8395
	$\chi^2$	15,77	15,93	10,84	5,78

**Tableau IV.4 :** Valeurs de  $R_L$  pour l'adsorption du Cr (VI) sur N.D à 20 °C.

Concentration initiale de Cr (VI) (mg/L)	5	15	30	60	100
$R_L$	<b>0,49</b>	<b>0,46</b>	<b>0,42</b>	<b>0,37</b>	<b>0,31</b>

### IV.2.1.8. Etude thermodynamique

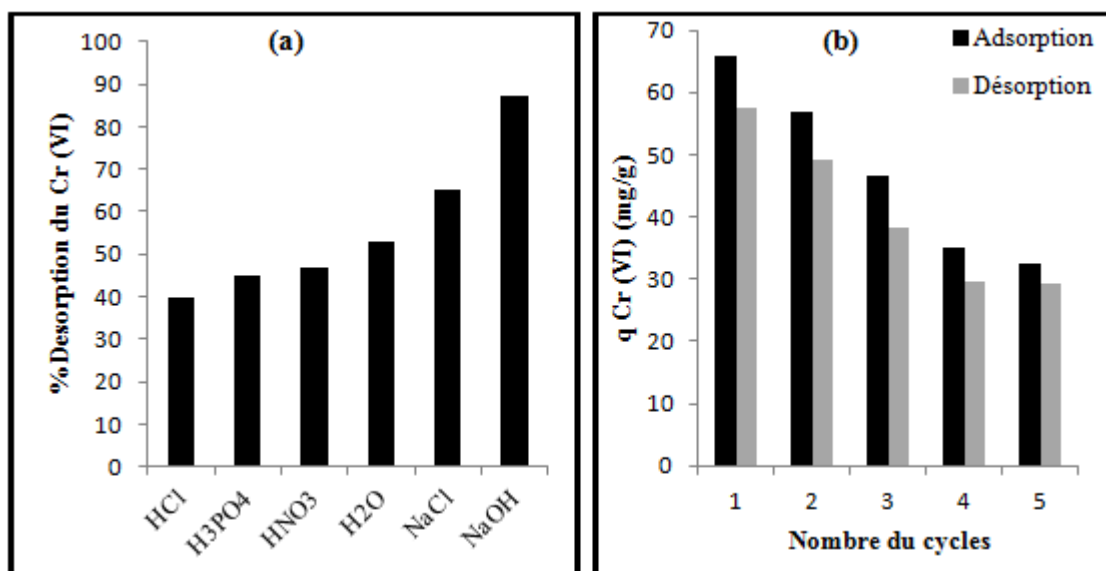
Les valeurs de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  calculées selon les équations **II.19** et **II.20**, sont listés dans le **Tableau IV.5**. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'adsorption du Cr (VI) est spontané et qu'une augmentation de température favorise le processus d'adsorption. Le même résultat a été obtenu par [Sarin et Pant \(2006\)](#) lors d'adsorption du Cr (VI) sur l'écorce d'eucalyptus. Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  montrent que le processus d'adsorption est endothermique. Pour les valeurs de  $\Delta S^\circ$ , elles dénotent le caractère aléatoire accru lors de l'adsorption de Cr (VI) sur la surface de N.D.

**Tableau IV.5 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cr (VI) sur les N.D.

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
293K	303K	313K	323K	24,27	91,9
- 2,66	- 3,58	- 4,50	- 5,42		

#### IV.2.1.9. Résultats de régénération

Etant donné l'inconvénient majeur de saturation de tout adsorbant, il est compréhensible d'étudier la possibilité de régénération des N.D après leurs saturation en Cr (VI). Les expériences de désorption ou régénération ont été réalisées en utilisant différents éluents: HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O bidistillée, NaCl et NaOH. Les résultats de ces éluents obtenus après une saturation des N.D en Cr (VI) à 100 mg/L, donnent une désorption de 39,60 %, 44,76%, 46,92 %, 52,75%, 65,06% et 87,19% respectivement. Il est évident que NaOH est l'éluant le plus efficace. De nombreux auteurs ont rapporté des résultats similaires ([Gholipour et Hashemipour, 2012](#) ; [Mishra, 2014](#)). Par conséquent, les études de régénération ont été réalisées qu'avec du NaOH à 0,1 M. Les N.D ont été réutilisés sur 5 cycles d'adsorption-désorption et les résultats sont illustrés sur la **Figure IV.13(b)**. On peut noter l'usure du biomatériau d'un cycle à l'autre. En effet, la capacité d'adsorption du Cr (VI) sur N.D est réduite d'environ 50 % après le 5ème cycle. Cette perte de performance des matériaux adsorbants est reconnue par de nombreux auteurs ([Hazourli et al., 1996](#) ; [Gupta et Rastogi, 2008](#)). En général, le phénomène s'explique fréquemment par la perte de sites actifs sur la surface adsorbante ([Hazourli et al., 1994, 1996](#)).



**Figure IV.13 :** Désorption du Cr (VI) en utilisant (a) différents eluents, (b) cycles de régénération avec NaOH.

Conditions opératoires : temps de contact : 60 min ; température : 20 °C ; pH= 2 ; dose<sub>N,D</sub>= 1g/L.

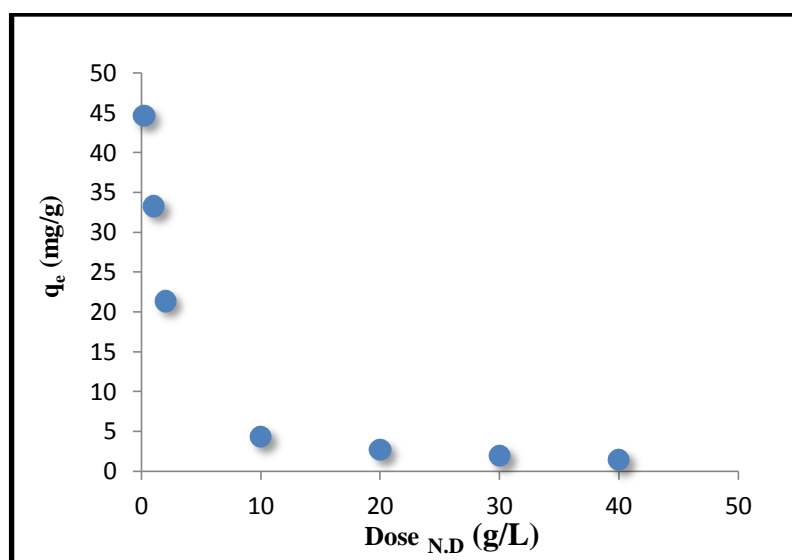
## IV.2.2. Résultats des essais d'adsorption et de régénération du Cobalt (II)

### IV.2.2.1. Effet de la dose d'adsorbant

L'étude de l'influence de la dose d'adsorbant est considérée comme important pour l'élimination efficace des ions métalliques, car elle détermine l'équilibre adsorbant-adsorbé du système (Vilvanathan et Shanthakumar, 2015). Cette dose d'adsorbant est vitale pour un processus de biosorption efficace à travers un certain nombre de sites de liaisons disponibles sur la surface de cet adsorbant (Vafajoo et al., 2018). Pour étudier l'influence de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Co (II), différentes doses de N.D (de 0,2 g/L jusqu'à 40 g/L) ont été mélangées avec une solution synthétisée du Co (II) à 100 mg/L, tout en gardant les autres paramètres constants. Les résultats de l'effet de la dose de N.D sur l'adsorption du Co (II) sont illustrés sur la Figure IV.14. Selon cette figure, la quantité du Co (II) adsorbée a diminué avec l'augmentation de la dose du N.D.

On peut observer qu'en faisant varier la dose de N.D de 0,2 à 40 g/L, les valeurs de la quantité adsorbée du Co (II) diminuent de 44,67 à 1,48 mg/g. Un effet similaire a été également remarqué pour l'adsorption du Co (II) mais sur d'autres matériaux (Shibi et Anirudhan, 2006 ; Caramalău et al., 2009 ; Akbari et al., 2015). Cette tendance est expliquée par une agrégation partielle résultant d'une dose élevée d'adsorbant, ce qui se traduit par une diminution de la

surface effective pour les capacités de biosorption et une augmentation de la longueur du trajet de diffusion (Akbari et al., 2015 ; Vafajoo et al., 2018). Shibi et Anirudhan (2006) et Akbari et al. (2015) ont expliqué aussi que la raison de cette performance d'adsorbant, peut-être dû au fait que certains sites d'adsorption restent insaturés au cours du processus d'adsorption, alors que le nombre de sites d'adsorption disponibles augmente en augmentant la dose d'adsorbant. Pour cette étude, le choix de la dose d'adsorbant s'est porté sur 1 g/L pour toutes les expériences ultérieures.



**Figure IV.14 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Co (II),  
Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 24 heures ;  
[Co(II)]= 100 mg/L ; pH= 5,1.

### IV.2.2.2. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

L'étude de l'effet de la concentration initiale du métal sur son adsorption est très important, car la concentration fournit une force motrice importante pour surmonter toute résistance de transfert de masse entre les phases aqueuse et solide (Vafajoo et al., 2018). Il est essentiel aussi d'évaluer l'effet du temps de contact sur l'adsorption avant l'étude cinétique (Yu et al., 2016). L'influence de ces deux paramètres a été réalisé en variant la concentration initiale en Co (II) et du temps de contact, de 5 à 100 mg/L et de 5 à 180 min respectivement. La **Figure IV.15** illustre l'effet de la concentration initiale du Co (II) et du temps de contact sur l'adsorption du Co (II) sur N.D. On observe que la quantité de métal adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Co (II). Ceci est évident en raison du gradient de concentration et de la capacité de l'adsorbant à fixer davantage d'adsorbat (Parab

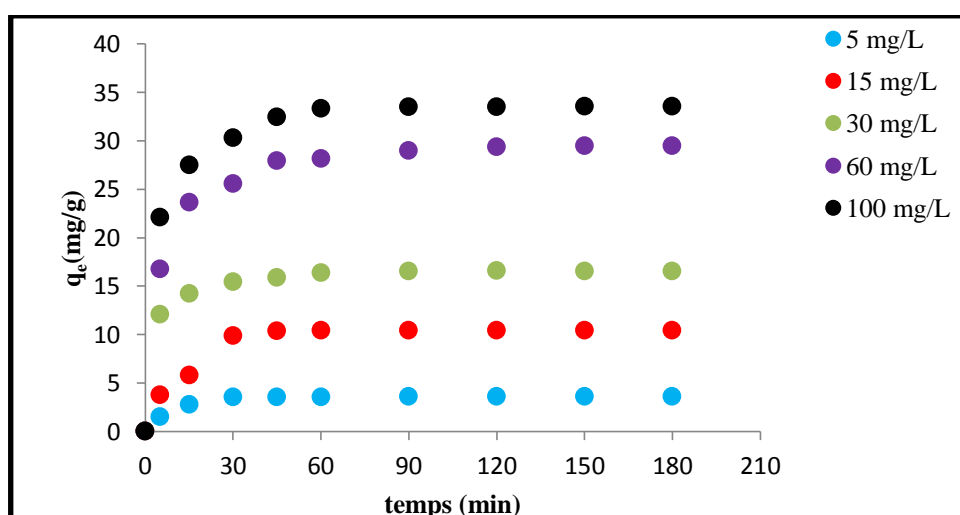


et al, 2008 ; Abbas et al., 2014). Cette résultat est en accord avec plusieurs études d'adsorption du Co (II) mais sur d'autres matériaux (Caramalău et al., 2009 ; Karaoğlu et al., 2011 ; Abbas et al., 2014 ; Vafajoo et al., 2018).

Pour le temps d'équilibre, il n'a pas été affecté par les concentrations initiales en Co (II) (**Figure IV.15**). Pour toutes les concentrations testées, les quantités d'adsorption du Co (II) augmentent avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à 60 minutes après quoi l'équilibre a été atteint. Une augmentation supplémentaire du temps de contact après l'équilibre n'améliore pas les capacités d'adsorption obtenues. Le phénomène peut être dû au fait qu'au départ tous les sites actifs sur la surface des adsorbants sont vacants, et qui sont occupés progressivement par l'adsorbat à concentration donnée. Après saturation de l'adsorbant, peu de sites actifs en surface sont disponibles, de sorte que seule une très faible augmentation de l'absorption de métal est observée (Akbari et al., 2015 ; Yu et al., 2016).

Mona et al. (2011) ont expliqué le phénomène différemment ; initialement la sorption du métal est relativement plus rapide suggérant l'implication d'un processus passif comme l'adsorption physique ou l'échange d'ions sur la surface d'adsorbant, suivi d'une étape progressive et lente susceptible d'être associée à un certain processus à médiation énergétique active.

Compte tenu de ce résultat, une concentration initiale de 100 mg/L en Co (II) et un temps de contact de 60 min ont été sélectionnés pour toutes les expériences d'optimisation.

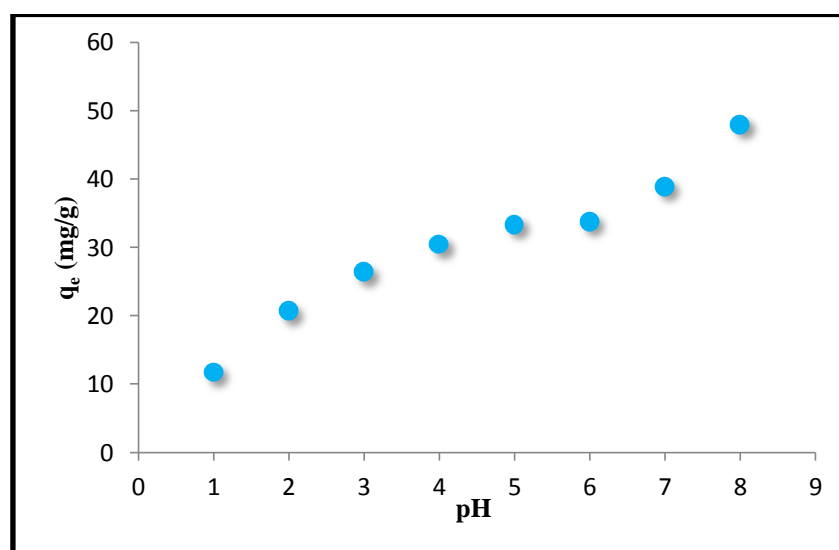


**Figure IV.15 :** Effet de la concentration initiale du Co (II) et du temps de contact sur l'adsorption du Co (II).

Conditions opératoires : température=20 °C ; pH= 5,1 ; dose<sub>N.D</sub>= 1g/L.

### IV.2.2.3. Effet du pH

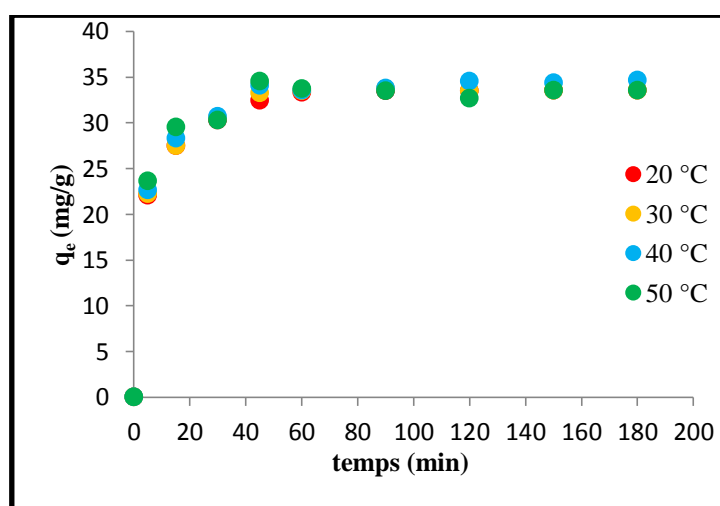
Le pH initial de la solution joue un rôle important dans l'adsorption des ions métalliques, surtout pour les eaux usées industrielles qui sont caractérisées par des variations substantielles du pH (Karaoğlu et al., 2011). Ce paramètre affecte non seulement la spéciation et la solubilité des ions métalliques en solution, mais aussi le degré de dissociation des groupes fonctionnels et de la charge de la surface de l'adsorbant (Caramalău et al., 2009 ; Babarinde et al., 2013 ; Thilagavathy et al., 2014 ; Yu et al., 2016). L'effet du pH a été étudié dans l'intervalle de 1 jusqu'à 8. L'étude du pH au-dessus de 8 n'a pas été possible puisque la précipitation de Co (II) est apparue. La **Figure IV.16** représente l'effet du pH initial de la solution sur la quantité adsorbée du Co (II) sur N.D. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption dépend fortement du pH initial de la solution, elle était faible en milieu acide et augmente progressivement avec l'augmentation du pH. À faible pH, en particulier au-dessous de  $pH_{pzc}$ , l'adsorption du Co (II) est inhibée par la charge positive sur la surface des N.D et la compétition entre les ions du cobalt et les ions hydrogène sur les sites de liaison. Lorsque le pH de la solution augmente, en particulier au-dessus de  $pH_{pzc}$ , la charge extérieure des N.D est négative ce qui favoriserait l'adsorption du Co (II) en raison de l'attraction électrostatique. Plusieurs auteurs ont rapporté des résultats similaires pour ce comportement du Co (II) à pH varié mais sur d'autres adsorbants (Vijayaraghavan et al., 2005 ; Egila et al., 2010 ; Vilvanathan et Shanthakumar, 2015 ; Liao et al., 2016a).



**Figure IV.16 :** Effet du pH sur l'adsorption du Co (II).  
Conditions opératoires : température = 20 °C ; temps de contact : 60 min ;  
[Co (II)] = 100 mg/L ; dose<sub>N.D</sub> = 1 g/L.

### IV.2.2.4. Effet de la température

La température est un autre paramètre environnemental affectant de manière significative l'adsorption des métaux. L'importance de ce paramètre est due au fait que la température peut initier ou pas les réactions d'adsorption (Ndlovu et al., 2013). La **Figure IV.17** montre l'effet de la température sur l'adsorption du Co (II). Il est évident qu'il n'y a pas de différence significative parmi les quantités de Co (II) adsorbées dans le domaine des températures étudiées (20 °C - 50 °C). Le même résultat a été obtenu pour l'adsorption du Co (II) mais sur d'autres adsorbants (Ahmadpour et al., 2009 ; Karaoğlu et al., 2011 ; Tounsadi et al., 2015). Ahmadpour et al. (2009) ont affirmé que le processus d'adsorption du Co (II) est indépendant du paramètre température.



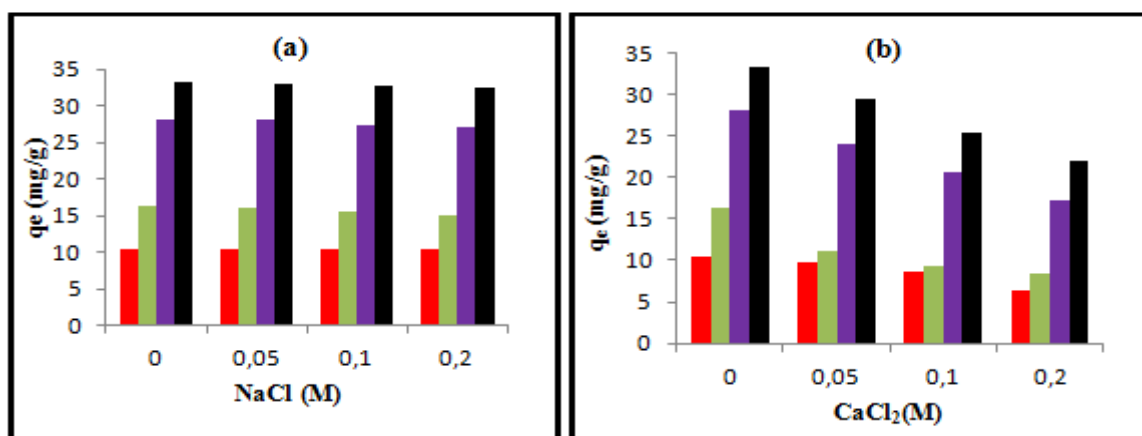
**Figure IV.17 :** Effet de la température sur l'adsorption du Co (II).

Conditions opératoires : [Co (II)] initiale=100 mg/L ; temps de contact : 180 min ; pH= 5,1 ; dose<sub>N.D</sub>= 1g/L.

### IV.2.2.5. Effet de la force ionique

Dans les eaux usées, le Co (II) est généralement trouvé dans une matrice contenant plusieurs autres cations métalliques, qui peuvent influencer sur sa quantité adsorbée par les N.D. En général, la force ionique affecte le pH de la solution, la compétition parmi des ions, l'interface potentielle et les propriétés de la double couche électrique (Vilvanathan et Shanthakumar, 2015). Pour cette raison, l'effet de deux cations ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) sur l'adsorption du Co (II) sur N.D a été étudié pour différentes concentrations en Co (II) (entre 15 et 100 mg/L). Les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont introduits dans la solution à partir de concentrations variées de 0,05 à 0,2 M de leurs sels respectifs NaCl et  $\text{CaCl}_2$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure IV.18**. On constate que le cation  $\text{Na}^+$  n'affecte pas l'adsorption du

Co (II) sur N.D (**Figure IV.18 (a)**). Le même effet a été remarqué par [Ndlovu et al. \(2013\)](#) et [Tounsadi et al. \(2015\)](#). [Ndlovu et al. \(2013\)](#) qui ont proposé qu'il n'y ait eu aucune compétition directe sur les sites d'adsorption en présence du sodium suggérant que l'attache préférentielle à différents liaisons de l'adsorbant ait été probablement impliquée. Pour le cas du  $\text{Ca}^{2+}$  (**Figure IV.18 (b)**), il empêche l'adsorption du Co (II) sur N.D. Pour une concentration en Co (II) de 100 mg/l, la quantité adsorbée du Co (II) diminue de 29,55 à 22 mg/g pour des concentrations du  $\text{CaCl}_2$  de 0,05 à 0,2 M. L'effet du  $\text{Ca}^{2+}$  est plus important, en raison de sa plus forte affinité avec les groupes OH, et de la plus forte compression de la double couche électrique de l'électrolyte en présence de cation bivalent ([Tounsadi et al., 2015](#)). En effet, les ions hydronium qui se trouvent à la surface des ions calcium chargés positivement dans le système aqueux augmentent significativement la force d'attraction électrostatique entre l'adsorbant et les cations calcium présents en solution ([Ndlovu et al., 2013](#)). [Tounsadi et al. \(2015\)](#) ont mentionné aussi que la taille des ions inorganiques a un impact sur le degré d'inhibition sur le biosorption. Par conséquent, Les effets des ions inorganiques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) peuvent agir en compétition sur les sites d'adsorption avec les ions de Co (II). Par conséquent, il y aurait une réduction des activités des ions métalliques, limitant leur transfert à la surface des adsorbants ; et augmentation de l'agrégation dans la surface des biosorbants par les ions d'électrolyte par la compression de la double couche électrique ([Tounsadi et al.,2015](#)). En général, l'augmentation de la phase aqueuse diminuerait l'adsorption ([Ndlovu et al., 2013](#)).



**Figure IV.18** : Effet de la force ionique sur l'adsorption du Co (II) avec

(a) NaCl, (b) CaCl<sub>2</sub>.

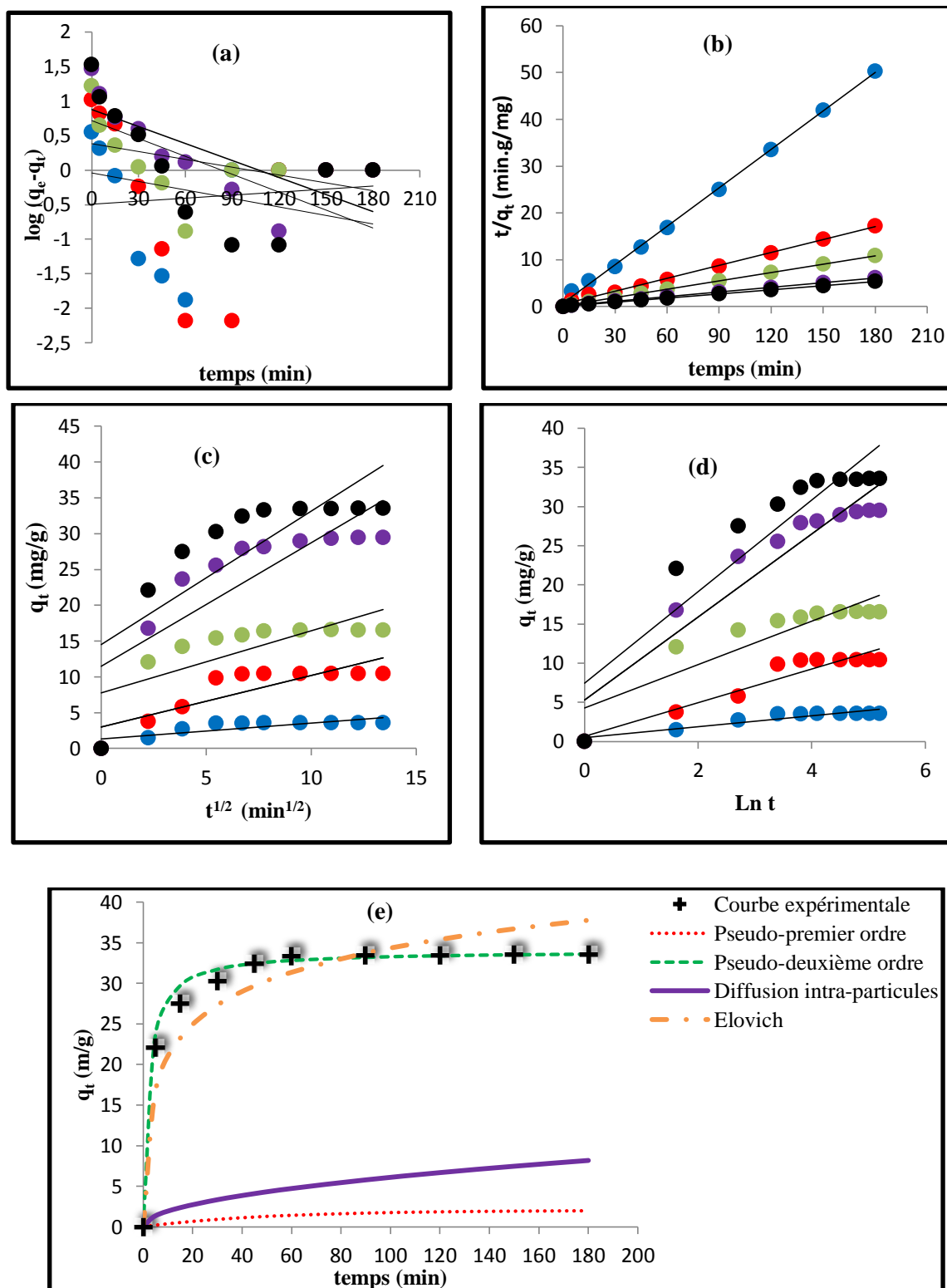
(■ 15 mg/L ; ■ 30 mg/L ; ■ 60 mg/L ; ■ 100 mg/L )

Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 60 min ; pH= 5,1 ;  
dose<sub>N,D</sub>= 1g/L.

### IV.2.2.6. Etude cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du Co (II) sur N.D et les étapes potentielles du contrôle de la vitesse incluant le transport de masse et le processus de réaction chimique, les modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, Elovich et la diffusion intra-particulaire sont appliqués pour adapter les données expérimentales. Leurs résultats sont illustrés dans les **Figures** : **IV.19 (a)**, **IV.19 (b)**, **IV.19 (c)** et **IV.19 (d)**. Les paramètres cinétiques résultant de ces modèles sont présentés dans le **Tableau IV.6**. Les résultats montrent que le modèle pseudo-deuxième ordre est plus approprié pour ajuster les données expérimentales que les autres modèles appliqués basés sur les coefficients de corrélation ( $R^2 \approx 1$ ). En plus, les valeurs de  $q_e$  calculées à partir du modèle pseudo-deuxième ordre sont conformes aux valeurs  $q_e$  expérimentales. Les valeurs de  $\chi^2$  obtenus et la **Figure IV.19 (e)** confirment également l'adaptation du modèle pseudo-deuxième ordre aux données expérimentales. Le modèle pseudo-deuxième ordre indique que l'adsorption de  $Co^{2+}$  dépend de la concentration des ions sur la surface de l'adsorbant ([He et al., 2011](#)).

La **Figure IV.19 (c)** illustre la variation de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ , et montre la présence de multi-linéarité, indiquant que deux étapes se produisent au cours du processus d'adsorption du Co (II) sur les N.D. La partie initiale est due à l'adsorption de surface et à la diffusion externe rapide (un effet de couche limite) et la deuxième partie linéaire est une étape d'adsorption élevée et progressive où la diffusion intra-particulaire (des pores) est le mécanisme de contrôle ([Karaoğlu et al., 2011](#) ; [Mona et al., 2011](#) ; [Yu et al., 2016](#)). De plus, le coefficient de corrélation de la diffusion intra-particulaire est faible ; il confirme que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme de contrôle de la vitesse.



**Figure IV.19 :** Cinétique d'adsorption du Co (II) sur les N.D à 20 °C selon les modèles :  
 (a) Pseudo-premier ordre ; (b) Pseudo-deuxième ordre ; (c) Diffusion intra-particules ;  
 (d) Elovich ; (e) Comparaison avec l'expérimental ( $[Co(II)]_{initiale} = 100 \text{ mg/L}$ ).

(● 5 mg/L ; ● 15 mg/L ; ● 30 mg/L ; ● 60 mg/L ; ● 100 mg/L)

Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 180 min ; pH= 5,1 ;  
 $dose_{N.D} = 1 \text{ g/L}$ .

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

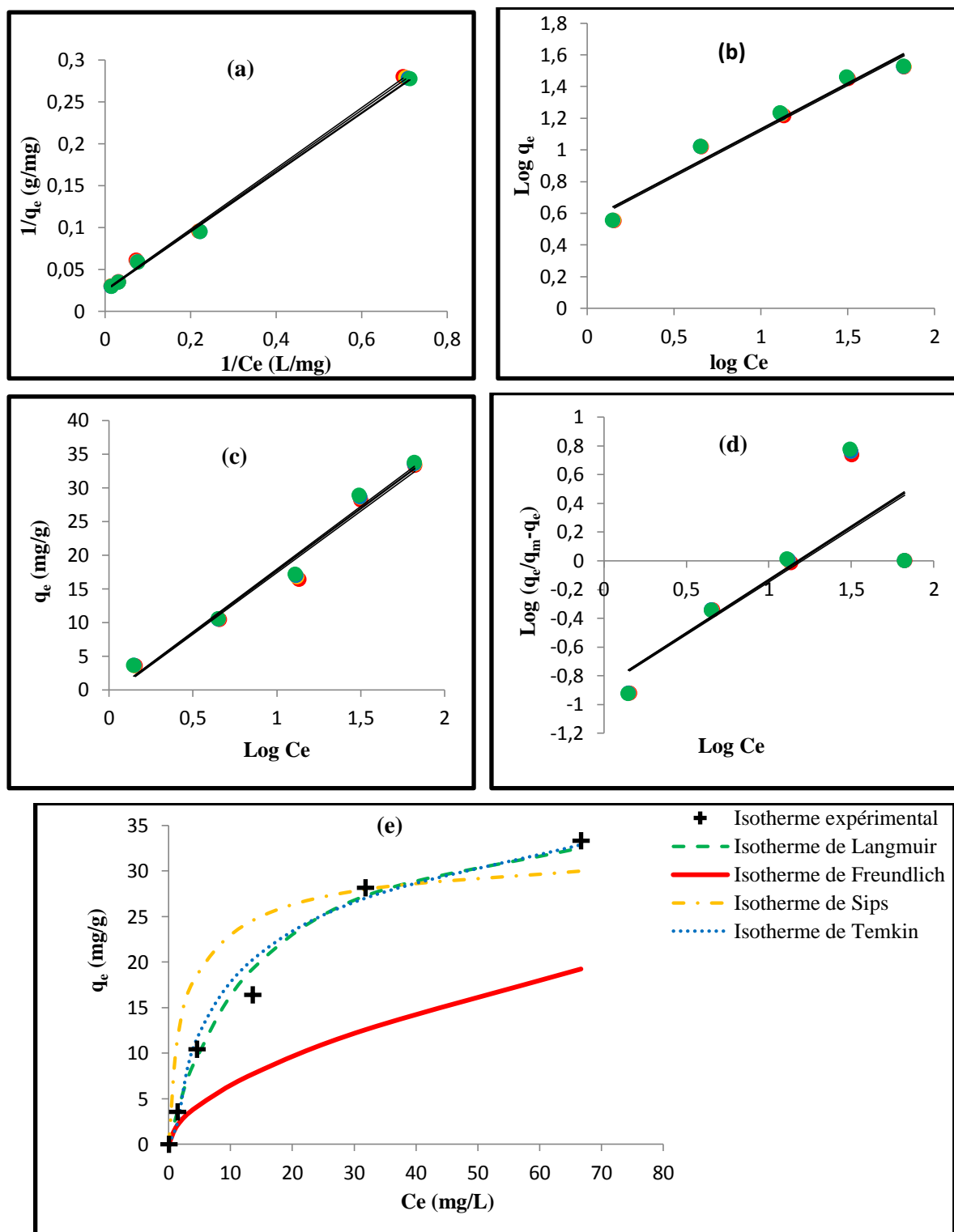
**Tableau IV.6 :** Les constantes de la cinétique d'adsorption du Co (II) sur les N.D à 20 °C.

[Co (II)] (mg/L)		5	15	30	60	100
Paramètres						
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>		3,57	10,44	16,39	28,16	33,32
<b>Pseudo-premier ordre</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	0,61	0,96	1,47	2,41	2,05
	<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	-0,0032	0,0094	0,0088	0,0189	0,0198
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,0115	0,0501	0,1885	0,5667	0,3872
	<b>χ<sup>2</sup></b>	-1132,40	2074,75	5963,44	5021,44	8469,31
<b>Pseudo-deuxième ordre</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	3,65	10,83	16,72	30,03	34,01
	<b>k<sub>2</sub> (g/mg.min)</b>	0,1026	0,0185	0,0363	0,0101	0,0136
	<b>h (mg/g.min)</b>	1,370	2,167	10,163	9,107	15,699
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9989	0,9963	0,9998	0,9995	0,9997
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,38	1,26	0,08	0,23	0,35
<b>Diffusion intra-particules</b>	<b>K<sub>a</sub> (mg/(g.min<sup>1/2</sup>))</b>	0,2239	0,7172	0,8684	0,6674	0,6096
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,6474	0,7162	0,5556	0,6674	0,6096
	<b>χ<sup>2</sup></b>	17,04	29,11	161,86	933,19	1447,43
<b>Elovich</b>	<b>α (mg/g)</b>	1,3890	2,9140	13,1602	14,4868	21,0215
	<b>β (mg/g)</b>	1,4378	0,4651	0,3620	0,1888	0,1713
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,8849	0,9119	0,7965	0,8927	0,8466
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,42	1,19	2,52	2,47	3,92

### IV.2.2.7. Modélisation de l'adsorption

Dans le but de mieux comprendre la répartition de l'adsorbat entre la solution et l'adsorbant à l'équilibre et d'explorer le comportement interactif de la solution et de l'adsorbant, les modèles : Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips ont été appliqués pour adapter les données expérimentales. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans les **Figures : IV.20 (a), IV.20 (b), IV.20 (c) et IV.20 (d)**. Les constantes d'adsorption évaluées à partir de ces isothermes avec les coefficients de corrélation et  $\chi^2$  sont données dans le **Tableau IV.7**. Les résultats montrent des valeurs de coefficient de corrélation élevées ( $R^2 \approx 1$ ) pour le modèle de Langmuir par rapport aux autres modèles utilisés, suggèrent que les données expérimentales sont bien adaptées au modèle de Langmuir. La **Figure IV.20 (e)** montre que l'isotherme expérimentale est presque identique à l'isotherme de Langmuir accompagnée par de petites valeurs de  $\chi^2$  obtenues par le modèle de Langmuir comparé à ceux des autres modèles (**Tableau IV.7**). Ceci confirme l'adéquation des résultats du modèle de Langmuir et des données expérimentales. Cela suppose que l'adsorption du Co (II) sur N.D est réalisée en monocouche, ce qui peut être dû à la distribution homogène des sites actifs sur la surface des N.D parce que l'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose que l'adsorption se produise sur des sites spécifiques et homogènes de l'adsorbant. Les valeurs de facteur de séparation  $R_L$ , calculé selon l'équation (**II.13**), sont représentées dans le **Tableau IV.7**. Ces valeurs sont entre 0 et 1 pour toutes les concentrations initiales du Co (II) à 20 °C, indiquant que l'adsorption de ce dernier sur les N.D est favorable. On constate aussi la diminution de la valeur de  $K_L$  avec l'augmentation de la température (**Tableau IV.7**), indiquant que l'adsorption du Co (II) sur les N.D est exothermique ([Liao et al., 2016a](#)). Le même type d'adsorption a été rapporté par plusieurs auteurs lors d'adsorption de Co (II) mais sur d'autres adsorbants ([Bhatnagar et al., 2007](#) ; [Ahmadpouret al., 2009](#) ; [Hymavathi et Prabhakar, 2017](#))





**Figure IV.20 :** Isothermes d'adsorption du Co (II) selon le modèle (a) de Langmuir, (b) de Freundlich, (c) de Sips, (d) de Temkin ; (e) Comparaison avec l'expérimental à 20 °C.

( ● 20° , ● 30°C , ● 40°C , ● 50°C )

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau IV.7 :** Les constantes de Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin des isothermes d'adsorption du Co (II) sur les N.D.

Modèles	Paramètres	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
<b>Langmuir</b>	$K_L$ (L/mg)	0,070	0,068	0,069	0,069
	$q_m$ (mg/g)	39,52	40,65	40,82	41,32
	$R^2$	0,9960	0,9967	0,9970	0,9974
	$\chi^2$	0,56	0,43	0,40	0,36
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> . g <sup>-1</sup> )	1,722	1,733	1,741	1,744
	$n$	1,74	1,73	1,74	1,73
	$R^2$	0,9624	0,9606	0,9605	0,9600
	$\chi^2$	50,02	50,92	52,79	53,04
<b>Sips</b>	$K_S$ (mg.L) <sup>-1/n</sup>	0,414	0,417	0,418	0,419
	$n$	1,36	1,35	1,36	1,35
	$R^2$	0,6529	0,6427	0,6427	0,6381
	$\chi^2$	12,32	12,25	12,06	12,13
<b>Temkin</b>	$A_T$ (L/g)	0,952	0,959	0,964	0,965
	$B$	18,256	18,436	18,449	18,604
	$R^2$	0,9700	0,9739	0,9752	0,9762
	$\chi^2$	1,42	1,30	1,29	1,29

**Tableau IV.8 :** Valeurs de  $R_L$  pour l'adsorption du Co (II) sur N.D à 20 °C.

Concentration initiale de Co (II) (mg/L)	5	15	30	60	100
$R_L$	0,43	0,33	0,24	0,16	0,11

### IV.2.2.8. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques :  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent estimer l'effet de la température sur l'adsorption de Co (II) sur N.D et de déterminer la nature du processus d'adsorption. Ces paramètres sont calculés selon les équations **II.19** et **II.20** et leurs valeurs sont mentionnées dans le **Tableau IV.9**. Les résultats montrent des valeurs négatives pour  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta H^\circ$ , et une valeur positive pour  $\Delta S^\circ$ . Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'adsorption du Co (II) sur les N.D est spontané ; cette observation est courante

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

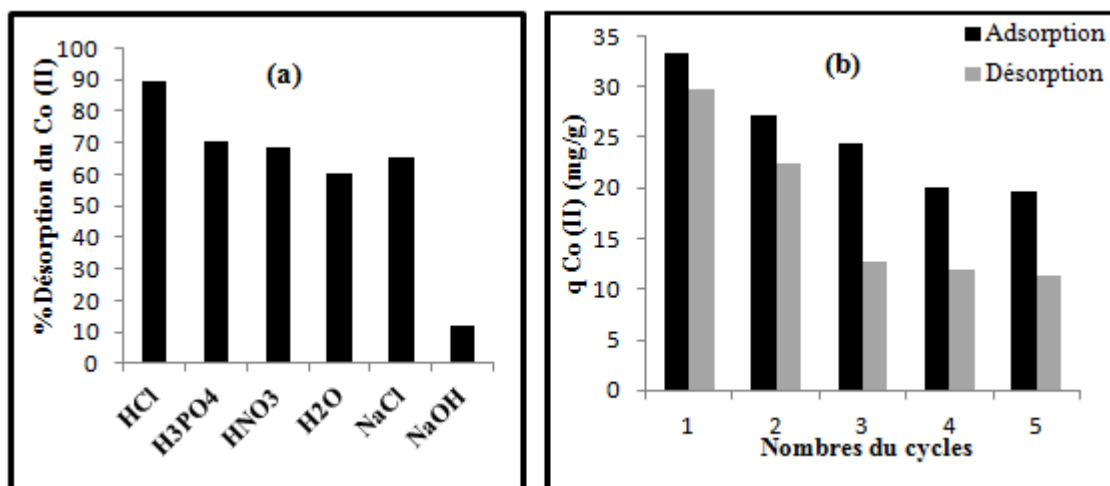
dans la plupart des travaux d'adsorption du Co (II) mais sur d'autres matériaux (Bhatnagar et al., 2007 ; Caramalău et al. 2009 ; Vilvanathan et Shanthakumar, 2015 ; Liao et al., 2016a ; Yu et al., 2016). La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  indique que le processus d'adsorption du Co (II) sur les N.D est exothermique. Le même résultat a été rapporté par plusieurs auteurs (Liao et al., 2016a ; Karaoğlu et al., 2011). La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère certains changements de structure dans l'adsorbant et l'adsorbat avec augmentation du désordre ou du caractère aléatoire de l'ensemble du système (Vilvanathan et Shanthakumar, 2015 ; Yu et al., 2016).

**Tableau IV.9** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Co (II) sur les N.D.

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
293K	303K	313K	323K	-239,75	34,43
-10,32	-10,67	-11,01	-11,36		

### IV.2.2.9. Résultats de régénération

La régénération d'un biosorbant est d'une importance cruciale pour réduire le coût du procédé et ouvrir la possibilité de récupérer les métaux extraits de la phase liquide (Mahmood et al., 2010). Pour ce but, la désorption du Co (II) est effectuée en utilisant différents éluents : HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O bidistillée, NaCl et NaOH. Les résultats obtenus (**Figure IV.21 (a)**) indiquent que HCl est le meilleur éluent avec un pourcentage de désorption du Co (II)  $\approx 90$  %. Des résultats similaires sur la désorption du Co (II) ont été rapportés par Karaoğlu et al. (2011) et Vafajoo et al. (2018). Pour cette raison, HCl a été choisi pour les expériences de régénération des N.D. Le cycle de régénération (adsorption/désorption) a été répété cinq fois afin de confirmer la possibilité de réutilisation des N.D. Les résultats de la **Figure IV.21 (b)**, montrent une diminution de la capacité d'adsorption du Co (II) d'un cycle à l'autre. Cela peut être attribué à l'usure des N.D utilisées ce qui entrainé une diminution du nombre de sites de liaison disponibles (Vijayaraghavan et al., 2005 ; Ndlovu et al., 2013). Malgré cela, la capacité d'adsorption du Co (II) après cinq cycles reste acceptable ( $\approx 20$  mg/g). Par conséquent l'adsorbant ou N.D employé est un matériau prometteur pour l'adsorption du Co (II) d'une solution aqueuse.



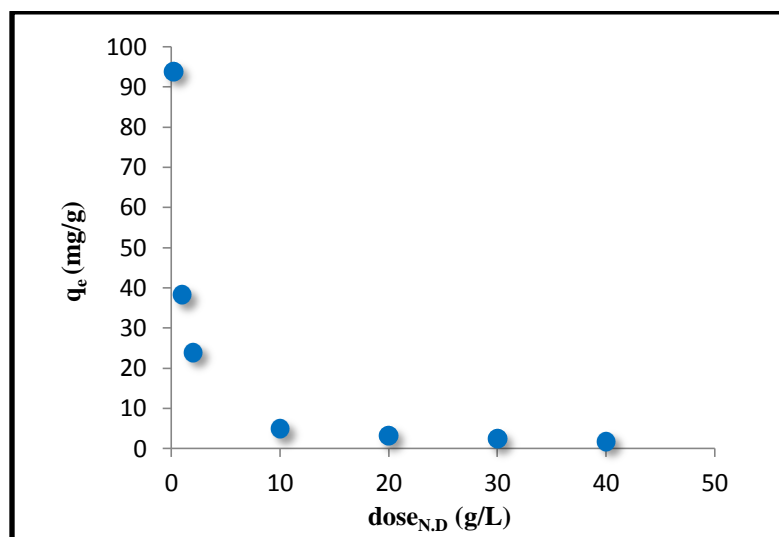
**Figure IV.21 :** Désorption du Co (II) en utilisant (a) différents éluents, (b) cycles de régénération avec HCl.  
 Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 60 min ; pH= 5,1 ;  
 dose<sub>N,D</sub>= 1g/L.

### IV.2.3. Résultats des essais d'adsorption et de régénération du Nickel (II)

#### IV.2.3.1. Effet de la dose d'adsorbant

La dose de l'adsorbant a une grande influence sur le processus de biosorption ; elle détermine le pouvoir d'attraction du biosorbant contenant des sites de liaison disponibles pour éliminer les ions métalliques à une concentration initiale spécifiée (Bakatula et al., 2014). Dans le but d'étudier l'effet de la dose du N.D sur la capacité d'adsorption du Ni (II), différentes doses de N.D (de 0,2 g/L jusqu'à 40 g/L) ont été mélangées avec une solution synthétique du Ni (II) à 100 mg/L, tout en gardant tous les autres paramètres constants. On constate sur la **Figure IV.22**, une diminution de la capacité d'adsorption du Ni (II) avec l'augmentation de la dose du N.D. Pour une augmentation de la dose du N.D de 0,2 à 40 g/L, la capacité d'adsorption du Ni (II) est passée de 93,85 à 1,73 mg/g. Des résultats similaires ont été observés par différents auteurs sur la biosorption du Ni (II) sur les algues (Chen et al., 2008 ; Bakatula et al., 2014), les bactéries (Özdemir et al., 2009 ; Masoumi et al., 2016) et le charbon actif préparé à partir de *Parthenium hysterophorus* L. (Lata et al., 2008). Les raisons de la diminution de la capacité d'adsorption du Ni (II) en fonction de la masse du biosorbant sont expliquées par le fait que cela inclurait une compétition du métal avec les sites disponibles insuffisants (Shroff et Vaidya, 2011), les interactions électrostatiques (Shinde et al., 2012), le chevauchement ou l'agrégation des sites d'adsorption résultant de la diminution de la surface totale disponible de l'adsorbant (Lata et al., 2008), ainsi qu'un effet possible de criblage de la

couche externe, bloquant les sites d'adsorption entrainant l'interaction entre le métal et le biosorbant (Bakatula et al., 2014). Par conséquent, la dose 1 g/L de N.D a été choisie pour toutes les expériences ultérieures.



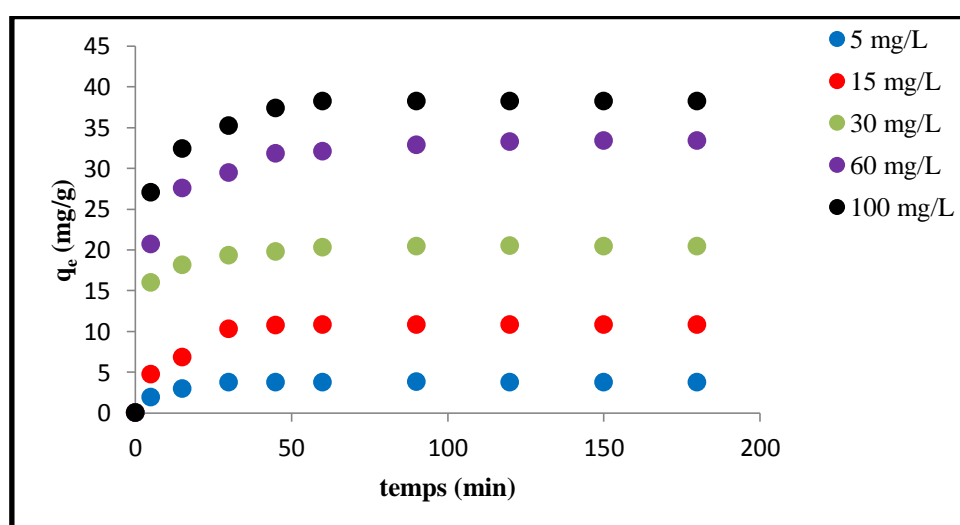
**Figure IV.22 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Ni (II).  
Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 24h ; [Ni (II)] = 100 mg/L ;  
pH= 5,2.

### IV.2.3.2. Effet la concentration initiale et du temps de contact

La sorption et l'élimination des métaux lourds dépendent largement de la concentration initiale en ions métalliques dans la solution (Singh et al., 2015). Le temps de contact peut également affecter l'adsorption des ions métalliques sur l'adsorbant. Pour le processus d'adsorption en batch, il est très important de définir le temps de contact optimal pour atteindre l'élimination maximale des ions de métaux lourds (Tawfik, 2017). Afin d'étudier l'effet de ces deux paramètres sur l'adsorption du Ni (II) sur les N.D, les expériences ont été réalisées en variant la concentration en Ni (II) (de 5 à 100 mg/L) et le temps de contact (de 5 à 180 min) tout en gardant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure IV.23**. A partir de cette figure on peut constater que, plus la concentration initiale augmente, la capacité d'adsorption du Ni (II) augmente. Cet effet peut être dû à une plus grande disponibilité des ions Ni (II) dans la solution pour biosorption. Une concentration initiale de Ni (II) plus élevée provoque également un gradient de concentration accru qui fournit une force d'entraînement thermodynamique supérieure pour surmonter toutes

les résistances de transfert de masse des ions Ni (II) de la phase aqueuse à la phase solide. Ceci entraîne une plus grande probabilité de collision entre les ions Ni (II) et les sites actifs de l'adsorbant, conduisant ainsi à une plus grande capacité d'adsorption (Shroff et Vaidya, 2011; Flores-Garnica et al., 2013). Bohli et al. (2012) ont expliqué aussi l'augmentation de la capacité d'adsorption du Ni (II) sur le charbon actif préparé à partir des noyaux d'olive comme suit : à une concentration plus faible, le nombre d'ions métalliques disponibles dans la solution est inférieur par rapport aux sites disponibles sur l'adsorbant. Cependant, à une concentration plus élevée, les sites disponibles pour l'adsorption deviennent insuffisants et la quantité d'adsorption des ions métalliques dépend ainsi de la concentration initiale (Bohli et al., 2012). Les mêmes résultats ont été rapportés par plusieurs auteurs (Özdemir et al., 2009 ; Salehi et al., 2010 ; Guler et Sarioglu, 2013 ; Salem et Awwad, 2014).

La **Figure IV.23** montre aussi que la capacité d'adsorption de Ni (II) augmente avec l'augmentation du temps et atteint l'équilibre à environ 1 heure d'agitation pour toutes les concentrations étudiées (5-100 mg/L). Une augmentation supplémentaire du temps de contact ne change pas les capacités d'adsorption. Cela peut être dû au fait que, initialement, tous les sites actifs sur la surface des adsorbants sont vacants et que la concentration de la solution est élevée ; après cette période de 1 heure, peu de sites actifs en surface sont disponibles, de sorte que seule une très faible augmentation de l'adsorption de métal est observée (Yu et al., 2016). Le même effet a été remarqué par plusieurs auteurs (Moreno et al., 2010 ; Bakatula et al., 2014 ; Prithviraj et al., 2014 ; Liao et al., 2016b ; Masoumi et al., 2016).

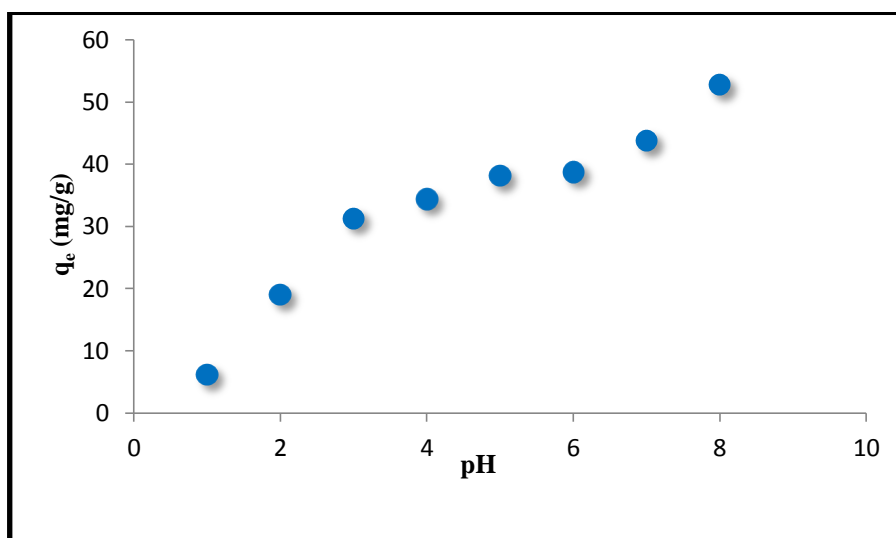


**Figure IV.23 :** Effet de la concentration initiale du Ni (II) et du temps de contact sur l'adsorption du Ni (II).

Conditions opératoires : température : 20 °C ; pH= 5,2 ; dose<sub>N,D</sub>= 1g/L.

### IV.2.3.3. Effet de pH

Les études sur l'adsorption des métaux lourds ont montré que le pH joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption influençant non seulement la dissociation des sites, mais aussi la chimie en solution des métaux lourds (Özer et Özer, 2003 ; Salehi et al., 2010 ; Shroff et Vaidya, 2011 ; Thavamani et Rajkumar, 2013 ; Zafar et al., 2015). Dans cette optique, l'étude de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du Ni (II) sur les N.D a été réalisée en faisant varier le pH de la solution de 1 à 8 en maintenant tous les autres paramètres constants. Les expériences n'ont pas été étendues à un pH plus élevé que 8 en raison de la précipitation des ions nickel formant des hydroxydes. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure IV.24**. D'après cette figure, on remarque que la capacité d'adsorption du Ni (II) augmente avec l'augmentation du pH de la solution où la capacité d'adsorption passe de 6,21 à 52,83 mg/L lorsque le pH varie 1 à 8. L'effet du pH sur la capacité d'adsorption du Ni (II) sur N.D peut s'expliquer par la présence sur la surface du N.D de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyliques (R-COOH) et hydroxyliques (R-OH). À faible pH ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ ) l'adsorption des ions métalliques est inhibée par la charge positive portée à l'adsorbant ainsi que la compétition entre les ions métalliques et les ions hydrogène en solution métalliques pour les mêmes groupes fonctionnels de l'adsorbant. A des valeurs élevées du pH ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), ces groupes se dissocient en forme anionique (R-COO<sup>-</sup> et R-O<sup>-</sup>), ce qui augmente le nombre de sites chargés négativement et génère une force d'attraction électrostatique avec Ni (II) qui est la forme prédominante, ce qui favorise l'adsorption du Ni (II) sur les N.D. Ce comportement montre le rôle important joué par les groupes fonctionnels dans l'adsorption des métaux lourds. Les mêmes explications ont été proposées par d'autres auteurs (El-Sayed et al., 2010 ; Rozaini et al., 2010 ; Reddy et al., 2011 ; Alomá et al., 2012 ; Babarinde et al., 2013 ; Flores-Garnica et al., 2013 ; Torab-Mostaedi et al., 2013 ; Jimoh et al., 2014 ; Dissanayake et al., 2016).

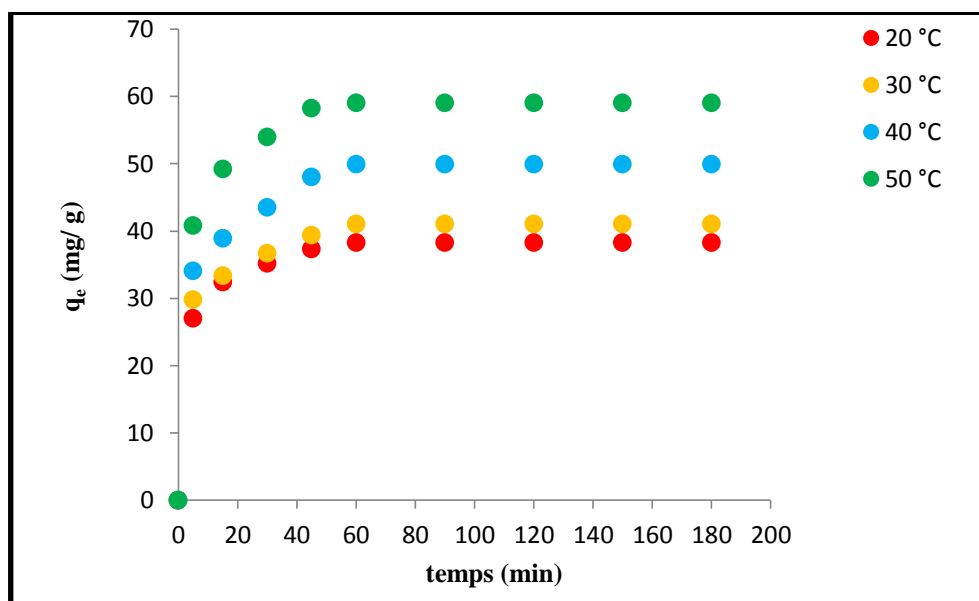


**Figure IV.24 :** Effet de pH sur l'adsorption du Ni (II).  
Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 3h ;  
[Ni (II)] = 100 mg/L ; dose<sub>N.D.</sub> = 1g/L.

### IV.2.3.4. Effet de la température

La température de la solution pourrait être importante dans le processus de fixation des métaux sur biosorbant (Özdemir et al., 2009). La **Figure IV.25** traduit l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption du Ni (II) sur les N.D. On peut observer que la capacité d'adsorption du Ni (II) augmente avec l'augmentation de la température dans le domaine des températures choisies. Les résultats montrent que pour une heure de temps de contact la capacité d'adsorption de Ni (II) passe de 38,24 mg/g à 59,06 mg/g, pour une variation de température de 20 à 50 °C. Cela indique que l'adsorption de Ni (II) sur N.D est contrôlée par un processus endothermique. Le même effet a été noté par plusieurs recherches d'adsorption de Ni (II) mais sur d'autres matériaux (Flores-Garnica et al., 2013 ; Bakatula et al., 2014 ; Kavitha et al., 2014 ; Yu et al., 2016 Konicki et al., 2017). L'effet favorable de la température sur la capacité d'adsorption du Ni (II) serait lié à une augmentation du taux de diffusion des ions Ni (II) à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores du biosorbant. Ainsi une diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant le biosorbant, provoquerait une diminution de la résistance de transfert de masse des ions métalliques car la viscosité du liquide diminue à mesure que la température augmente (Shroff et Vaidya, 2011 ; Flores-Garnica et al., 2013 ; Zhang et Wang, 2015). De plus, à des températures plus élevées, l'énergie du système facilite la liaison de Ni (II) à la surface d'adsorbant (Malkoc, 2006 ; Bhatnagar et Minocha, 2010 ; Zhang et Wang, 2015).





**Figure IV.25 :** Effet de la température sur l'adsorption du Ni (II).

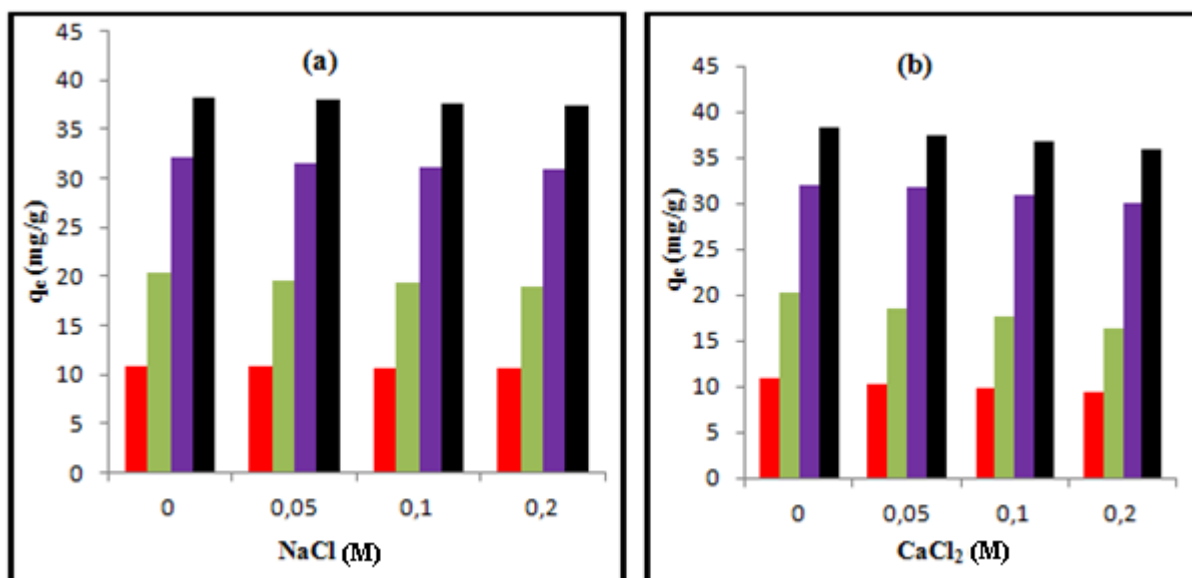
Conditions opératoires : [Ni (II)] initiale = 100 mg/L ; temps de contact : 3 heures ; pH= 5,2 ; dose<sub>N.D</sub>= 1g/L.

#### IV.2.3.5. Effet de la force ionique

La force ionique de la solution peut être un facteur important influençant l'équilibre d'adsorption. En général, l'adsorption diminue avec l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse qui peut être attribuée à la présence de sites de sorption d'affinités différentes (El-Sayed et al., 2010). Dans le but d'étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption du Ni (II) sur les N.D, les expériences ont été réalisées avec deux électrolytes NaCl et CaCl<sub>2</sub> à différentes concentrations (entre 0,05 et 0,2 M) pour des concentrations en Ni (II) variant de 15 à 100 ppm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **Figure IV.26**.

La présence de Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> a eu un effet non significatif sur l'adsorption de Ni (II) par les N.D dans le domaine de concentration de NaCl étudié (**Figure IV.26 (a)**). Le même effet de ces deux ions sur l'adsorption de Ni (II) sur d'autres matériaux a été remarqué par plusieurs auteurs (El-Sayed et al., 2010 ; Reddy et al., 2011 ; Kavitha et al., 2014). Ceci est expliqué par la formation de complexes de sphères externes puisque le Na<sup>+</sup> pourrait concurrencer les ions métalliques adsorbés sur les sites de sorption de la même sphère et réduire l'adsorption (Guo et al., 2008). Pour le cas de la présence de Ca<sup>2+</sup> dans la solution, il diminue la capacité d'adsorption du Ni (II) sur N.D par rapport NaCl (**Figure IV.26 (b)**). Ceci est dû au fait que les ions avec des rayons hydratés plus petits, diminuent la pression de gonflement de l'adsorbant et augmentent l'affinité de l'adsorbant pour de tels ions (Kavitha et al., 2014).

Selon ces résultats, les N.D peuvent être utilisés pour l'élimination de Ni (II) à partir des eaux légèrement salines.



**Figure IV.26 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption du Ni (II) avec (a) NaCl, (b) CaCl<sub>2</sub>.

( ■ 15 mg/L ; ■ 30 mg/L ; ■ 60 mg/L ; ■ 100 mg/L )

Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 1h ; pH= 5,2 ; dose<sub>N,D</sub>=1g/L.

### IV.2.3.6. Etude cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques sont importants pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant et le temps requis pour l'élimination de certains métaux, ainsi que l'identification du type de mécanisme impliqué dans un système d'adsorption (Araújo et al., 2013). Pour cela, les modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, Elovich et la diffusion intra-particulaire sont souvent appliqués pour ajuster les données expérimentales d'adsorption du Ni (II) sur les N.D par exemple. Les paramètres cinétiques des modèles appliqués sur ce métal sont regroupés dans le **Tableau IV.10**. Ce tableau montre que le coefficient de corrélation de modèle pseudo-deuxième ordre ( $R^2 \approx 1$ ) est supérieur à ceux des autres modèles et  $\chi^2$  a les plus faibles valeurs. De plus, les valeurs de capacités d'adsorption  $q_e$  calculées selon ce modèle sont plus proches des valeurs de  $q_e$  expérimentale comparées aux autres modèles utilisés. Ceci est confirmé par la **Figure IV.27 (e)** où l'on peut constater que l'adsorption du Ni (II) sur les N.D est adaptée par le modèle pseudo-deuxième ordre. La compatibilité des données avec le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre indique que l'étape de limitation de la vitesse peut être un processus chimique impliquant un échange d'ions ou la formation de

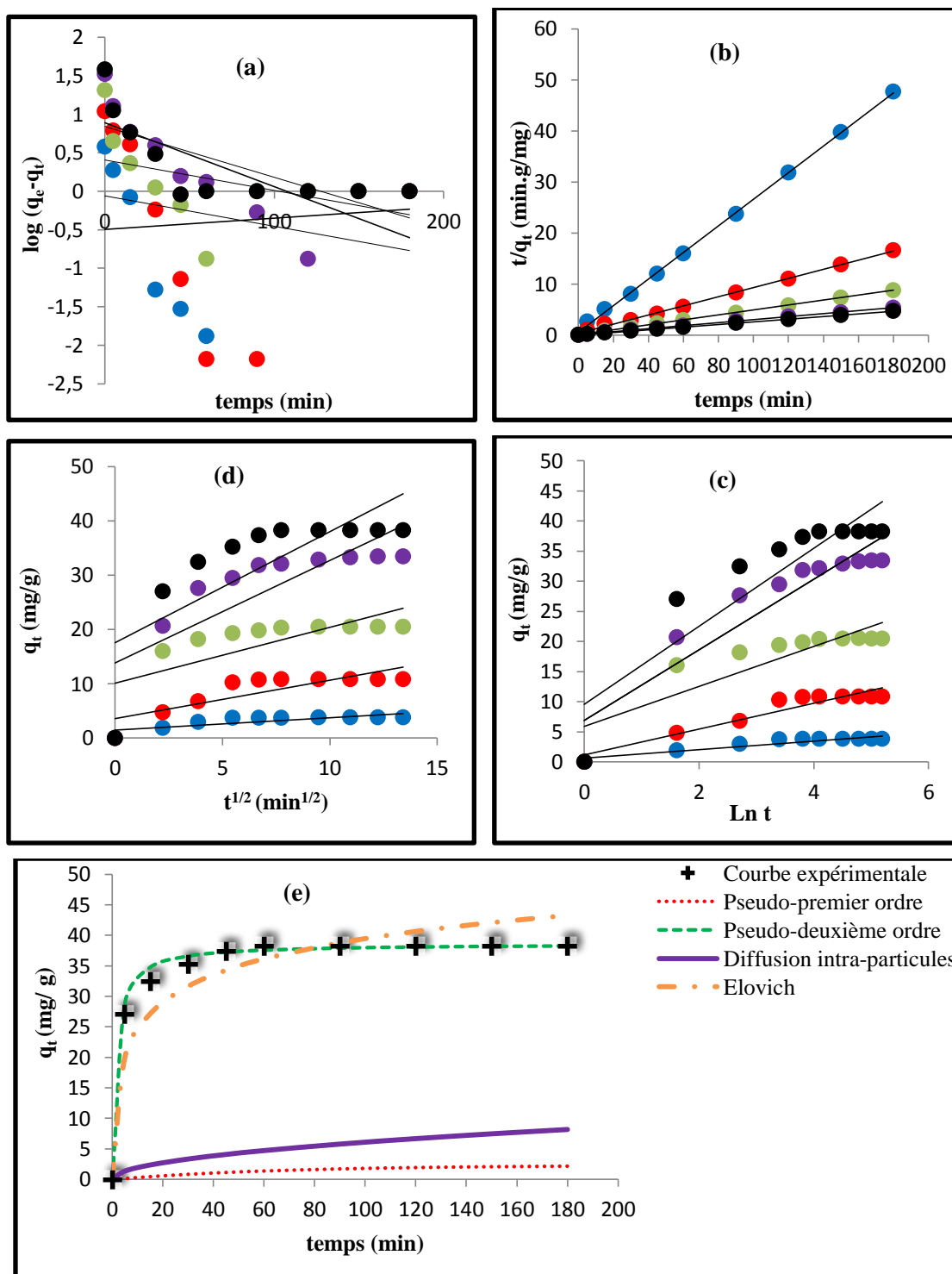
complexes entre l'adsorbant et l'adsorbat (Reddy et al., 2011 ; Flores-Garnica et al., 2013 ; Guler et Sarioglu, 2013). Plusieurs auteurs ont rapportés le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du Ni (II) sur d'autres matériaux (Salehi et al., 2010 ; Liang et al., 2010 ; Reddy et al., 2011 ; Makeswari et Santhi, 2013 ; Torab-Mostaedi et al., 2013 ; Dissanayake et al., 2016).

Le modèle la diffusion intra-particulaire est utilisé afin de vérifier si la diffusion intra-particule est l'étape de contrôle de la vitesse du processus d'adsorption du Ni (II) sur les N.D. Théoriquement selon ce modèle, si la courbe  $q_t$  en fonction de  $t_{1/2}$  donne une ligne droite, le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire, mais si les données présentent des courbes multi-linéaires, deux étapes ou plus influencent le processus d'adsorption (Araújo et al., 2013). A partir de la **Figure IV.27 (c)**, on observe que les courbes sont composées en deux branches linéaires, ce qui indique que la diffusion intra-particule n'est pas le seul mécanisme de contrôle de la vitesse du processus d'adsorption du Ni (II) sur N.D. La première branche serait due à l'adsorption de surface et à la diffusion externe rapide. La deuxième branche lente, est une étape d'adsorption progressive où la diffusion intra-particulaire est le mécanisme de contrôle (Yu et al., 2016 ; Konicki et al., 2017). Les valeurs de faible coefficient de corrélation obtenues pour le modèle de diffusion intra-particulaire (**Tableau IV.10**), confirment ce qui a été dit précédemment.

## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau IV.10 :** Les constantes de la cinétique d'adsorption du Ni (II) sur les N.D à 20 °C.

[Ni (II)] (mg/L)		5	15	30	60	100
Paramètres						
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>		3,76	10,83	20,33	32,10	38,24
<b>Pseudo-premier ordre</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	0,61	0,95	1,50	2,44	2,32
	<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	-0,003	0,009	0,009	0,019	0,015
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,0121	0,0476	0,1919	0,5644	0,5312
	<b>χ<sup>2</sup></b>	-1287,85	2579,44	9451,68	6790,15	12559,09
<b>Pseudo-deuxième ordre</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	3,84	11,14	20,66	33,89	38,61
	<b>k<sub>2</sub> (g/mg.min)</b>	0,122	0,024	0,038	0,011	0,016
	<b>h (mg/g.min)</b>	1,795	2,987	16,077	12,121	23,364
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9993	0,9980	0,9999	0,9997	0,9998
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,29	0,97	0,07	0,17	0,37
<b>Diffusion intra-particules</b>	<b>K<sub>a</sub> (mg/(g.min<sup>1/2</sup>))</b>	0,2264	0,7053	1,031	1,8861	2,0455
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,6308	0,6972	0,5138	0,6342	0,5698
	<b>χ<sup>2</sup></b>	17,04	29,11	161,86	933,19	1447,43
<b>Elovich</b>	<b>α (mg/g)</b>	1,7406	3,6745	19,5689	19,0500	28,2018
	<b>β (mg/g)</b>	1,4118	0,4669	0,3010	0,1708	0,1541
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,8745	0,9105	0,7553	0,8656	0,812
	<b>χ<sup>2</sup></b>	0,42	1,27	6,78	4,77	6,42



**Figure IV.27** : Cinétique d'adsorption du Ni (II) sur N.D à 20 °C selon les modèles :  
 (a) Pseudo-premier ordre ; (b) Pseudo-deuxième ordre ; (c) Diffusion intra-particules ;  
 (d) Elovich ; (e) Comparaison avec l'expérimental ( $[\text{Ni (II)}]_{\text{initiale}}=100 \text{ mg/L}$ ).  
 (● 5 mg/L ; ● 15 mg/L ; ● 30 mg/L ; ● 60 mg/L ; ● 100 mg/L)

Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 3h ; pH= 5,1 ;  
 $\text{Dose}_{\text{N.D}}= 1 \text{ g/L}$ .

### IV.2.3.7. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs modèles d'adsorption du Ni (II) sur les N.D ont été proposés pour évaluer leurs capacités à s'adapter aux données expérimentales : Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips. Les valeurs des constantes, des coefficients de corrélation  $R^2$  ainsi que les valeurs du  $\chi^2$  pour chaque modèle sont énumérées dans le **Tableau IV.11**. On peut constater que les coefficients de corrélation  $R^2$  de Langmuir et Temkin sont supérieurs à ceux des autres modèles et les valeurs de  $\chi^2$  faibles ; ce qui implique que ces deux modèles sont plus appropriés pour expliquer l'adsorption de Ni (II) sur N.D. La **Figure IV.28 (e)** confirme que l'isotherme expérimentale est presque identique aux modèles de Langmuir et Temkin. [Salem et Awwad \(2014\)](#) ont rapporté le même résultat pour l'adsorption du Ni (II) sur l'écorce de nèfle modifiée. Le modèle de Langmuir indique que l'adsorption du Ni (II) sur les N.D est monocouche. Plusieurs auteurs ont remarqué ce type d'adsorption du Ni (II) sur d'autres adsorbants ([Salehi et al., 2010](#) ; [Liang et al., 2010](#) ; [Reddy et al., 2011](#) ; [Alomá et al., 2012](#) ; [Reddy et al., 2012](#) ; [Flores-Garnica et al., 2013](#) ; [Yu et al., 2016](#)). Par ailleurs le facteur de séparation ( $R_L$ ) est calculé pour confirmer l'aspect favorable ou pas du processus d'adsorption du Ni (II) sur les N.D. les valeurs représentées à différentes concentrations à température de 20 °C (**Tableau IV.12**) sont supérieures à zéro et inférieures à 1, indiquant que le processus d'adsorption du Ni (II) sur les N.D est favorable pour toutes les concentrations étudiées.

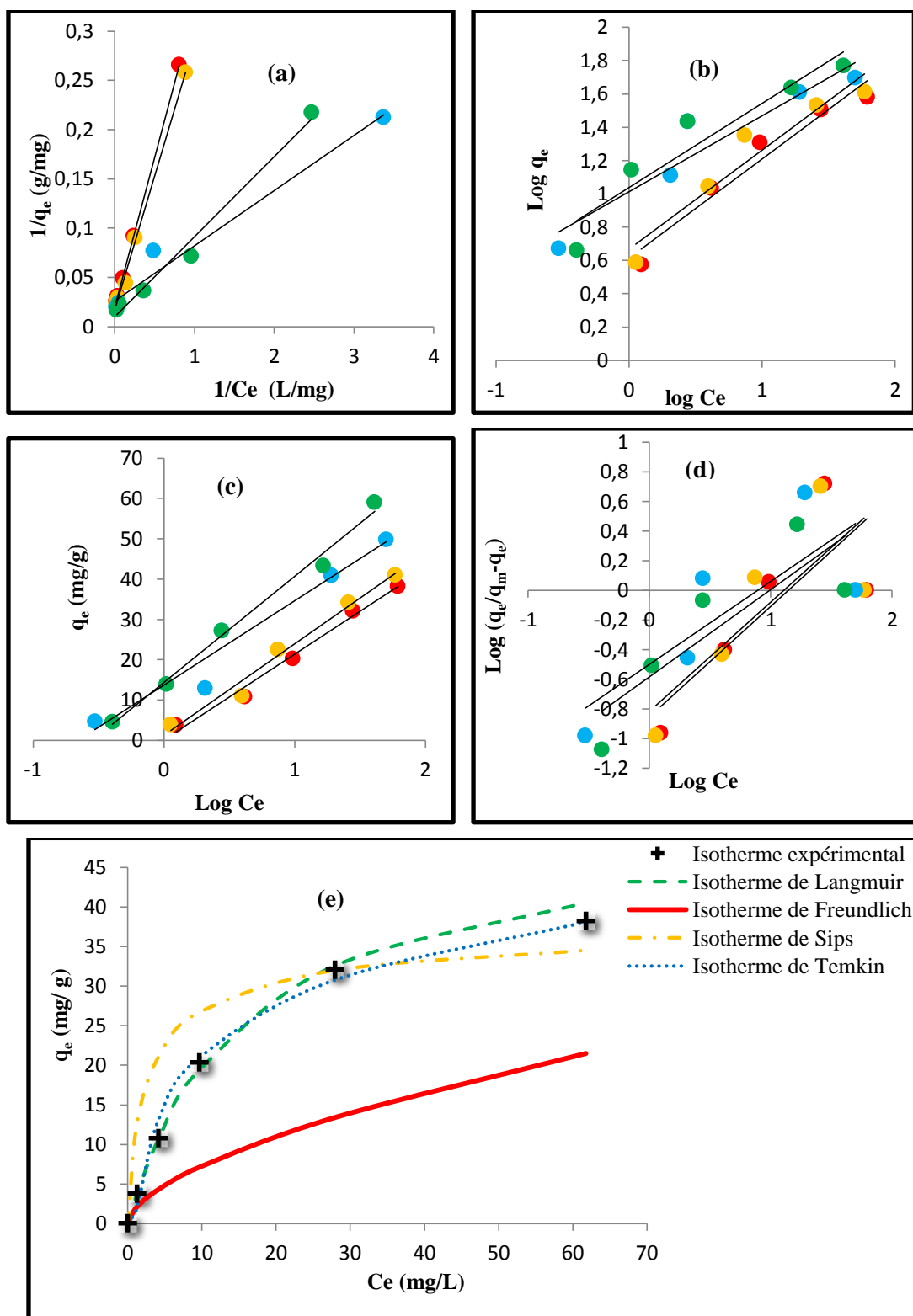
## CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau IV.11 :** Les constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips des isothermes d'adsorption du Ni (II) sur les N.D.

Modèles	Paramètres	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
<b>Langmuir</b>	$K_L$ (L/mg)	0,065	0,062	0,468	0,125
	$q_m$ (mg/g)	50,76	59,17	38,17	98,04
	$R^2$	0,9998	0,997	0,9712	0,9855
	$\chi^2$	0,18	1,60	9,35	15,52
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> . L <sup>1/n</sup> /g)	1,847	1,947	2,753	2,821
	n	1,68	1,68	2,19	1,98
	$R^2$	0,9499	0,9246	0,9020	0,9002
	$\chi^2$	74,72	100,29	461,25	330,39
<b>Sips</b>	$K_S$ (mg.L) <sup>-1/n</sup>	0,425	0,441	0,671	0,558
	n	1,34	1,36	1,79	1,70
	$R^2$	0,6501	0,6321	0,6295	0,7242
	$\chi^2$	13,23	13,70	12,14	11,72
<b>Temkin</b>	$A_T$ (L/g)	1,003	1,055	1,922	1,722
	B	21,270	22,680	20,937	26,369
	$R^2$	0,9866	0,9799	0,9455	0,9910
	$\chi^2$	2,07	3,76	63,42	2,99

**Tableau IV.12 :** Valeurs de  $R_L$  pour l'adsorption du Nickel (II) sur N.D à 20 °C.

Concentration initiale de Ni (II) (mg/L)	5	15	30	60	100
$R_L$	0,19	0,09	0,05	0,02	0,01



**Figure IV.28** : Isothermes d'adsorption du Ni (II) selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Freundlich, (c) de Sips, (d) de Temkin ; (e) Comparaison avec l'expérimental à 20 °C.

( ● 20° , ● 30°C , ● 40°C , ● 50°C )



**IV.2.3.8. Etude thermodynamique**

Afin d'évaluer le processus thermodynamique d'adsorption du Ni (II) sur N.D et de confirmer sa nature, les paramètres thermodynamiques incluant  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été calculés selon les équations **II.19** et **II.20** et leurs valeurs sont regroupées dans le **Tableau IV.13**. Les résultats montrent des valeurs positives pour  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , mais négatives pour  $\Delta G^\circ$ .

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'adsorption du Ni (II) sur les N.D est spontané, c'est une observation courante dans la plupart des travaux d'adsorption du Ni (II) sur d'autres matériaux (Kavitha et al., 2014 ; Zafar et al., 2015 ; Liao et al., 2016b ; Yu et al., 2016). La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  indique la nature endothermique du procédé aux températures étudiées, montrée par l'augmentation de l'adsorption avec l'élévation de la température. Ceci serait lié au phénomène d'hydratation des ions de métaux lourds dans l'eau et comme ces ions traversent la solution pour atteindre les sites d'adsorption, il est nécessaire de les retirer de leur enveloppe d'hydratation, ce qui nécessite un apport d'énergie (Konicki et al., 2017). Des valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  ont été rapportées par plusieurs auteurs (Reddy et al., 2012 ; Flores-Garnica et al., 2013 ; Salem et Awwad, 2014). La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/solution pendant le processus d'adsorption (Reddy et al., 2011 ; Guler et Sarioglu, 2013 ; Nguyen et Juang, 2015) avec certains changements structuraux dans le biosorbant au cours du processus de biosorption (Kulkarni et al. 2014).

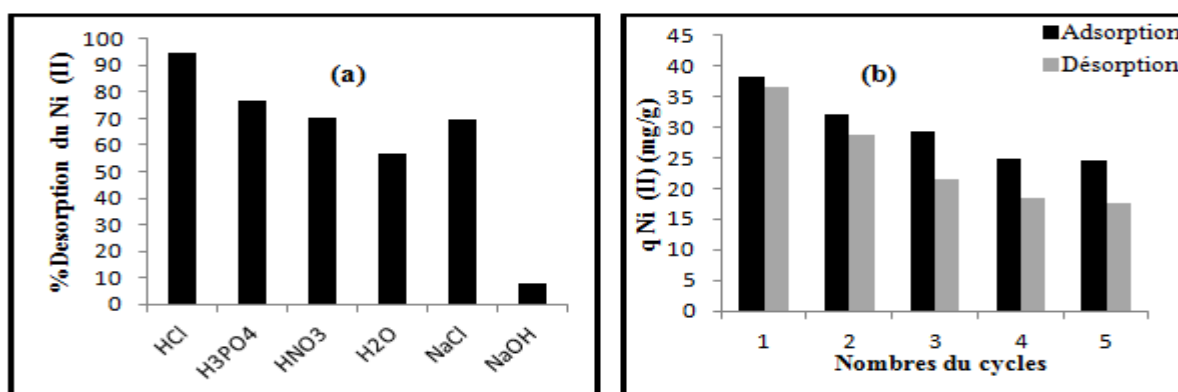
**Tableau IV.13** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Ni (II) sur les N.D.

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
293K	303K	313K	323K	31,95	143,93
-10,23	-11,664	-13,10	-14,54		

**IV.2.3.9. Résultats de régénération**

La régénération du biosorbant est l'un des facteurs clés dans l'évaluation de son potentiel pour des applications commerciales (Mahajan et Sud, 2013 ; Torab-Mostaedi et al., 2013), pour réduire les coûts de traitement et ouvrir la possibilité de récupérer le ou les métaux extraits de la phase liquide (Reddy et al., 2011). En plus, les expériences de biosorption-désorption sont utiles pour évaluer la capacité de régénération du biosorbant à réutiliser de manière

économique (Kulkarni et al. 2014). Dans le but de tester la possibilité de régénération des N.D après leurs saturations en Ni (II), différents éluents ont été utilisés tels que : HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O bidistillée, NaCl et NaOH. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure IV.29 (a)**. Cette figure montre que seulement 7,60 % du Ni (II) sont désorbés avec NaOH. Il est observé aussi à partir de la même figure que 56,70 %, 69,70 %, 70,20 %, 76,42 % et 94,64 % du Ni (II) sont désorbés avec H<sub>2</sub>O bidistillée, NaCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et HCl respectivement. Ces résultats indiquent que HCl est le meilleur éluant. Plusieurs auteurs ont rapportés que HCl est le meilleur éluant pour la désorption de Ni (II) (Guler et Sarioglu, 2013 ; Mahajan et Sud, 2013 ; Torab-Mostaedi et al., 2013 ; Kapur et Mondal, 2014 ; Kulkarni et al., 2014). Cette élution est basée sur l'échange d'ions entre les cations métalliques fixés sur les sites actifs du biosorbant avec les protons de l'acide HCl (Guler et Sarioglu, 2013). Pour évaluer la réutilisabilité des N.D, 5 cycles d'adsorption/désorption en batch ont été réalisés en présence de HCl comme éluant. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure IV.29 (b)**. Il est évident d'après cette figure que la capacité de désorption diminue avec l'augmentation du nombre de cycles. La même observation a été rapportée par Shroff et Vaidya (2011) lors de désorption de Ni (II) avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il est observé aussi une diminution progressive de la capacité d'adsorption de Ni (II) d'un cycle à l'autre. Des résultats similaires ont été rapportés par (Vijayaraghavan et al., 2005 ; Coşkun et al., 2006 ; Reddy et al., 2011). Vijayaraghavan et al. (2005) ont interprété cela par le blocage de la sorption ; les sites manqueraient de cohésion d'un cycle à l'autre. cette diminution de la capacité d'adsorption des ions métalliques peut être évitée en utilisant une faible concentration d'acide (Coşkun et al., 2006).



**Figure IV.29 :** Désorption du Ni (II) en utilisant (a) des différents éluents, (b) cycles de régénération avec HCl.

Conditions opératoires : température : 20 °C ; temps de contact : 1h ; pH= 5,1 ; Dose<sub>N.D</sub>= 1g/L.

### Références bibliographiques

**Abbas M., Kaddour S., Trari M., 2014.** Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20, p 745-751.

**Ahmadpour A., Tahmasbic M., Bastamic T.R., Besharati J.A., 2009.** Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Journal of Hazardous Materials*. 166, p 925-930.

**Akbari M., Hallajisani A., Keshtkar A.R., Shahbeig H., Ghorbanian S.A., 2015.** Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu(II) and Co(II) synergistic biosorption from Cu(II)-Co(II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3, p 140-149.

**Aksu Z., Açikel U., Kabasakal E., Tezer S., 2002.** Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Res*. 36 (12), p 3063-3073.

**Aksu Z., Balibek E., 2007.** Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *J. Hazard. Mater*. 145, p 210-220.

**Alomá I., Martín-Lara M.A., Rodríguez I.L., Blázquez G., Calero M., 2012.** Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, p 275-281.

**Araújo C.S.T., Carvalho D.C., Rezende H.C., Almeida I.L.S., Coelho L.M., Coelho N.M.M., Marques T.L., Alves V.N., 2013.** Chapter 10, *Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using Moringa oleifera Seeds as Biosorbent*. licensee InTech. *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*, p 227-255.

**Babarinde A., Babalola J.O., Adegoke J., Osundeko A.O., Olasehinde S., Omodehin A., Nurhe E., 2013.** Biosorption of Ni(II), Cr(III), and Co(II) from Solutions Using *Acalypha hispida* Leaf: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics. *Hindawi Publishing Corporation. Journal of Chemistry*. 2013, p 1-8.

**Bakatula E.N., Cukrowska E.M., Weiersbye I.M., Mihaly-Cozmuta L., Peter A., Tutu H., 2014.** Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium* sp.). *Journal of Geochemical Exploration*. 144, p 492-503.

**Baral S. S., Das S. N., Rath P., Roy Chaudhury G., Swamy Y. V., 2007.** Removal of Cr (VI) from aqueous solution using waste weed, *Salvinia cucullata*, *Chemistry and Ecology*, 23 (2), p 105-117.

**Bhatnagar A., Minocha A.K., 2010.** Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 76, p 544-548.

**Bhatnagar A., Minocha A.K., Jeon B-H., Park J-M., 2007.** Adsorptive Removal of Cobalt from Aqueous Solutions by Utilizing Industrial Waste and its Cement Fixation. *Separation Science and Technology*. 42 (6), p 1255-1266.

**Bhattacharya A.K., Naiya T.K., Mandal S.N., Das S.K., 2007.** Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chem. Eng. J.* 137 (1), p 529-554.

**Bohli Th., Ouederni A., Fiol N., Villaescusa I., 2012.** Uptake of Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> Metal Ions from Aqueous solutions By Activated Carbons Derived from Waste Olive Stones. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 3 (4), p 232-236.

**Caramalău C., Bulgariu L., Macoveanu M., 2009.** Cobalt (II) Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Modified Peat Moss *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*. 54 (68) 1, p 13-17.

**Chen Z., Ma W., Han M., 2008.** Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*. 155, p 327–333.

**Coşkun R., Soykan C., Saçak M., 2006.** Adsorption of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *Separation and Purification Technology*. 49, p 107-114.

**Das B, Mondal N.K., Roy P., Chattaraj S., 2013.** Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study on Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution Using *Pistia Stratiotes* Biomass. *Chemical Science Transactions*. 2 (1), p 85-104.

**Dissanayake D.M.R.E.A., Wijesinghe W.M.K.E.H., Iqbal S.S., Priyantha N., Iqbal M.C.M., 2016.** Isotherm and kinetic study on Ni (II) and Pb (II) biosorption by the fern *Asplenium nidus* L. *Ecological Engineering*. 88, p 237-241.

**Egila J. N., Dauda B.E.N., Jimoh T., 2010.** Biosorptive removal of cobalt (II) ions from aqueous solution by *Amaranthus hybridus* L. stalk wastes. *African Journal of Biotechnology*. 9 (48), p 8192-8198.

**El-Sayed G.O., Dessouki H.A., Ibrahim S.S., 2010.** Biosorption of Ni (II) And Cd (II) Ions From Aqueous Solutions Onto Rice Straw. *Chemical Sciences Journal*. 2010, CSJ-9, p 1-11.

**Fathy N.A., El-Wakeel S.T., Abd El-Latif R.R., 2015.** Biosorption and desorption studies on chromium (VI) by novel biosorbents of raw rutin and rutin resin. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, p 1137-1145.

**Flores-Garnica J.G., Morales-Barrera L., Pineda-Camacho G., Cristiani-Urbina E., 2013.** Biosorption of Ni (II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. *Bioresource Technology*. 136, p 635–643.

**Gholipour M., Hashemipour H., 2012.** Evaluation of multi-walled carbon nanotubes performance in adsorption and desorption of hexavalent chromium. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 18 (4), p 509-523.

**Guler U.A., Sarioglu M., 2013.** Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, p 369-377.

**Guo X., Zhang S., Shan X., 2008.** Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*. 151, p 134-142.

**Gupta S., Babu B.V., 2009.** Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*. 150, p 352-365.

**Gupta V.K., Rastogi A., 2008.** Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *J. Hazard. Mater.* 154, p 347-354.

**Gupta V.K., Rastogi A., 2009.** Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 163, p 396-402.

**Hamadi N.K., Chen X.D., Farid M.M., Lu M.G.Q., 2001.** Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chem. Eng. J.* 84, p 95-105.

**Hazourli S., Bonnacaze G., Astruc M., 1994.** Influence de divers traitement sur les groupements oxygènes superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. *Carbon* 32 (3), p 523-535.

**Hazourli S., Bonnacaze G., Astruc M., 1996.** Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie I : « Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles ». *Environ. Technol.* 17, p 1275-1283.

**He M., Zhu Y., Yang Y., Han B., Zhang B., 2011.** Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solutions by palygorskite. *Applied Clay Science*. 54, p 292-296.

**Hymavathi D., Prabhakar Dr.G., 2017.** Studies on the Removal of Cobalt (II) from Aqueous solutions by Adsorption with *Ficus benghalensis* Leaf powder through Response Surface Methodology. *Chemical Engineering Communications*. 204 (12), p 1401-1411.

**Iqbal M.J., Cecil F., Ahmad K., Iqbal M., Mushtaq M., Naeem M.A., Bokhari T.H., 2013.** Kinetic Study of Cr(III) and Cr(VI) Biosorption Using *Rosa damascena* Phytomass: A Rose Waste Biomass *Asian Journal of Chemistry*. 25 (4), p 2099-2103.

**Isa M.H., Ibrahim N., Aziz H.A., Adlan M.N., Sabiani N.H., Zinatizadeh A.A., Kutty S.R., 2008.** Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre. *J. Hazard. Mater.* 152 (2), p 662-668.

**Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K., 2013.** Chromium removal from aqueous system and industrial wastewater by agricultural wastes. *Biorem. J.* 17 (1), p 30-39.

**Jimoh O.T., Mercy T.B., Musa M., Idowu O.F., 2014.** Development of Low Cost Adsorbent from Cow Horn for the Biosorption of Mn (II), Ni (II) and Cd (II) Ion from

Aqueous Solution. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. 7 (1), p 9-17.

**Fernández-López J.A., Angosto J.M., Avilés M.D., 2014.** Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Medium with *Opuntia* Biomass. Hindawi Publishing Corporation, The Scientific World Journal. 2014, p 1-8.

**Kapur M., Mondal M.K., 2014.** Competitive sorption of Cu (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and desorption studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 45, p 1803-1813.

**Karaoğlu M.H., Uğurlu M., Kula I., 2011.** Adsorption characterization of Co (II) ions onto chemically treated quercus coccifera shell: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. BioResources. 6 (2), p 1954-1971.

**Kavitha K., Senthamilselvi M.M., Arivoli S., 2014.** Studies on the isotherms, kinetics and thermodynamics of adsorption of nickel (II) on low cost material. Pelagia Research Library, Der Chemica Sinica. 5 (2), p 135-146.

**Khambhaty Y., Mody K., Basha S., Jha B., 2009.** Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. Chemical Engineering Journal. 145, p 489-495.

**Konicki W., Aleksandrak M., Mijowska E., 2017.** Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Ni<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions from aqueous solution by graphene oxide. Polish Journal of Chemical Technology. 19 (3), p 120-129.

**Kulkarni R.M., K. Shetty V., Srinikethan G., 2014.** Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628). Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 45, p 1628-1635.

**Kushwaha J.P., Srivastava V.C., Mall I.D., 2010.** Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. Bioresour. Technol. 101, p 3474-3483.

**Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., 2008.** Sequestration of nickel from aqueous solution onto activated carbon prepared from *Parthenium hysterophorus* L. Journal of Hazardous Materials. 157, p 503-509.

**Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q., 2010.** Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 20, p s187-s191.

**Liao B., Sun W., Guo N., Ding S., Su S., 2016a.** Comparison of Co<sup>2+</sup> adsorption by chitosan and its triethylene-tetramine derivative: Performance and mechanism. Carbohydrate Polymers. 151, p 20-28.

**Liao B., Sun W., Guo N., Ding S., Su S., 2016b.** Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni (II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 501, p 32-41.

**Mahajan G., Sud D., 2013.** Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, p 1020-1027.

**Mahmood T., Malik S.A, Hussain S.T., 2010.** Biosorption and recovery of heavy metals from aqueous solutions by eichhornia crassipes (water hyacinth) ash. *BioResources*. 5 (2), p 1244-1256.

**Makeswari M., Santhi T., 2013.** Competitive adsorption of Nickel onto Ricinus Communis leaves as a low cost adsorbent. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 4 (3), p 508-528.

**Malkoc E., 2006.** Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of Thuja orientalis. *J. Hazard. Mater.* B137, p 899-908.

**Malkoc E., Nuhoglu, Y. 2007.** Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: thermodynamic and kinetic studies. *Sep. Purif. Technol.* 54 (3), p 291- 298.

**Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M., 2006.** Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* 138 (1), p 142-151.

**Masoumi F., Khadiviniaa E., Alidousta L., Mansourinejad Z., Shahryari S., Safaei M., Mousavi A., Salmanian A-H., Zahiri H.S., Vali H., Noghabi K.A., 2016.** Nickel and lead biosorption by Curtobacterium sp. FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of northeast Iran. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, p 950-957.

**Mishra S.P., 2014.** Adsorption-desorption of heavy metal ions. *Curr. Sci.* 107 (4), p 601-612.

**Mona S., Kaushik A., C.P. Kaushik C.P., 2011.** Sequestration of Co (II) from aqueous solution using immobilized biomass of Nostoc linckia waste from a hydrogen bioreactor. *Desalination*. 276, p 408-415.

**Moreno J.C, Gómez R., Giraldo L., 2010.** Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials*. 3, p 452-466.

**Ndlovu S., Simate G.S., Seepe L., Shemi A, Sibanda V., Dyk L.D., 2013.** The Removal of Co<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> from Waste Effluents Using Cassava Waste. *South African Journal of Chemical Engineering*. 18 (1), p 51-69.

**Nguyen M.L., Juang R-S., 2015.** Modification of crosslinked chitosan beads with histidine and Saccharomyces cerevisiae for enhanced Ni (II) biosorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 56, p 96-102.

**Nitin M.R., Sapkal R.S., 2014.** Chromium (VI) removal by using orange peel powder in batch adsorption. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*. 5 (2), p 22-29.

**Özdemir S., Kilinc E., Poli A., Nicolaus B., Guven K., 2009.** Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from aqueous solutions by thermophilic bacteria, Geobacillus toebii sub.sp. decanicus and Geobacillus thermoleovorans sub.sp. stromboliensis: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 152, p 195-206.

**Özer A., Özer D., 2003.** Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials*. B100, p 219-229.

**Parab H., Joshi S., Shenoy N., Lali A., Sarma U.S., Sudersanan M., 2008.** Esterified coir pith as an adsorbent for the removal of Co (II) from aqueous solution. *Bioresource Technology*. 99, p 2083–2086.

**Prithviraj D., Deboleena K., Neelu N., Noor N., Aminur R., Balasaheb K, Abul M., 2014.** Biosorption of nickel by *Lysinibacillus* sp. BA2 native to bauxite mine. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 107, p 260-268.

**Reddy D.H.K., Ramana D.K.V., Seshaiiah K., Reddy A.V.R., 2011.** Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*. 268, p 150-157.

**Reddy D.H.K., Seshaiiah K., Reddy A.V.R., Lee S.M., 2012.** Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydrate Polymers*. 88, p 1077-1086.

**Rozaini C.A., Jain K., Oo C.W., Tan K.W., Tan L.S, Azraa A., Tong K.S., 2010.** Optimization of Nickel and Copper Ions Removal by Modified Mangrove Barks. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 1 (1), p 84-89.

**Salehi P., Asghari B., Mohammadi F., 2013.** Biosorption of Ni (II), Cu (II) and Pb (II) by *Punica granatum* from Aqueous Solutions. *J. Water Resource and Protection*. 2, p 701-705.

**Salem N.M., Awwad A.M., 2014.** Biosorption of Ni (II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, p 379-386.

**Sarin V., Pant K.K., 2006.** Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*. 97, p 15-20.

**Shadreck M., Mugadza T., 2013.** Chromium, an essential nutrient and pollutant: a review. *Afr. J. Pure Appl. Chem*. 7 (9), p 310-317.

**Shibi I.G., Anirudhan T.S., 2006.** Kinetic and equilibrium modeling of adsorption of cobalt (II) from aqueous solutions onto surface modified lignocellulosics (*Musa paradisiaca*) *Indian Journal of Chemical Technology*. 13, p 567-575.

**Shinde N.R., Bankar A.V., Kumar A.R., Zinjarde S.S., 2012.** Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions by biosorption onto two strains of *Yarrowia lipolytica*. *Journal of Environmental Management*. 102, p 115-124.

**Shroff K.A., Vaidya V.K., 2011.** Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of *Mucor hiemalis*. *Chemical Engineering Journal*. 171, p 1234-1245.

**Singh B., Baudhdh K., Bux F., 2015.** *Algae and Environmental Sustainability*. Editeur : New delhi : Springer India, 1st ed. 181p.



**Tandon R.K., Crisp P.T., Ellis J., 1984.** Effect of pH on chromium (VI) species in solution. *Talanta*. 31 (3), p 227-228.

**Tawfik A.S., 2017.** Advanced nanomaterials for water engineering, treatment, and hydraulics. Editeur : Hershey, Pennsylvania IGI Global. 384 p.

**Thavamani S.S, Rajkumar R., 2013.** Removal of Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from aqueous solutions by adsorption on alumina. *Research Journal of Chemical Sciences*. 3 (8), p 44-48.

**Thilagavathy P., Santhi T., Manonmani S., 2014.** Biosorption of cobalt (II) by *Acacia nilotica* from single and multicomponent systems of aqueous solution: Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Global Journal of Biology, Agriculture & Health Sciences*. 3 (3), p 194-202.

**Tounsadi H., Khalidi A., Abdennouri M., Barka N., 2015.** Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. 2 biomasses for the removal of Cd (II) and Co (II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3 (2), p 822-830.

**Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M., Hemmati A., Khosravi A., 2013.** Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44, p 295-302.

**Vafajoo L., Cheraghi R., Dabbagh R., McKay G., 2018.** Removal of Cobalt (II) ions from aqueous solutions utilizing the pre-treated 2-*Hypnea Valentiae* algae: Equilibrium, thermodynamic, and dynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 331, p 39-47.

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

**Vilvanathan S, Shanthakumar S., 2015.** Biosorption of Co (II) ions from aqueous solution using *Chrysanthemum indicum*: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*. 96, p 98-110.

**Vinodhini V., Das N., 2009.** Biowaste materials as sorbents to remove chromium (VI) from aqueous environment- a comparative study. *ARPJ Journal of Agricultural and Biological Science*. Asian Research Publishing Network (ARPJ). 4 (6), p 19-23.

**Yu H., Pang J., Ai T., Liu L., 2016.** Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 62, p 21-30.

**Zafar M.N., Aslam I., Nadeem R., Munir S., Rana U.A., Khan S.U., 2015.** Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni (II). *Journal of the Taiwan, Institute of Chemical Engineers*. 46, p 82-88.

**Zhang X., Wang X., 2015.** Adsorption and Desorption of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by a Lignocellulose/Montmorillonite Nanocomposite. *Water and Modification of Lignocellulose*. Academic Editor: Krishnendu Acharya, University of Calcutta, INDIA *Water and Modification of Lignocellulose*. PLoS ONE 10 (2): e0117077. p 1-21.

***CHAPITRE V :***  
***RESULTATS COMPARATIFS***  
***ET MECANISMES***

### V.1. Récapitulatifs des résultats obtenus sur l'adsorption des métaux étudiés

La comparaison des capacités ou efficacités d'adsorption de matériaux adsorbants pour éliminer des métaux ou autres en milieu aqueux, est très importante. Elle conditionne le choix de l'adsorbant pour sa rapidité, sa faisabilité, et le coût du procédé. Cependant, cette comparaison et le choix d'un adsorbant donné, est en rapport avec ses propres propriétés physico-chimiques et les différentes conditions opératoires utilisées dans les essais d'optimisation du procédé. Pour cette étude la comparaison est réalisée sur les résultats de capacité d'adsorption des N.D pour des conditions opératoires optimisées du Cr (VI), du Co (II) et du Ni (II). Des résultats comparatifs pour les mêmes éléments avec d'autres matériaux et des conditions opératoires différentes sont référencés dans le **Tableau V.1**. Ce tableau montre que pour le Cr (VI), les N.D sont efficaces en terme de capacité d'adsorption excepté pour le riz où il a trouvé 285,7 mg/g pour une surface spécifique plus grande (452 m<sup>2</sup>/g) et des conditions opératoires différentes (Singh et al., 2005). Exception faite aussi pour les N.D du Moyen orient où il a été obtenu des valeurs de capacité d'adsorption (96,02 mg/g) et de surface spécifique (78,89 m<sup>2</sup>/g) plus grandes mais pour des temps d'équilibre et doses de N.D plus importants de 72 h et 2 g/L respectivement (Albadarin et al., 2013). Pour le Co (II), il est observé que les N.D ont une capacité d'adsorption à pH libre, sensiblement supérieure aux autres matériaux testés dans la littérature. A pH 8, l'écart de capacité d'adsorption des N.D, s'élargit par rapport aux autres matériaux ; la valeur est proche de 48 mg/g. Quant à l'élément Ni (II), il donne une capacité d'adsorption sur les N.D bien meilleure que les autres adsorbants. Néanmoins il est concurrencé par les graines de Litchi chinois où la valeur de capacité est ~ 67 mg/g comparativement au N.D ~ 53 mg/g. D'autre part, pour le même matériau et les mêmes conditions opératoires, il est constaté des différences de capacité d'adsorption entre les éléments étudiés. Sur la base des résultats de capacité d'adsorption et du pH initial de la solution aqueuse, (concentration des métaux à 100 mg/L, température = 20 °C, temps de contact = 60 min sont gardés constants), il peut être établi un classement d'efficacité d'adsorption. Pour un pH libre, le classement est le suivant : Ni (II) > Co (II) > Cr (VI). Pour un pH initial de 2, le classement change au profit du Cr (VI) ; selon : Cr (VI) > Ni (II) > Co (II). De nombreux facteurs pourraient être responsables de cette différence dans l'adsorption des métaux, comme la spéciation, la taille d'adsorbat (rayon ionique), la charge de surface et les groupes fonctionnels de l'adsorbant (Sari et al., 2007, Bakatula et al., 2014).

## CHAPITRE V : RESULTATS COMPARATIFS ET MECANISMES

**Tableau V.1 :** Comparaison de l'adsorption des métaux étudiés sur matériaux ligno-cellulosiques.

Métaux	Biosorbants	q <sub>max</sub> (mg/g)	Conditions Opératoires	Isotherme adaptée	Cinétique	Thermodynamique	Références
<b>Chrome (VI)</b>	Coque verte d'amande	2,04	pH=6 ; T ambiante; [Cr (VI)]=10 mg/L	Langmuir	-	-	Sahranavard et al. (2011)
	coquille de châtaigne	9,47	pH = 5; T = 25 °C; t = 4 h ; D = 20 g/L	Langmuir	-	-	Ertas, et Ozturk (2013)
	Poudre de la peau de pomme	7,87	pH=3; T= 283K; t = 50 min ; D = 8 g/L	Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Endothermique	Krishna et Sree (2013)
	Riz	285,71	pH = 2; T = 20 °C ; [Cr (VI)] = 200 mg/L	Langmuir et Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Endothermique	Singh et al. (2005)
	Noyaux de dattes	96,02	pH = 2 ; T = 20 °C ; D = 2 g/L ; t = 72 h ; [Cr (VI)] =100 mg/L	Sips	-	Spontané, Endothermique	Albadarin et al. (2013)
	Noyaux de dattes	<b>18,20</b> à pH libre <b>65,90</b> à pH= 2	pH = 5,4 ; T= 20 °C ; t= 60 min ; D =1g/L ; [Cr (VI)] =100 mg/L	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Endothermique	<b>Cette étude</b>

**CHAPITRE V : RESULTATS COMPARATIFS ET MECANISMES**

**Tableau V.1 : (suite)**

Métaux	Biosorbants	Q <sub>max</sub> (mg/g)	Conditions Opératoires	Isotherme adaptée	Cinétique	Thermodynamique	Références
<b>Cobalt (II)</b>	poudre des feuilles de Ficus Benghalensis	5,65	pH = 5; T = 30 °C ; t = 120 min ; D = 25 g/L ; [Co (II)] = 20 mg/L	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Endothermique	<a href="#">Hymavathi et Prabhakar (2017)</a>
	fleur d'indicum de chrysanthemum	14,84	pH = 5 ; t = 60 min ; D = 4 g/L ; T = 303 K ;	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Endothermique	<a href="#">Vilvanathan et Shanthakumar (2015)</a>
	Glebionis coronaria L.	24,52	pH (6,5 - 7,5) ; t = 60 min ; D= 2 g/L ; T = 25°C ; [Co (II)] = 100 mg/L	Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	-	<a href="#">Tounsadi et al. (2015)</a>
	Diploxaxis harra	33,02					
	Mousse de tourbe non traitée	30,03	pH = 6 ; D =5 g/L ; [Co (II)] = 240 mg/L	Langmuir	-	Spontané	<a href="#">Caramalău et al. (2009)</a>
	Acacia nilotica	35,46	pH = 5 ; D = 0,2 g/L ; t =110 min [Co (II)] = 50 mg/L ;	Freundlich	Pseudo- deuxième ordre	Exothermique	<a href="#">Thilagavathy et al. (2014)</a>
	Coque verte d'amande	45,50	-	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	-	<a href="#">Ahmadpour et al. (2009)</a>

**CHAPITRE V : RESULTATS COMPARATIFS ET MECANISMES**

**Tableau V.1 : (suite)**

Métaux	Biosorbants	Q <sub>max</sub> (mg/g)	Conditions Opératoires	Isotherme adaptée	Cinétique	Thermodynamique	Références
<b>Cobalt (II)</b>	Noyaux de dattes	<b>33,32</b> à pH libre (5,1) <b>47,91</b> à pH= 8	pH = 8 ; T= 20 °C ; t= 60 min ; D =1g/L ; [Co (II)] =100 mg/L	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Exothermique	<b>Cette étude</b>
<b>Nickel (II)</b>	Déchets de thé	18,42	pH = 4 ; T= 60°C	Langmuir	-	Spontané, Endothermique	<a href="#">Malkoc et Nuhoglu (2005)</a>
	L'écorce de moringa oleifera	30,38	pH = 6 ; T= 323 K ;	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Endothermique	<a href="#">Reddy et al. (2011)</a>
	Paille de riz	35,08	pH = 5	Langmuir et Freundlich	-	spontané, Exothermique	<a href="#">El-Sayed et al., (2010)</a>
	Corne de vache	35,71	pH= 6 ; [Ni (II)] =10 mg/L ; t= 60 min ; D = 16,66 g/L	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Non Spontané, Endothermique	<a href="#">Jimoh et al. (2014)</a>
	Graines de Litchi chinois	66,62	pH = 7,5 ; D =1g/L ; T= 25 °C ; [Ni (II)] = 750 mg/L ; t= 120 h	Langmuir	Pseudo- deuxième ordre	Non spontané, Endothermique	<a href="#">Flores-Garnica et al. (2013)</a>
	Noyaux de dattes	<b>38,16</b> à pH libre <b>52,83</b> à pH= 8	pH = 8 ; T= 20 °C ; t= 60 min ; D =1g/L ; [Ni (II)] =100 mg/L	Langmuir et Temkin	Pseudo- deuxième ordre	Spontané, Endothermique	<b>Cette étude</b>

### V.2. Mécanismes

Les mécanismes associés à la biosorption des métaux lourds par des biomatériaux, ne sont pas toujours discutés et élucidés et pas attribués à un seul mécanisme (Araújo et al., 2013). La proposition de mécanismes d'adsorption est complexe ; ils peuvent être attribués aux phénomènes d'attraction électrostatique, la complexation, ou l'échange d'ions (Bakatula et al., 2014). Cependant, il est tout à fait possible que ces mécanismes coexistent dans un même procédé d'adsorption en présence de métal en milieu aqueux (Araújo et al., 2013). Certaines informations sur la caractérisation chimique de surface du biosorbant, par exemple la présence et l'altération de groupes fonctionnels, peuvent être utilisées comme preuve dans la proposition d'un mécanisme de biosorption (Alomá et al 2012). Par exemple, ces groupes fonctionnels peuvent être déprotonés à une valeur de pH supérieure à leurs constantes de dissociation acides (équations V.I et V.II) et interagissent donc avec les ions métalliques (Kang et al., 2011). Dans cette partie, il est proposé le ou les mécanismes intervenant dans l'adsorption de chacun des éléments étudiés.



#### V.2.1. Le Chrome (VI)

Considérant l'ensemble des mécanismes pouvant intervenir dans l'adsorption des métaux, deux mécanismes peuvent être proposés pour le Cr(VI) : réduction du Cr (VI) en Cr (III) ainsi que l'action des fonctions de surface du N.D dans l'adsorption (Miretzky et Cirelli, 2010).

\*Pour la réduction du Cr(VI), le mécanisme peut se faire de deux manières directe et indirecte. La réduction du Cr (VI) en Cr (III) se produit après l'adsorption du Cr (VI) sur la majorité des matériaux y compris une biomasse bactérienne ; dans des conditions acides en raison du potentiel redox élevé (supérieure à + 1,3V à l'état standard). La réduction directe s'effectue en phase aqueuse par contact avec les groupes donneurs d'électrons du biomatériau ayant des valeurs de potentiel de réduction plus faibles que celle du Cr (VI). Les ions Cr (III) restent dans la solution aqueuse ou forment des complexes avec les groupes de liaison-Cr présents dans le biomatériau. Pour le mécanisme par la voie indirecte, il se produit en 3 étapes.

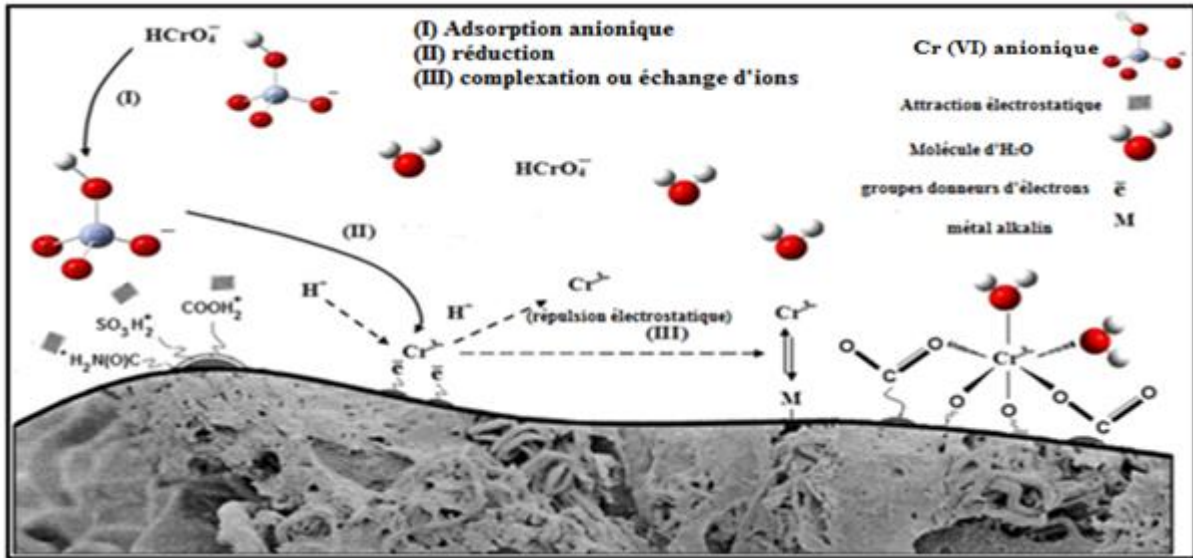
- La première étape : c'est la liaison du Cr (VI) anionique aux groupes chargés positivement dans la surface des biomatériaux tels que les groupes carboxyle.
- la seconde étape : la réduction du Cr (VI) en Cr (III) par des groupes donneurs d'électrons adjacents.
- La troisième étape : la libération du Cr (III) chargé positivement en phase aqueuse en raison de la répulsion de celui-ci avec les groupes chargés positivement dans la surface du biomatériau, ou complexation de Cr (III) avec des groupes adjacents. Les groupes carboxyle participeraient à la première étape de réduction indirecte.

\* Mécanisme en rapport avec les fonctions de surface du N.D.

Le pH de la solution aqueuse est un paramètre clé dans ce rapport fonction de surface du N.D / Cr (VI). Il influence la spéciation du Cr et la dissociation des groupes fonctionnels actifs (-OH, -COOH). Par conséquent, l'adsorption du Cr est associée de manière critique au pH de la solution. A pH bas, les groupes fonctionnels à la surface du matériau lignocellulosique sont protonés et limitent l'approche des espèces cationiques à la suite de forces répulsives. Lorsque le pH augmente, le degré de protonation diminue et les groupes fonctionnels deviennent négativement chargés ( $\text{pH} > \text{pKa}$ ). Le Cr (VI) en phase aqueuse, existe sous forme de cinq espèces principales:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{HCrO}_4^-$ ;  $\text{CrO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dont la distribution dépend du pH et de la concentration totale en Cr. Aux valeurs de pH de la solution comprises entre 2 et 6, les ions Cr (VI) sont probablement en solution sous forme d'espèces  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . A pH inférieur ( $\text{pH} < 2$ ) les espèces principales sont  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ . Ces espèces anioniques peuvent être adsorbées sur les sites actifs protonés du biosorbant.

Il n'y a pas d'adsorption significative de Cr (VI) à des pH supérieurs à 6 en raison de la compétition des anions  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  pour les sites d'adsorption. De nombreuses études ont rapporté que le Cr (VI) a été éliminé des solutions aqueuses par des biomatériaux par un processus d'adsorption entre les sites d'adsorption chargés positifs dans l'adsorbant et les espèces de Cr (VI) anioniques (Lalvani et al., 2000 ; Celik et al., 2004 ; Agarwal et al., 2006). Comme il a été noté auparavant, les mécanismes peuvent être multiples et coexister en solution ; la **Figure V.1** représente une proposition de mécanisme de l'adsorption du Cr (VI) sur un biomatériau indiquant cette complexité. De cette proposition, nous en avons discuté, la réduction et les fonctions de surface comme étant les acteurs principaux de l'adsorption du Cr (VI) sur les N.D. Cependant la précipitation et la complexation, etc. peuvent coexister.

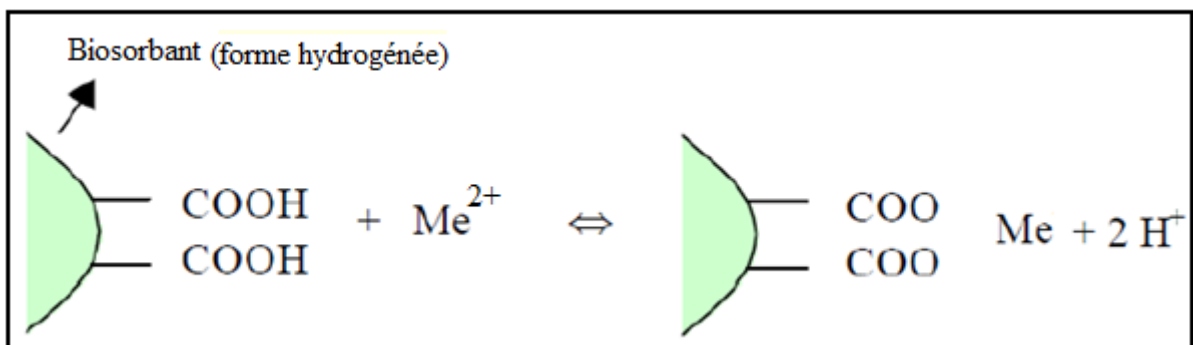




**Figure V.1** : Mécanismes possibles pour l'élimination du Cr (VI) par un biomatériau (Albadarin et al., 2013).

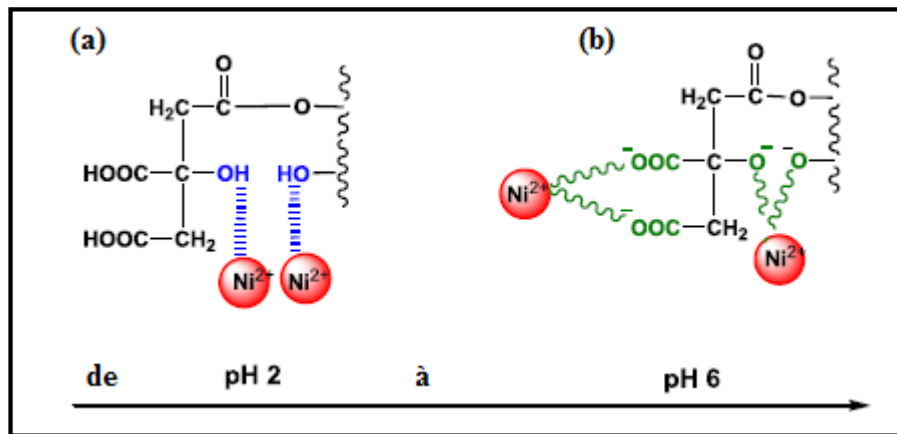
### V.2.2. Le Nickel (II) et le Cobalt (II)

Globalement, l'adsorption d'un métal divalent sur la surface d'un solide peut être suivie par échange d'ions, mettant en jeu une paire d'électrons et par polarisation des ponts d'hydrogène. Du fait de la nature du matériau (ligno-cellulosique), on peut supposer que la lignine ou d'autres composés phénoliques sont les composés échangeurs d'ions actifs et que les sites actifs sont les groupes phénoliques de ces composés. Yu et al., (2000), ont approuvé ce mécanisme. Sur la base de la structure de ces composés phénoliques, un mécanisme possible d'échange d'ions pourrait être envisagé. Un métal divalent ( $Me^{2+}$ ) s'attache à deux groupes hydroxyles adjacents et deux groupes oxydes qui pourraient donner deux paires d'électrons aux ions métalliques, formant quatre composés de coordination et libérant deux ions hydrogène en solution. La **Figure V.2** fournit une représentation schématique d'un tel mécanisme d'échange d'ions pour un biosorbant.



**Figure V.2** : Représentation d'un mécanisme d'échange d'ions (Araújo et al., 2013).

Les interactions entre le biomatériau et le métal divalent dépendent du pH de la solution. Selon [Kyzas et al., \(2015\)](#), dans des conditions acides fortes, l'interaction la plus probable est la liaison faible entre les groupes hydroxyles du biomatériau et les ions métalliques (**Figure V.3 (a)**). En augmentant le pH de la solution (de 2 à 6), les groupes fonctionnels du biomatériau (-COOH, -OH) sont déprotonés et donc l'interaction la plus fondamentale est la forte attraction électrostatique entre cations métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$ ) et les groupes déprotonés (**Figure V.3 (b)**). Cette représentation de la **Figure V.3**, pour le cas du  $\text{Ni}^{2+}$  serait valable pour le  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figure V.3** : Représentation des interactions possibles entre un biomatériau et le nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ([Kyzas et al., 2015](#)).

**Agarwal G.S., Bhuptawat H.K., Chaudhari S., 2006.** Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresour. Technol.* 97, p 949-956.

**Ahmadpour A., Tahmasbic M., Bastamic T.R., Besharati J.A., 2009.** Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Journal of Hazardous Materials.* 166, p 925-930.

**Albadarin A.B., Mangwandi C., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N.M., Khraisheh M., 2013.** Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *Journal of Environmental Management.* 114, p 190-201.

**Alomá I., Martín-Lara M.A., Rodríguez I.L., Blázquez G., Calero M., 2012.** Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 43, p 275-281.

**Araújo C.S.T., Carvalho D.C., Rezende H.C., Almeida I.L.S., Coelho L.M., Coelho N.M.M., Marques T.L., Alves V.N., 2013.** Chapter 10, *Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using Moringa oleifera Seeds as Biosorbent.* licensee InTech. *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches,* p 227-255.

**Bakatula E.N., Cukrowska E.M., Weiersbye I.M., Mihaly-Cozmuta L., Peter A., Tutu H., 2014.** Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium* sp.). *Journal of Geochemical Exploration.* 144, p 492-503.

**Caramalău C., Bulgariu L., Macoveanu M., 2009.** Cobalt (II) Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Modified Peat Moss *Chem. Bull. "politehnica" Univ. (Timisoara), Romania.* 54 (68) 1, p 13-17.

**Celik A., Dost K., Sezer H., 2004.** An investigation of Chromium (VI) ion removal from wastewaters by adsorption on residual lignin. *Fresenius Environ. Bull.* 13, p 124-127.

**El-Sayed G.O., Dessouki H.A., Ibrahim S.S., 2010.** Biosorption of Ni (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions onto rice straw. *Chemical Sciences Journal.* 2010, CSJ-9, p 1-11.

**Ertaş R., Öztürk N., 2013.** Removal of Cr (VI) from aqueous solution onto chestnut shell: application of full factorial design and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment.* 51 (13-15), p 2909-2914.

**Flores-Garnica J.G., Morales-Barrera L., Pineda-Camacho G., Cristiani-Urbina E., 2013.** Biosorption of Ni (II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. *Bioresource Technology.* 136, p 635-643.

**Hymavathi D., Prabhakar Dr.G., 2017.** Studies on the Removal of Cobalt (II) from Aqueous solutions by Adsorption with *Ficus benghalensis* Leaf powder through Response Surface Methodology. *Chemical Engineering Communications.* 204 (12), 1401-1411.

**Jimoh O.T., Mercy T.B., Musa M., Idowu O.F., 2014.** Development of Low Cost Adsorbent from Cow Horn for the Biosorption of Mn (II), Ni (II) and Cd (II) Ion from Aqueous Solution. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology.* 7 (1), p 9-17.

**Kang O.L., Nazaruddin R., Mamot S., Musa A., Suhaimi Md.Y., Arbakariya A., 2011.** Copper (II) and Nickel (II) Sorption onto Seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) Waste Biomass: Equilibrium and Mechanism Studies. *Middle-East Journal of Scientific Research*. 9 (1), p 84-89.

**Kyzas G.Z., Terzopoulou Z., Nikolaidis V., Alexopoulou E., Bikiaris D.N., 2015.** Low-cost hemp biomaterials for nickel ions removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 209, p 209-218.

**Lalvani S.B., Hubner A., Witowski T.S., 2000.** Chromium adsorption by lignin. *Energy Source*. 22, p 45-56.

**Malkoc E., Nuhoglu Y., 2005.** Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*. B127, p 120-128.

**Miretzky P., Cirelli A.F., 2010.** Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review *Journal of Hazardous Materials* 180, p 1-19.

**Reddy D.H.K., Ramana D.K.V., Seshaiyah K., Reddy A.V.R., 2011.** Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*. 268, p 150-157.

**Sahranavard M., Ahmadpour A., Doosti M.R., 2011.** Biosorption of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions using Almond Green Hull as a Low-Cost Biosorbent. *European Journal of Scientific Research*. 58 (3), p 392-400.

**Sarı A., Tuzen M., Uluözlü Ö.D , Soylak M., 2007.** Biosorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. *Biochemical Engineering Journal*. 37, p 151-158.

**Singh K.K., Rastogi R., Hasan S.H., 2005.** Removal of Cr (VI) from wastewater using rice bran. *Journal of Colloid and Interface Science*. 290, p 61-68.

**Thilagavathy P., Santhi T., Manonmani S., 2014.** Biosorption of cobalt (II) by *Acacia nilotica* from single and multicomponent systems of aqueous solution: Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Global Journal of Biology, Agriculture & Health Sciences*. 3 (3), p 194-202.

**Tounsadi H., Khalidi A., Abdennouri M., Barka N., 2015.** Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. 2 biomasses for the removal of Cd (II) and Co (II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3 (2), p 822-830.

**Vilvanathan S., Shanthakumar S., 2015.** Biosorption of Co (II) ions from aqueous solution using *Chrysanthemum indicum*: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*. 96, p 98-110.

**Yu Y., He B., Gu H., 2000.** Adsorption of bilirubin by amine-containing crosslinked chitosan resins. *Artificial Cells Blood Substitutes & Biotechnology*. 28, p 307-320.

## ***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

---

Ce présent travail a montré que les noyaux de dattes (N.D), déchet naturel local pourrait être valorisé potentiellement comme adsorbant peu coûteux et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds (Cr (VI), Co (II) et Ni (II)), pouvait remplacer ainsi les matériaux classiques existants. Les résultats de caractérisation physico-chimique des N.D : la teneur de la cellulose et de la lignine, MEB, BET, DRX, les fonctions de surface et l'IR etc. ont montré que les N.D sont de type lignocellulosique de structure poreuse irrégulière avec une surface spécifique BET faible ( $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ). L'analyse DRX a montré que les N.D sont de constitution amorphe. Le caractère acide du matériau : plus de sites acides que basiques analysé par la méthode de Boehm, est confirmé par le spectre IR. Ces résultats de caractérisation structurale et texturale, valident la possibilité d'application de ce matériau comme adsorbant. L'aptitude de ce matériau à adsorber des substances polluantes de l'eau a été appliquée pour la réduction de quelques métaux lourds à savoir le Cr (VI), le Co (II) et le Ni (II). L'étude d'adsorption a été réalisée en mode batch, pour des solutions synthétiques en métaux lourds. L'optimisation de cette technique de traitement a nécessité l'étude de l'influence d'un certains nombre de paramètres importants dans les phénomènes d'adsorption à savoir : la dose d'adsorbant, la concentration initiale en métal, le temps de contact, le pH etc. Les résultats d'adsorption du Cr (VI), du Co (II) et du Ni (II) obtenus, montrent que pour toutes les concentrations testées (5 à 100 mg/L) à température ambiante (20 °C), l'optimum d'adsorption est obtenu en 1 heure de temps de contact adsorbant/adsorbat pour une dose de N.D de 1 g/L. Les résultats montrent aussi que l'adsorption est étroitement liée à la valeur du pH initial du milieu réactionnel et que la valeur du pH<sub>pcz</sub> (pH = 5) influait sur l'efficacité de l'adsorption que l'on soit en milieu acide ou basique de l'eau à traiter. Pour le Cr (VI), il a été constaté qu'en milieu acide, il est observé une capacité d'adsorption maximale (65,90 mg/g à pH= 2). Un pH basique réduit considérablement cette capacité. Au contraire, pour le Co (II) et le Ni (II) un pH basique favorisait l'adsorption de ces métaux sur les N.D. Les capacités d'adsorption maximale obtenues à pH= 8 pour le Co (II) et le Ni (II) sont de 47,91 mg/g et 52,83 mg/g respectivement. L'étude du paramètre température a montré un effet positif sur l'adsorption du Cr (VI) et du Ni (II), mais non significatif sur le Co (II).

Les résultats globaux de la force ionique en présence des sels (NaCl et CaCl<sub>2</sub>), montrent que pour la concentration en métal de 100 ppm, NaCl possède un effet d'adsorption négligeable comparé au CaCl<sub>2</sub> pour le cas du Co (II). Les deux électrolytes n'ont pas d'effet significatif sur l'adsorption du Ni (II) mais réduisent la capacité d'adsorption pour le cas du Cr (VI). Les expériences d'adsorption/désorption et d'usure de l'adsorbant (N.D) ont nécessité l'emploi de différents éluents. Les résultats ont montré que le meilleur éluent pour le Cr (VI) est le NaOH

## CONCLUSION GENERALE

---

alors que pour le Co (II) et le Ni (II) c'est HCl. Les tests d'usure avec ces éluents ont montré qu'il est possible d'utiliser les N.D sur 5 cycles d'adsorption/désorption. Les résultats d'adsorption obtenus sont modélisés en adsorption, en cinétique et thermodynamiquement. En adsorption, la modélisation des résultats expérimentaux du Cr (VI) et du Co (II) indique que le meilleur modèle pouvant être adapté est celui de Langmuir. Pour le Ni (II) les résultats expérimentaux sont validés plutôt par les deux modèles de Langmuir et de Temkin. Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que l'adsorption des trois métaux considérés sur les N.D est spontanée, endothermique pour le Cr (VI) et le Ni (II), et exothermique pour le Co (II). L'étude cinétique montre que le modèle pseudo-second ordre est le modèle le plus approprié pour les essais d'adsorption des trois métaux étudiés. La comparaison de l'efficacité d'adsorption du Cr (VI), du Co (II) et du Ni (II) sur N.D par rapport à d'autres adsorbants, a montré que les N.D sont efficaces en terme de capacité d'adsorption. Par ailleurs, des mécanismes d'adsorption sont proposés pour chacun des métaux étudiés ; il ressort que le pH du milieu réactionnel ainsi que les fonctions ou sites de surface des N.D sont des paramètres décisifs dans la discussion des mécanismes. En perspective, il serait intéressant de compléter cette étude par des essais de compétition de ces métaux et extrapoler l'étude à un milieu réel afin de mieux apprécier l'efficacité du procédé à adsorber les polluants métallique et à en faire de ce matériau un adsorbant naturel à faible coût. Aussi, plus de caractérisation de l'adsorbant après certains essais d'adsorption, notamment le pH serait souhaitable aussi.

# ***RESUMES***



## Résumé

L'objectif de cette étude est d'appliquer un déchet naturel agricole, en l'occurrence les noyaux de dattes, comme biosorbant pour éliminer les métaux lourds (Cr (VI), Co (II) et Ni (II)) d'une solution aqueuse. La caractérisation structurale et texturale (FTIR, SEM, XRD et BET) de ce biomatériau locale utilisé brut a montré la possibilité de l'utiliser en adsorption. Pour l'ensemble des métaux étudiés, et dans des conditions optimisées (concentration initiale 100 mg/L, temps de contact 60 min, concentration des N.D 1 g/L, pH = 2 pour le Cr (VI) et pH = 8 (pour Co (II) et Ni (II)), les résultats d'adsorption obtenus sont satisfaisants. En effet, les capacités d'adsorption du Cr (VI), Co (II) et Ni (II) sont d'environ 70 mg/g, 48 mg/g et 53 mg/g respectivement. Les résultats expérimentaux du Cr (VI) et du Co (II) sont bien adaptés au modèle de Langmuir alors que pour le Ni (II) : Langmuir et Temkin. Pour tous les métaux étudiés, l'étude cinétique a suivi le modèle du pseudo-deuxième ordre. L'ajustement des modèles d'adsorption et cinétique a été confirmé par le test du Chi<sup>2</sup> ( $\chi^2$ ) et le coefficient de corrélation R<sup>2</sup>. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que le processus d'adsorption est spontané pour tous les métaux, endothermique pour le Cr (VI) et le Ni (II), et exothermique pour le Co (II). Les essais de régénération chimique des N.D ont observé que les meilleurs éluents sont NaOH pour le Cr (VI) et HCl pour le Co (II) et le Ni (II). Le test d'usure du matériau, a montré qu'il est possible de l'utiliser en cinq cycles sans remplacement. Sur la base de ces résultats, les N.D pourraient être utilisés comme biosorbant écologique et économique pour l'élimination du Cr (VI), du Co (II) et du Ni (II) d'une solution aqueuse.

**Mots clés:** Adsorption, Noyaux de dattes, Métaux lourds, Traitement.

## **Abstract**

The objective of this study is to apply a natural agricultural waste, in this case the date stones, as a biosorbent to remove heavy metals (Cr (VI), Co (II) and Ni (II)) from an aqueous solution. The structural and textural characterization (FTIR, SEM, XRD and BET) of this local biomaterial used raw has shown the possibility to use it in adsorption. For all the metals studied, and under optimized conditions (initial concentration 100 mg/L, contact time 60 min, concentration of D.S 1 g/L, pH = 2 for Cr (VI) and pH = 8 (for Co (II) and Ni (II)) the adsorption results obtained are satisfactory. Indeed, the adsorption capacities of Cr (VI), Co (II) and Ni (II) are approximately 70 mg/g, 48 mg/g and 53 mg/g respectively. The experimental results of Cr (VI) and Co (II) are well adapted to the Langmuir model whereas for Ni (II): Langmuir and Temkin. For all the metals studied, the kinetic study followed the pseudo second-order model. The fit the models of adsorption and kinetics was confirmed by the Chi-square ( $\chi^2$ ) and the correlation coefficient  $R^2$ . The thermodynamic parameters indicated that the adsorption process is spontaneous for all metals, endothermic for Cr (VI) and Ni (II), and exothermic for Co (II). Chemical regeneration tests of D.S observed that the best eluents are NaOH for Cr (VI) and HCl for Co (II) and Ni (II). The wear of biomaterial test showed that it can be used in five cycles without replacement. Based on these results, D.S could be used as an ecological and economical biosorbent for removing of Cr (VI), Co (II) and Ni (II) from an aqueous solution.

**Key words:** Adsorption, Date stones, Heavy metals, Treatment.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو استخدام نفايات زراعية طبيعية ، في هذه الحالة ، نوى التمر ، كمادة ادمصاص بيولوجية لإزالة المعادن الثقيلة (Cr (VI) ، Co (II) و Ni (II) ) لمحلول مائي. أظهر التمييز البنيوي والسطحي (FTIR، SEM ، BET و XRD) لهذه المادة الحيوية المحلية الخام إمكانية استخدامه في الامتزاز . بالنسبة لجميع المعادن المدروسة ، وفي ظل الظروف المثلى (التركيز الأولي 100 مغ/ل ، الوقت 60 دقيقة ، تركيز نوى التمر 1 غ/ل ،  $pH = 2$  ل Cr (VI) و  $pH = 8$  ل Co (II) و Ni (II))، نتائج الامتزاز التي تم الحصول عليها مرضية. وبالفعل ، تبلغ قدرة ادمصاص Cr (VI) ، Co (II) و Ni (II) حوالي 70 مغ/غ ، 48 مغ/غ و 53 مغ/غ على التوالي. تتوافق النتائج التجريبية ل Cr (VI) و Co (II) بشكل جيد مع نموذج Langmuir بينما بالنسبة ل Ni (II) Langmuir و Temkin. بالنسبة لجميع المعادن المدروسة ، اتبعت الدراسة الحركية النموذج pseudo-deuxième ordre. تم تأكيد ملائمة نماذج الادمصاص والحركية بواسطة اختبار  $\chi^2$  ( $\chi^2$ ) ومعامل الارتباط  $R^2$ . تشير المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الامتصاص تكون أنية لجميع المعادن ، ماصة للحرارة ل Cr (VI) و Ni (II) و طاردة للحرارة ل Co (II) . أظهر اختبار تجديد المواد الكيميائية لنوى التمر أن أفضل مخفف هو NaOH ل Cr (VI) و HCl ل Co (II) و Ni (II). وأظهر اختبار تآكل المواد أنه يمكن استخدامه في خمس دورات دون استبدال. على أساس هذه النتائج، يمكن استخدام نوى التمر كمادة ادمصاص بيولوجية بيئية واقتصادية لإزالة Cr (VI) ، Co (II) و Ni (II) من محلول مائي.

**الكلمات المفتاحية :** الادمصاص ، نوى التمر، المعادن الثقيلة ، معالجة.