

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Moulay Tahar –SAIDA-

Faculté des sciences et de la technologie

Département de chimie



Memoire de fin d'études

pour l'obtention du diplôme de licence en chimie

Option : chimie minérale

Thème :

valorisation des feuilles d'olives pour l'élimination des ions Zn

Présenté par :

Oukkas Souad

Becharef Hassnaa

Soutenue le 30/06/2013 devant le jury composé de :

M^f B . Medjahed Président M A A à l'UV de Saida

M^r B. Guezzen Examineur M A A à l'UV de Saida

M^f M . Adjdir Examineur M C B à l'UV de Saida

M^f K. Alali Rapporteur M A A à l'UV de Saida

2012/2013

DEDECASSE

*Je dédie ce modeste travail avec
Toute mon affection aux êtres qui me
Sont très chers au monde mes parents :*

*A mon grand mère et grand beau père
« abd alkadare »*

*A ma mère et ma belle mère
A ma père et ma beau père
« Awnallah »*

*A mon chers sœurs et à me frère:
Mohamed et Assia , Sarah hanouda,
Bahia , Maka Halla et Doua a à toute la
Famille becharef.*

*A mes amies :khaira, Mokhtria, Soso,
Amina, Imane, Ikrame, et surtout
Omar ,kadache,Nourdine*

*E t toute la promo chimie physique,
physique*

Hassnaa

Remerciement

Avant tout je tiens à remercier « **Allah** », qui nous a incités à acquérir le savoir et qui m'a aidé à terminer mon travail.

Je tiens dans un premier temps à remercier Monsieur
ALLALI ABED ALKADER

Chafe département de chimie, Université Dr Moulay Tahar de Saida, mon encadreur à qui je souhaite présenter l'expression de ma profonde gratitude pour M'avoir encadré. Je le remercie infiniment pour sa présence, son aide et sa patience. Je ne saurai trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

Mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail, le président de jury **Mr B .Medjahed** membres de jury **Mr Mehdi et Mr Guezzen. B.**

Mon vif remerciement également aux enseignants du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université **Dr Moulay Tahar** de Saida, J'adresse également un grand merci aux trois personnes qui ont contribué efficacement à notre formation

« **Mr Kadache Abed Alkadar ,Mr Boucif Nouredine ,Mr Djebbari Belkacem** » et

Merci à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont donné un coup de main....

Dédicace

*Je tiens à dédier ce mémoire:
A ma très chère Mère «KAID KHIRA »et à
mon cher Père «BLAID » en
Témoignage et en gratitude de leur
dévouement, de leur soutien permanent
durant toutes mes
Années d'études, leur sacrifice illimité, leur
réconfort moral, eux qui ont consenti tant
d'effort
Pour mon éducation, mon instruction et pour
me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour
Ce qui ne peut être dit, mes affections sans
limite.*

*A mon seul petit sœur HOUDA
A mes frère, ABD ALHAK et KALIFA
A tout mes camarades de cette licence
A mes meilleurs amis KHADIDJA et TORKIA
et HASSNAA et AMARIA et
KHAIRA et MOKTARIA et MALIKA
Et toute promo de physique et chimie*

Oukkas souad



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Les feuilles d'olives	
I.1 Généralités sur l'olivier	2
I.1.1 Historique	2
I.1.2 Morphologie et description botanique de l'olivier.....	2
I.1.3 Répartition géographiques de l'oléiculture dans le monde	3
I.1.4 variétés en Algérien	4
I.1.4.1 Variétés de Kabylie	4
I.1.4.2 Variétés de l'est (Constantine, Annaba, Cuelma).....	4
I.1.4.3 Variétés d'ouest	5
I.2 les feuille d'olives.....	5
I.2.1 Descriptions des feuilles d'olives.....	5
I.2.2 La composition chimique des feuilles d'oliviers.....	6
I.2.3 les compositions bioactifs	7
I.2.4 Quelque Utilisation des feuilles d'olivier.....	7
Chapitre II : Le zinc	
Introduction.....	8
II.1 LE ZINC.....	8
II.1.1 Définition.....	8
II.1.2 Etat naturel et préparation.....	8
II.1.3 Propriétés de zinc.....	9
II.1.3.1 Propriétés physiques et chimique de zinc.....	9
II.1.3.2 Propriétés biologiques.....	12
II.1.4 Le zinc dans l'environnement.....	12
II.1.5 Le zinc dans la nutrition humaine – déficit en zinc et toxicité	13
II.1.6 Applications du zinc.....	14
Chapitre II : méthode pour éliminer des métaux lourd	
Introduction.....	15

III.1 Phénomène d'adsorption.....	16
III. 1. 1 Définition de l'adsorption	16
III.1.1.1 Adsorption physique.....	16
III.1.1. 2 Adsorption chimique.....	17
III.1 .2 Facteurs influençant l'adsorption	17
III.1. 3 Isothermes d'adsorption.....	17
III.1.4 Modélisation des isothermes	18
III.4.1 Modèle de Freundlich.....	18
III.4.2 Modèle de Langmuir.....	18
Chapitre IV : PARTIE EXPERIMENTAL	
Introduction	20
IV.1 Réactifs et matériels utilisés.....	21
IV.1.1 Réactifs.....	21
IV.1.2 Matériels.....	21
IV.2 Traitement de feuille d'olive.....	22
IV.2.1 Matériau végétale.....	22
IV.2.2 TRAITEMENT PHYSIQUE.....	22
IV.2.2.1 Lavage	22
IV.2.2.2 séchage	22
IV.2.2. 3 Broyage et tamisage	22
IV.2.2.4 Influence de l'adsorbant sur le pH du milieu.....	22
IV. 3 Procédure de dosage.....	23
IV.3.1 Principe Dosage par la méthode compléxométrique	23
IV.3.2 Préparation des solutions.....	23
IV.3.3 Courbe d'étalonnage.....	24
IV.4 Optimisation des paramètres d'adsorption.....	24
IV.4.1 Réalisation de l'adsorption.....	24
IV.4.1.1 Etude Cinétique de l'adsorption.....	24
IV.4.1.2 Effet de la masse d`adsorbant sur l'adsorption.....	25

IV.4.1.3 Effet de la Température sur l'adsorption.....	25
IV.4.1.4 Effet de la variation du pH du milieu sur l'adsorption.....	25
IV.4.1.5 Effet L'ajout de NaCl	25
IV.4.1.6 isotherme d'adsorption.....	25

Chapitre V : Résultat et interprétation

V. Résultats et interprétation.....	26
V.1 Traitement physique des feuilles d'olives.....	26
V.1.1 Séchage.....	26
V.1.2 Broyage et Tamisage.....	27
V.1.3. Influence de l'adsorbant sur le pH du milieu	27
V.2 Courbe d'étalonnag.....	28
V.3 Optimisation des paramètres d'adsorption.....	28
V.3.1 Etude cinétique de l'adsorption.....	28
V.3.2 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption.....	29
V.3.3 Effet de la Température sur l'adsorption.....	30
V.3.4 Effet de la variation du pH du milieu sur l'adsorption.....	30
V.3.5 Effet de l'ajout d'un sel (Na Cl).....	31
V.3.6 Etude de l'isotherme d'adsorption.....	32
V.3.6. 1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	33
CONCLUSION GENERAL.....	40
PERSPECTIVES.....	41

Liste des Tableaux

Partie théorique

Tableau I. 1 .Répartition botanique de l'espace olea europea.....	3
Tableau I.2 .composition chimique des feuilles d'oliviers	6
Tableau II.1 .propriétés physiques_ chimiques du zinc	11
Tableau II.2 .Effets du zinc sur santé humain et l'environnement	14

RESULTAT ET INTERPRETATION

Tableau 1 résultat de tamisage	27
Tableau 2 Paramètre de l'isotherme de Freundlich et de Langmuir.....	34
Tableau 3 Résultats du séchage de l'adsorbant à T= 100°C pendant 24h.....	35
Tableau 4 Résultats du séchage de l'adsorbant à l'air libre dans le laboratoire	35
Tableau 5 Effet de l'adsorbant sur pH du milieu en fonction du temps à T=20 ± 2°C...36	
Tableau 6 Courbe d'étalonnage, PH =6.25, T =20 ± 2°C.....	36
Tableau 7 Etude cinétique d'adsorption a $pH_i = 6.2$, $T=20 \mp 2^\circ c$, concentration d'adsorbant 20g /let $C_{iZn^{++}} = 5.10^{-3} M$	36
Tableau 8 Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++} , $[Zn^{++}] = 5.10^{-3} M$, $pH = 6.25$, $T=20 \mp 2^\circ C$	36
Tableau 9 Effet de température sur le rendement et quantité d'adsorption des ions Zn^{++} $[Zn^{++}] = 5.10^{-3} M$, $pH = 6.25$	36
Tableau 10 Effet de la variation du pH initial sur le rendement et la quantité d'adsorption des ions Zn^{++} , $[Zn^{++}] = 5.10^{-3} M$, $T=20 \mp 2^\circ C$	37
Tableau 11 Effet de l'ajoute de NaCl sur le rendement et la quantité d'adsorption du Zn^{++} par le feuille d'olives, $pH_i = 6.25$, $T= 25 \mp 2^\circ C$	38
Tableau 12 Evolution du rendement et quantité d'adsorption du zinc (II) en fonction de la concentration initial en $Zn(II)$, $pH_i = 6,25$, $T=20 \mp 2^\circ C$	39

Liste des figures

Partie théorique

Figure I.1 feuilles fruit des d'olivier.....2

Figure I.2. Répartition géographique de l'olivier dans le monde.....4

RESULTAT ET INTERPRETATION

Figure 1 Résultats du séchage de l'adsorbant dans l'étuve à $T= 100^{\circ}\text{C}$ pendant 24h26

Figure 2 résultats du séchage de l'adsorbant a l'air libre $T =20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 26.....26

Figure 3Effet de l'adsorbant sur pH du milieu en fonction du temps à $T =20 \pm 2^{\circ}\text{C}$27

Figure 4Courbe d'étalonnage, $\text{PH} =6.25$, $T =20 \pm 2^{\circ}\text{C}$28

Figure 5 Etude cinétique d'adsorption a $\text{pH}_i = 6.2$, $T=20 \mp 2^{\circ}\text{c}$, concentration d'adsorbant 20g/l et $C_{i\text{Zn}^{++}} = 5.10^{-3}\text{M}$ 29

Figure 6 Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++} , $[\text{Zn}^{++}] =5.10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} =6.25$, $T=20\mp 2^{\circ}\text{C}$29

Figure 7 Effet de température sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++} $[\text{Zn}^{++}] =5.10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} =6.25$30

Figure 8 Effet de la variation du pH initial sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++} , $[\text{Zn}^{++}] =5.10^{-3}\text{M}$, $T=20 \mp 4^{\circ}\text{C}$ 31

Figure 9 Effet de l'ajoute de NaCl sur le rendement d'adsorption du Zn^{++} par le feuille d'olives, $\text{pHi} =6.25$, $T= 25\mp 4^{\circ}\text{C}$31

Figure 10 Effet de l'ajoute de NaCl sur la quantité d'adsorption du Zn^{++} par le feuille d'olives, $\text{pHi} =6.25$, $T= 25\mp 4^{\circ}\text{C}$32

Figure 11 Isotherme d'adsorption, $\text{pHi} = 6,25$, $T = 20 \mp 4^{\circ}\text{C}$33

Figure 12 modélisation de l'adsorption par les lois de Langmuir.....34

Figure 13 modélisation de l'adsorption par les lois de Freundlich34

Figure 14 Photo du Broyeur IKA modale MF 10B35

Figure 15 Photo du Tamis mécanique modale RETSCH AS 200digital.....35

Figure 16-Effet de température sur la quantité d'adsorption des ions Zn^{++} $[\text{Zn}^{++}] =5.10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} =6.25$37

Figure 17 Effet de la variation du pH initial sur la quantité d'adsorption des ions Zn^{++} , $[\text{Zn}^{++}] =5.10^{-3}\text{M}$, $T=20 \mp 2^{\circ}\text{C}$38

Figure 18 Evolution du rendement d'adsorption du zinc (II) en fonction de la concentration initial en Zn(II) , $\text{pHi} =6,25$, $T=20 \mp 4^{\circ}\text{C}$39

Abréviations

EDTA: l'éthylène diamine tétra acétique

NET: Noir Eriochrome T

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (l/g) et n : (sans dimension) étant deux constantes.

q_m : la capacité d'adsorption

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

R : coefficient corrélation

INTRODUCTION GENERAL

INTRODUCTION GENERALE

La contamination croissante des eaux usées urbaines et industrielles est un problème

Environnemental préoccupant. Les standards et normes imposés aux industries dont les effluents contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeants.

Ceci est essentiellement dû à la progression continue de la production industrielle et au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds.

Les méthodes traditionnelles pour enlever les métaux polluants ont montré leurs limites puis qu'elles sont incapables de réduire la concentration en métaux au niveau demandé ou sont trop dispendieuses.

L'adsorption est une méthode alternative intéressant eaux méthodes physico-chimiques, conventionnelle telles que la précipitation des hydroxydes ou l'échange d'ions. L'utilisation d'adsorbants végétaux peu coûteux pour éliminer les métaux lourds a montré ses preuves depuis quelques années.

Les feuilles d'olives à l'état déchet après l'élagage, pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économiques et non polluants. Ce sont des à grandes capacités d'adsorption dues à leur grande surface spécifique.

L'objectif principale de cette étude est d'examiner le pouvoir de sorption du Zn^{++} en milieu chlorure comme polluant par des feuilles d'olives comme adsorbant. Cette étude à été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'adsorption en faisant varier différents paramètres physico-chimiques.

Ce travail organisé en deux parties:

- La première partie est une étude bibliographique, qui comporte trois chapitres où on mettra l'accent sur :
 - les feuilles d'olives
 - le métal lourd Zn
 - méthodes d'élimination des métaux lourds
- La deuxième partie est une étude pratique, qui continent deux chapitres où on mettra l'accent sur :
 - Le premier chapitre consacré à la description des procédures expérimentales et des moyens utilisés dans l'ensemble des expériences effectuées dans le laboratoire.
 - La dernière partie est réservée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

CHAPITRE I

I.1 Généralités sur l'olivier

I.1.1 Historique

L'olivier (*olea europea* L) un arbre emblématique, a une origine très ancienne, sa culture remonte à la plus haute antiquité en Grèce et plus spécifiquement en ile de crête a apparue que vers 3,500 avant jésus christ. Elle apparait dans l'histoire et les mythes comme symbole de force, la longévité de paix, foi et fertilité [1]

Dans la culture arabo –musulmane, l'olivier est l'un des arabes cités dans le coran (sourate El Nour 35)

I.1.2 Morphologie et description botanique de l'olivier

L'olivier (*olea europea* L) est une variété domestique de l'oléastre qui appartient a la famille des Oléacées, c'est un arabe de hauteur médiocre (8-15m), a bois dur, à écorces crevassées et de couleur gris [2] ses feuilles sont persistantes et lancéolées leur petites fleurs blanches réunissent en grappes dressées. Son fruit de forme ovoïde vert puis noir a maturité de longueur 1-2,5 cm **Figure I.1** un noyau dur le mésocarpe est riche en huile [3].



Figure I.1 feuilles fruit des d'olivier

Tableau I.1 répartition botanique de l'espace olea europea L [4]

règne	Plantae
Embranchement	Magnoliophyta
Sous Embranchement	Magnoliophytira
classe	Magnoliopsida
Sous classe	dialypétales
ordre	lamiales
famille	oleaceate
genre	olea
espèce	Olea europea L

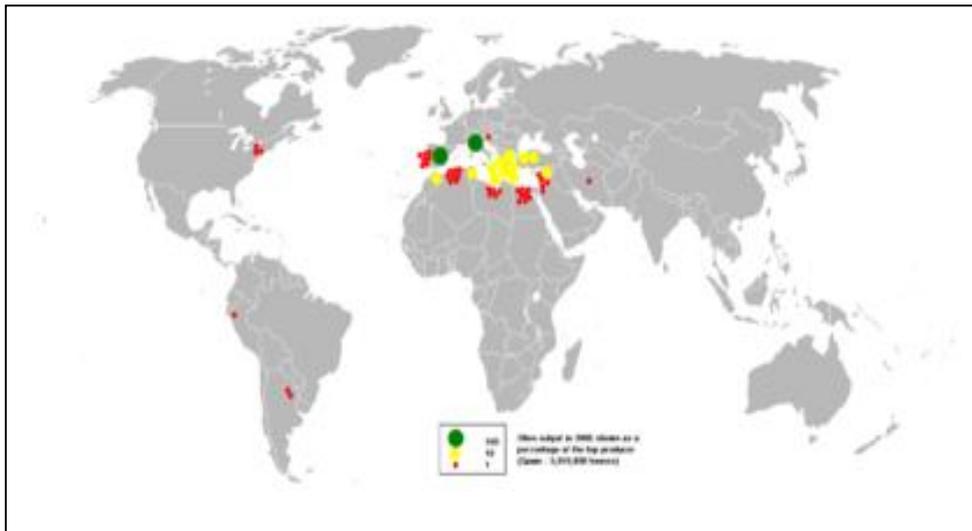
I.1.3 Répartition géographiques de l'oléiculture dans le monde

L'olivier a accompagné le développement de la civilisation méditerranéenne il couvre 8 millions d'hectare de superficie presque 98% de la récolte de monde. [5]

Le nombre mondial l'olivier est évalué à 784 millions, dont 754 millions dans le bassin méditerranéen. L'Europe représente 66% de verger oléicole mondial, l'Asie (17%) et le Maghreb (14%). On trouve des oliviers en chine, Australie, USA, Afrique du sud étend Argentine [4]

L'Algérie occupe une superficie de 80 à 100 mille hectares qui renferment environs 10 millions d'oliviers dont 8.5 millions d'hectare de superficie ,presque 98% de la récolte du mode [4] .

Figure I.2 répartition géographique de l'olivier dans le monde [4]



I-1-4 variétés en Algérien :

L'étude des variétés d'olivier cultivées en Algérie fait l'objet de plusieurs travaux. Nous présentons ci-après la répartition de ces variétés de base selon les principales régions oléicoles Algériennes [6]

I.1.4.1 Variétés de Kabylie :

-**chemlal** : c'est l'une des plus estimées pour la fabrication de l'huile. Le poids moyen du fruit est 2.5g

-**Azeradj** ou **Idjeraz** : elle est très estimée pour la conserve en vert, mais moins recommandée pour l'huilerie.

-**Limli** : destinée essentiellement à la production de l'huile. Le poids moyen du fruit est 2g

I.1.4.2 Variétés de l'est (Constantine, Annaba, Guelma)

-**Rougette** : variété connue pour son huile douce avec des olives de table rouge. Elle se cultive jusqu'à Mitidja

-**Blanquette** : complément de la rougette pour l'huilerie

I.1.4.3 Variétés d'ouest :

Sigoise : est de beaucoup la plus appréciée, variétés qui forment la majeure partie de nos olives de conserve pour l'exploitation, Elle dérive de la picholine française

I-2 les feuilles d'olives**I- 2-1 descriptions des feuilles d'olives**

Les feuilles d'olives sont de forme ovale allongée, persistantes .Elle sont portées par un court pétiole rétréci à la base et mucronées à l'apex. Ses bords sont réfléchis de longueur. De 4-10 cm et de 1-3cm de largeur .la face inferieure est pubescence de long des nervures de couleur balance argenté et la face supérieure vert fonce luisant et lise [2]. Inodore, amère et acerbe, elles vivent en moyenne trois ans puis jaunissent et tombent. Principalement en été La produit des feuilles d'olivier est estimé de 25 kilogrammes par olivier [5].



Noms communs : feuille d'olivier, extrait de feuille d'olivier.

Nom botanique : *Olea europaea folium*, famille des oléacées.

Nom anglais : *olive leaf*.

Partie utilisée : feuilles.

Habitat et origine : arbre à feuilles persistantes originaire du bassin méditerranéen, cultivé sous les climats chauds.

I-2-2 La composition chimique des feuilles d'oliviers

la matière sèche des feuilles d'olivier est de 58,6% (tableau I-2) sa composition en matières azotées totale est basse. Elle est de 7,0g /100 .M .S ;Généralement elles contiennent des quantités remarquables en arginine, Leucine et de la valine mais des teneurs faibles en tyrosine et cystéine .la teneur en matières Grasses (MG) oscillent au tour de 5à .7% [8].

Tableau I.2 : composition chimique des feuilles d'olivier fraiches

composition chimique	teneures%
Matière sèche	58,81
Matière grasse	3,21
Protéine	7,0
Histidine	3,80
Arginine	11,1
Thréonine	4 ,17
Valine	9 ,02
Méthionine	1,82
Isoleucine	1,00
Leucine	5,33
Phénylalanine	4,31
Lysine	4,74
Acide –glutamique	4,49
Sérine	6,3
Glycine	4,59
Alanine	1,47
Les poly phénols totaux g	2,53
flavonoïdes	58
oleuropeine	2.27 -13.4

I-2-3 les compositions bioactifs

La composition des feuilles d'oliviers en composés bioactives change selon son origine. Condition climatique, l'onde de séchage, le temps et les types de solvants d'extraction et les conditions de stockage [9].

I-2-4 Quelques Utilisations des feuilles d'olives

La feuille d'olivier a été largement répandue dans la médecine folklorique pour plusieurs années dans les îles méditerranéennes et les pays européens. Historiquement, cette matière végétale a été utilisée comme remède de la fièvre [7].

Au cours du dix-huitième siècle les anglais, y avaient recours pour traiter les maladies tropicales, telle la malaria [7]. Dans l'antique l'Égypte. On servait de la feuille d'olivier pour momifier les pharaons. Elles sont utilisées pour faciliter la fonction d'élimination, unitaire et digestives [2].

Les feuilles d'olivier ont des propriétés antimicrobiennes et sont bénéfiques dans le cas d'hypertension. Ils constituent également un remède préventif excellent contre les rhumes et favorisent le bon fonctionnement des vaisseaux sanguins. En plus ils possèderaient des propriétés anti-inflammatoires favorisant la perte de poids. Toujours est-il que des études récentes ont démontré que les avantages des feuilles d'olivier pourraient bien dépasser nos connaissances actuelles à leur sujet et utiliser comme Favorise la perte de poids, Renforce le système immunitaire, Normalise la tension artérielle dans le cas d'hypertension, Bénéfique pour le cœur et les vaisseaux sanguins. Excellente protection contre les rhumes . Les feuilles d'olivier sont aussi utilisées comme agents antimicrobiens naturels pour la préservation des viandes de dinde. [10]

Chapitre I I

Introduction

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5g/cm^3 .

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre ou ils contribuent à l'équilibre de la planète. Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur teneur par les activités minières, industrielles et agricoles.

Dans ce travail on s'intéresse au zinc vu son importance industrielle, pharmaceutiques, cosmétiques ce régit dans les effluents industrielles présente un grand danger pour l'environnement.

II.1 LE ZINC

II.1.1 Définition

Le zinc est un élément métallique de numéro atomique $Z = 30$, de masse atomique $M = 65.37\text{ g/mol}$ et de symbole Zn ; il appartient au groupe II de la classification périodique des éléments.

Connu depuis la préhistoire, le zinc fut utilisé pour la fabrication de certains alliages dont le plus important est le laiton; sa métallurgie est attestée bien avant le début de l'ère chrétienne en Chine, d'où il était importé en Europe au XVI^e siècle. Sa métallurgie ne prit réellement naissance en Europe qu'au XVIII^e siècle, lorsqu'il fut identifié comme élément, et ne se développa qu'au XIX^e siècle [11].

II.1.2 Etat naturel et préparation

Le zinc représente environ 0.02 % de la lithosphère. Il est classé comme 24^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration de 70 mg/Kg . Ses principaux minerais sont : la blende (sulfure ZnS) et sa variété allotropique plus rare, la wurtzite, la franklinite (ZnFe_2O_4); la calamine (silicate $\text{Zn}_2\text{SiO}_4, \text{H}_2\text{O}$); la willemite (Zn_2SiO_4); la zincite (ZnO); la smithsonite (carbonate ZnCO_3).

Les minerais sont généralement enrichis et livrés sous forme de concentrés dont la teneur est de 45 % à 60 % suivant l'origine du gisement. Pour obtenir le métal brut, la métallurgie du zinc utilise deux procédés, la voie thermique et la voie humide. La méthode thermique consiste à obtenir le monoxyde de zinc ZnO , qui sera ensuite réduit par le carbone. Pour cela les blendes sont grillées à plus de 1000 °C (pour éviter la formation du sulfate de zinc $ZnSO_4$) dans de grands fours automatiques. Le dioxyde de soufre obtenu est récupéré pour l'industrie de l'acide sulfurique. Cette opération était effectuée en discontinu sur de petites masses ; elle est effectuée en continu depuis 1930 dans des fours analogues aux hauts-fourneaux. Les impuretés contenues dans le zinc brut sont éliminées par lixiviation (fer et plomb) ou par distillation (plomb et cadmium). Le métal obtenu titre alors 97 à 98 % de zinc. La métallurgie électrolytique (procédé Anaconda) est fondée sur la dissolution de l'oxyde par l'acide sulfurique. L'électrolyte est donc le sulfate de zinc et le zinc se dépose sur des cathodes en aluminium ; les anodes sont en plomb. Ce procédé fournit un métal d'une grande pureté, pouvant titrer 99.97 % de zinc [12].

II.1.3 Propriétés de zinc

Le zinc est caractérisé par ses propriétés physiques et chimiques, et Biologiques.

II.1.3 .1 Propriétés physiques et chimique de zinc

Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère et réducteur, il se dissout dans Les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes.

Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre

D'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc qui préserve le reste du métal de

L'oxydation. Ce sel est insoluble et protège le zinc, ce qui explique l'utilisation de celui-ci dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances Organiques [13].

Dans ses rapports avec les matériaux de construction, il est indispensable de Savoir que le zinc se corrode lentement au contact du plâtre maintenu à l'état humide.

La corrosion est même rapide si la pièce de zinc est reliée au plâtre par une pièce en Fer ou en cuivre. Cette corrosion de nature électrochimique est due à un effet de pile.

On l'évite par la pose de colliers qu'éloignent les tuyaux en zinc des murs, ou par l'interposition d'une matière inerte isolante entre les deux métaux. [14]

a) Action des halogènes:

A froid et en absence d'humidité, les halogènes réagissent peu, et de moins en moins En allant du fluor à l'iode. En présence d'humidité, l'action est un peu plus rapide [15].

b) Action des acides:

En milieu non oxydant, les acides attaquent le zinc à une vitesse qui dépend de la

Pureté du métal, certaines impuretés, comme le plomb, le cadmium, le mercure,

L'indium, jouent un rôle d'inhibiteur. D'autres comme le fer, le cobalt, le nickel,

Provoquent une accélération de l'attaque. L'acide nitrique attaque le zinc quelle que soit la pureté [15].

c) Action des bases:

Les solutions alcalines dissolvent le zinc avec la formation de zincate et

Dégagement d'hydrogène. En solution suffisamment diluée (pH inférieur à 12), le zinc n'est pratiquement pas attaqué [15].

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du zinc

Nombre atomique	30
Configuration électronique de la couche de valence	$3d^{10} 4s^2$
Masse atomique (g/mol)	65,39
Densité (g/cm ³)	7,13
Isotopes stables	64, 66, 67, 68, 70
Point de fusion (°C)	419,5
Point d'ébullition (°C)	906
Potentiel d'ionisation (eV) 1 ^{er} 2 ^{ème}	9,39 17,89
Electronégativité	1,7
Potentiel normal / H ₂ Zn ²⁺ / Zn (V)	-0,763
Rayon atomique (°A)	1,31
Rayon ionique (°A) Zn ²⁺	0,74
Résistivité à 20°C (micro Ohm.cm)	5,92
Capacité calorifique (cal / g °C)	0,091
Tension de vapeur à 103,3°C en Pa	$1,3 \times 10^{-7}$

II.1.3 .2 Propriétés biologiques:

Le zinc fait aussi parti des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non Nulle. L'organisme renferme presque autant de zinc que de fer, localisé dans les Cellules. Les yeux, en particulier, en contiennent une très grande quantité: Il entre en Particulier dans la composition de nombreuses enzymes indispensables au métabolisme humain. Le zinc biologique est fourni par alimentation, mais peut être Médicalement prescrit en cas de carence. La quantité nécessaire à un être humain en Bonne santé est de 0.3 mg de zinc par jour et par kilogramme de l'individu sa Déficience entraîne le nanisme, phénomène de vieillissement...

Le zinc est peu toxique; aussi la concentration limite d'une eau potable est fixée

Légalement à 5mg/l. plus gênantes, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les Installations industrielles, de ce fait, le taux maximum ne doit pas dépasser la

Concentration de 5mg/m³ dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants Secondaires de l'industrie du zinc (As, Cd, Mr, Pb, dioxyde de soufre) sont à priori Nettement plus dangereux que le zinc lui-même [16].

II.1.4 Le zinc dans l'environnement

Le zinc est naturellement présent dans l'air, l'eau et le sol, mais les concentrations en zinc sont à la hausse anormalement, due à l'addition de zinc par les activités humaines.

La plupart de zinc est ajouté au cours d'activités industrielles, telles que la combustion des mines, du charbon et des déchets et traitement de l'acier.

Certains sols sont fortement contaminés par le zinc, et ceux-ci se trouvent dans des zones où le zinc doit être minées ou raffinées, ou étaient boues d'épuration provenant des zones industrielles a été utilisé comme engrais.

Le minerai dominant est blende, également connu comme la sphalérite. Autres minerais de zinc sont importants wurzite, smithsonite et hémimorphite. Les principaux domaines miniers de zinc sont le Canada, la Russie, l'Australie, Etats-Unis et du Pérou. La production mondiale dépasse les 7 millions de tonnes par an et les réserves

commerciallement exploitables dépassé 100 millions de tonnes. Plus de 30% des besoins du monde pour le zinc est remplie par le recyclage.

II.1.5 Le zinc dans la nutrition humaine – déficit en zinc et toxicité

Les éléments traces, comme le zinc, sont probablement déficients chez d'importants groupes de populations. Les déficits conditionnés pourraient résulter du syndrome de malabsorption, de l'acrodermatite entéropathique, de l'alcoolisme, de maladies digestives, de lésions thermiques de maladie chroniques (comme le diabète). Plus récemment, la toxicité liée au zinc et son rôle dans la nutrition et la santé de l'être humain ont fait l'objet de recherche. Certains rapports ont porté sur le rôle de la toxicité liée au zinc dans le déficit en cuivre, sur les changements qui affectent le système immunitaire et sur l'altération des lipides sanguins [17].

Le tableau suivant présente les effets du zinc sur la santé humaine et l'environnement.

Tableau II.2 Effets du zinc sur la santé humaine et l'environnement.

Effet sur la santé humaine		Effet sur l'environnement		
Effet aigues	Effet chroniques	plantes	poissons	invertébrés
Crampes d'estomac, diarrhée, vomissement, nausée, fièvre, irritations, anémie.	Endommagement de pancréas, perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, disfonctionnement lent du foie.	Diminution de la production cellulaire. Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien.	La réduction de la désorption minérale, la réduction de la calcification squelettique, et une réduction de la croissance. concentration létale est 0,5 à 5mg/l.	La diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique. La concentration létale périodique >100 mg/l.

II.1.6 Applications du zinc:

Depuis cent ans les applications du zinc sont nombreuses

- Métallisation.
- Galvanisation
- Protection cathodique
- Fabrication de Piles sèches
- Industries Chimiques diverses (pigments; peintures) .
- Articles de quincaillerie.
- Protection contre la corrosion.
- Alliages divers.
- La médecine moderne utilise aussi le zinc au nombre de ses oligo-éléments [13].
 - Cosmétique
 - zinc qui présente la plus grande action bactéricide, vis –à vis des bactéries les plus communes, telles que le colibacille, le bacille typhique ou paratyphique, le staphylocoque, etc.

CHAPITRE III

Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de L'environnement. A l'état de traces, certains sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [18]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [19]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines.

Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables [20].

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les Organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques.

Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [21].

Pour cela différentes techniques sont utilisés pour éliminer les métaux lourds au milieu aqueux, parmi ses méthodes on peut situer :

- Précipitation
- Neutralisation
- échange d'ions
- Complexation
- Osmose
- Osmose inverse
- Gravimétrie

Ces méthodes posent des problèmes pratiques et économiques par exemple :

- Coût très élevé (équipement, infrastructure,...)
- Demandent beaucoup de produits chimiques qui deviennent des polluants.

- Incapables de réduire la concentration en métaux aux niveaux demandés.
- Des techniques avec des équipements très sensibles pour des applications dans des procédés industrielles (échangeurs ions, ...).
- matières première très chère.
- Consommation importante sur le plan énergétique.

Pour minimisé ces problèmes la recherche scientifique s'oriente vers des technique plus efficaces et rentable de point de vu pratique et économique. Parmi les axes de recherche dans le domaine d'élimination des métaux lourds en solution, l'utilisation de la biomasse par le phénomène d'adsorption [22] .

III.1 Phénomène d'adsorption

III. 1. 1 Définition de l'adsorption [23]

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance et elle peut être définie autrement comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules (ou d'atomes) d'une espèce gazeuse ou liquide par la surface d'un solide. On distingue deux types d'adsorption :

III.1.1.1 Adsorption physique [24]

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction Physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waal. Elles sont dues au mouvement Des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires Instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waal.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface

Spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [21].

- La chaleur d'adsorption inférieure 40 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 an à température 293°K.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

III.1.1. 2 Adsorption chimique [25]

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la

Surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption supérieures 40 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques Hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une Liaison avec les molécules de l'adsorbat.

III.1 .2 Facteurs influençant l'adsorption [26]

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est aucun doute dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter. Parmi les facteurs on cite :

- la concentration (adsorbat, adsorbant).
- la température aux milieux.
- pH aux milieux.

➤ la cinétique d'adsorption.

III.1. 3 Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des

Informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la Plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température Constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression D'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour L'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est Néanmoins possible de trouvés des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes Représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [27].

III.1.4 Modélisation des isothermes [28,29]

De nombreuses modélisations sont utilisées pour décrire analytiquement les courbes d'isotherme d'adsorption, les plus utilisées sont celles des Freundlich et de Langmuir.

III.4.1 Modèle de Freundlich

C'est un modèle simple et empirique, il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interaction entre les molécules adsorbées. Il s'écrit comme suis :

$$q_e = KC_e^n \quad (2)$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (l/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (3) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n .

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (3)$$

III.4.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes:

La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Avec: q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), et b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (5) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \quad (5)$$

PARTIE EXPERIMENTAL

INTRODUCTION

Ce présent chapitre a pour objectif d'étudier l'élimination du zinc (II) en milieu chlorure, par feuilles d'olives de la région de la wilaya Saida. Ce travail subdivise en trois parties:

La première partie est consacrée au traitement physique de la biomasse utilisée « les feuilles d'olives ».

Dans la seconde partie, nous avons préparée les solutions : de chlorure de zinc, l'indicateur coloré utilisé le NET, solution de EDTA, l'acide chlorhydrique et une solution de chlorure de sodium.

Dans une troisième partie, nous avons étudié le pouvoir d'élimination du zinc(II) par feuilles d'olives en déterminent : les rendements d'adsorption, le temps d'équilibre, la masse de feuilles d'olives, l'effet de l'ajout d'un sel NaCl, l'effet de la température, l'effet du pH du milieu et une modélisation de l'adsorption par les modèles **Langmuir** et **Freundlich**.

Vu les moyen disponible au niveau des laboratoires du département de chimie, la détermination des concentrations des ions Zn^{++} est réalisé par dosage volumétrique à l'aide d'une micro-burette.

IV.1 REACTIFS ET MATERIELS UTILISES

IV.1.1 Réactifs

- Feuilles d'olives
- Chlorure du zinc $Zn(Cl)_2$.
- Le sel disodique de l'éthylène diamine tétra acétique ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), symbolisé par EDTA.
- Noir Eriochrome T, symbolisé par NET.
- Solution Tampon pH=10
- HCl
- NaOH
- NaCl

IV.1.2 Matériels

- pH-mètre Type HANNA HI 83141
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante
- Etuve T 5028 Hérauts
- tamis mécanique modale RETSCH AS 200 digital
- broyeur IKA modal MFIO B
- Balance
- Micro-burette
- Becher
- Erlenmayer
- Fiole jaugé
- Baro magnétique
- Bropipette
- Pipette
- Pipette pasteur
- Entonnoir
- Verre montré

IV.2 TRAITEMENT DE FEUILLE D'OLIVE

IV.2.1 MATERIAU VIGITALE

Des feuilles fraîches d'olivier, variété cultivée en Algérie et en particulier dans la région de Saida sont cueillies en période de Mars-Avril 2013 à une altitude proche de 800 m du niveau de la mer. La collecte des feuilles était effectuée le matin. Après récolte, les feuilles étaient transportées au laboratoire

IV.2.2 TRAITEMENT PHYSIQUE

IV.2.2.1 Lavage

Dans le but de nettoyer la surface du matériau de la poussière et d'autres matières fixé. Un Lavage intense avec de l'eau distiller en plusieurs fois est effectué. Le lavage est réalisé d'abord avec de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore les échantillons sont ensuite rincer avec l'eau distillée 3 fois à 23°C.

IV.2.2.2 séchage

A la fin du lavage les échantillons sont égouttes puis séchés dans une étuve Modèle T 50-28, nom HERAEUS à une température de 100°C pendant 24h. Un autre séchage des feuilles d'olives est réalisé à l'air libre.

IV.2.2. 3 Broyage et Tamisage

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur de type IKA model MF 10B. Le tamisage a été opéré au moyen d'un tamis de type KETSCH, AS 200 digital à plusieurs tamis 500mm, 2mm, 1mm, 250µm, 125 µm ,63 µm, 54 µm, 45 µm

IV.2.2.4 Influence de l'adsorbant sur le pH du milieu

Un g d'adsorbant est introduit dans 250 ml d'eau distillée a pH initial 5,2. Des mesures de pH de cette solution, on été prise tous les 5 minutes, jusqu'à ce que le pH de la solution est stabilisé.

IV. 3 Procédure de dosage

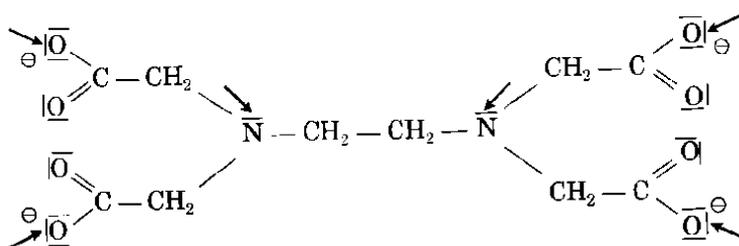
IV.3.1 Principe Dosage par la méthode compléxométrique

La méthode compléxométrique par (E.D. T.A) est appliquée pour le dosage du zinc

Dans toutes les blends crues ou grillées et en général dans toutes les matières

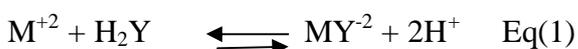
Contenant du zinc en fortes quantités.

L'agent complexant utilisé est l'acide éthylène diamine tétra étique (E.D.T.A), Formule suivante :



L'E.D.T.A, complexe quantitativement de nombreux métaux, en particulier Zn^{2+}

Selon la réaction de complexations suivante :



$M = Zn$

Complexe (M^{+2} E.D.T.A)

La libération des protons H^+ montre que la position de cet équilibre est en fonction

- du pH. Celui-ci doit être fixé par addition d'une solution tampon.

IV.3.2 Préparation des solutions

Préparation des solutions de $ZnCl_2$

Une solution mère de concentration égale $10^{-2}M$ est préparée par dissolution de 1,36g de $ZnCl_2$ dans un litre d'eau distillée. Toutes les solutions de $ZnCl_2$ à différentes concentrations selon les manipulations, sont préparées par dilution de la solution mère.

- Préparation solution NET

On dissout une masse de 0,2g de Noir Eriochrome T (NET) dans 10ml d'Ethanol pour avoir une solution à 2% de concentration.

- Préparation solution EDTA

On prépare une solution EDTA concentration 0.01M, par dissolution de 1,18g d'EDTA dans 250ml d'eau distillée.

IV.3.3 Courbe d'étalonnage

Pour déduire les concentrations des Zn^{++} inconnus dans les solutions après adsorption, on a réalisé un courbe d'étalonnage par dosage volumétrique des concentrations bien déterminées des solutions de $ZnCl_2$, utilisent l'EDTA de concentration 0.01M comme agent complexons, le NET indicateur coloré en milieu tampon de pH=10.

La courbe d'étalonnage c'est une droite expriment la variation du volume de l'EDTA en fonction des concentrations connus des $ZnCl_2$ dans le domaine des concentrations étudiées.

Le dosage des ions Zn^{++} qui exprime prélèvent 5ml de la solution é dosée on ajoute 5ml de la solution tampon pH=10 et deux gouttes de NET.

IV.4 Optimisation des paramètres d'adsorption

IV.4.1 Réalisation de l'adsorption

Les procédés d'adsorption sont réalisés dans des béchers contenant 20 ml de la solution des ions Zn^{++} et une masse bien déterminé de l'adsorbant de granulométrie 1mm parfaitement agité, la vitesse d'agitation a été fixée pour toutes les manipulations réalisées. Les procédés sont réalisés avec une durée de temps déterminée par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par filtration à l'aide d'un papier filtre.

Les paramètres étudiés de l'adsorption sont les suivant :

IV.4.1.1 Etude Cinétique de l'adsorption

Pour déterminer le temps d'équilibre, on réalise des procédés d'adsorption avec une concentration de 20g/l et une solution de $ZnCl_2$ de concentration $5 \cdot 10^{-3}M$ à une température de $T = 20 \pm 2^\circ C$ et pH=6,25. Les dosages des ions Zn^{++} sont effectuée a différents temps de contacts pendant 24 heures.

IV.4.1.2 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

On réalise des procédés d'adsorption avec des masses de 10g, 20g, 40g, 60g /l et une solution de ZnCl_2 de concentration $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ à une température de $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,25$.

IV.4.1.3 Effet de la Température sur l'adsorption

Dans le but de voir l'influence de la température sur l'adsorption, Une série d'expériences a été réalisées avec une concentration 20g /l et une solution de ZnCl_2 de concentration $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ à $\text{pH}=6,25$ aux différentes températures suivantes : 10,20, 35,45°C.

IV.4.1.4 Effet de la variation du pH du milieu sur l'adsorption

Dans le but d'étudier l'influence du pH initial du milieu sur l'adsorption, Une série d'expériences a été réalisées sur des solutions synthétiques, avec une concentration 20g /l et une solution de ZnCl_2 de concentration $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ à température $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ aux différents pH suivants : 2, 4, 5, 6. Les pH on été ajusté au départ avec une solution de HCl de concentration 0,1M

IV.4.1.5 Effet L'ajout de NaCl

Le procédé d'adsorption est réalisé avec des solutions en ZnCl_2 de concentration 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ M sont modifiées par l'ajout de NaCl à deux concentrations différentes 0,01M et 0,1 M à une température de $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,25$.

IV.4.1.6 isotherme d'adsorption

On réalise des procédés d'adsorption avec des concentrations de 10^{-4} M, $2 \cdot 10^{-3}$ M, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ M de solution de ZnCl_2 et une concentration de 20g /l à une température de $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6,25$.

RESULTAT ET INTERPRETATION

V. Résultats et interprétation

V.1 Traitement physique des feuilles d'olives

V.1.1 Séchage

Les résultats du séchage de l'adsorbant est exposé par la variation en masse en fonction du temps dans l'étuve à 100°C et a l'air libre sont présenté dans les figure 1 et figure 2 :

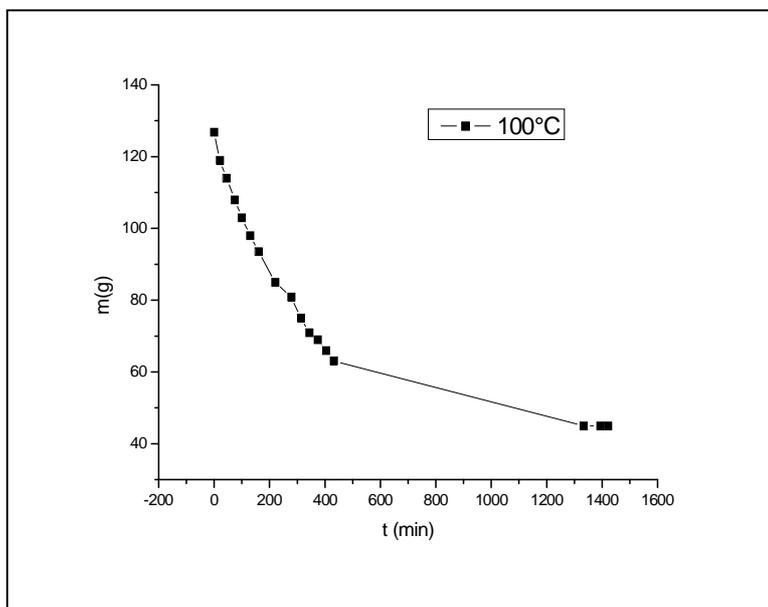


Figure 1 Résultats du séchage de l'adsorbant dans l'étuve à $T = 100^{\circ}\text{C}$ pendant 24h

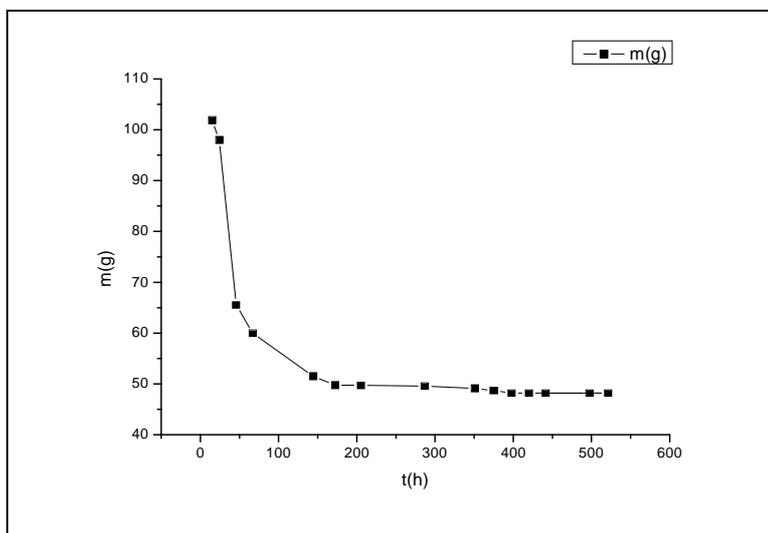


Figure 2 résultats du séchage de l'adsorbant a l'air libre $T = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$

Le séchage à l'air libre donne un rendement de 45% inférieur et un temps important 58 jours, pour ce la le reste du travail est réalisé avec un adsorbant séché à 100°C un rendement 65% pendant 24 heures.

V.1.2 Broyage et Tamisage

Après le broyage et le tamisage les quantités obtenues d'une masse initiale de 116,6g en fonction des pores des tamis sont exposés le **tableau 1** suivant :

Tableau 1 résultat de tamisage

Granulométrie	500mm	2mm	1mm	250µm	125 µm	63 µm	54 µm	45 µm	54< µm
masse finale en g	29.5	17.8	57.4	6.6	0.4	0.9	0.1	0.8	0

D'après les résultats la masse la plus importante est donnée avec la granulométrie 1mm en plus la granulométrie 1mm présente l'unité pour une étude préliminaire. Pour ce la tous les procédés d'adsorptions seront réalisés cette granulométrie.

V.1.3. Influence de l'adsorbant sur le pH du milieu

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption de Zn(II) a été réalisée en variant le pH entre 5.23 et 5.81. Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau 5** et la **figure 3**

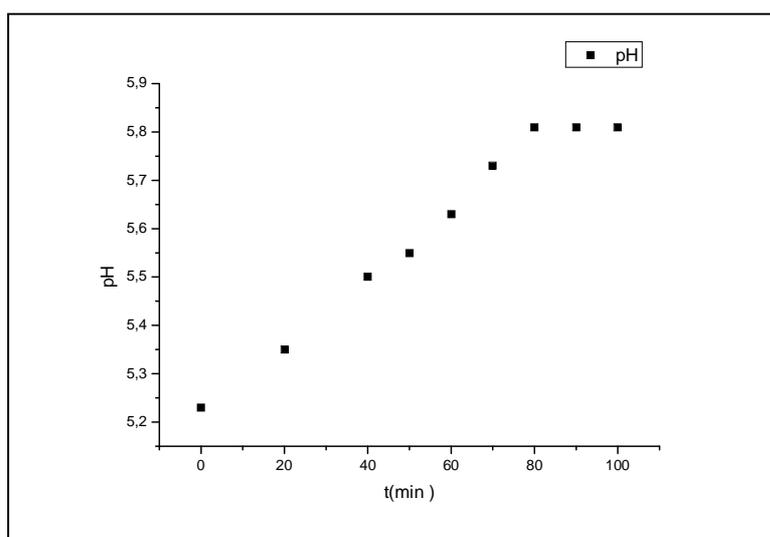
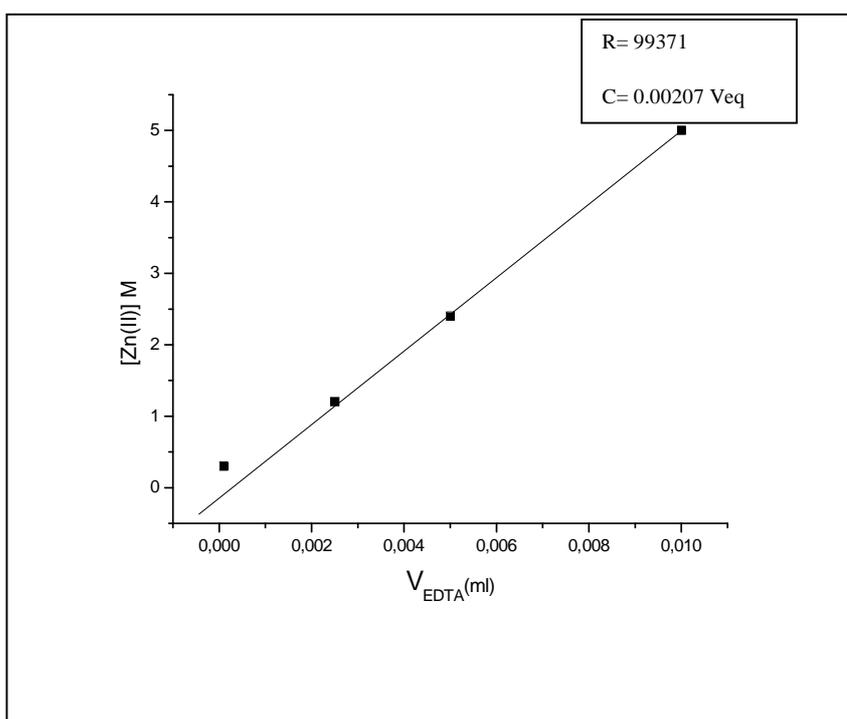


Figure 3 Effet de l'adsorbant sur pH du milieu en fonction du temps à $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

On remarque une légère augmentation du pH du milieu $\Delta\text{pH}=0.58$ donc on peut dire que la surface de l'adsorbant est basique et favorable pour fixer les espèces cationiques.

V.2 Courbe d'étalonnage

Les résultats du dosage volumétrique de la courbe d'étalonnage sont exposés sur la figure 4 suivante :



V.3 Optimisation des paramètres d'adsorption

V.3.1 Etude cinétique de l'adsorption

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau. La figure 5 nous montre l'évolution du rendement d'élimination des ions Zn^{++} en fonction du temps de contact.

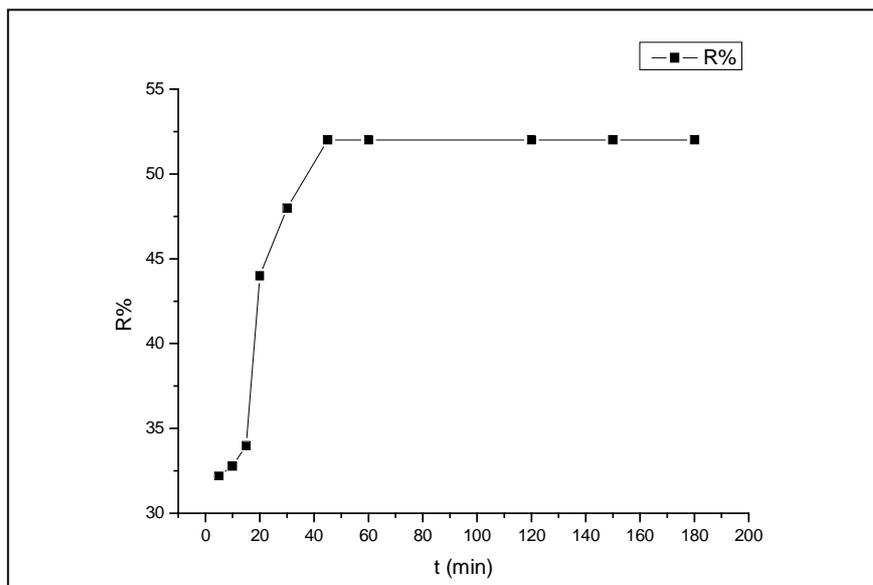


Figure 5 Etude cinétique d'adsorption a $\text{pH}_i = 6.2$, $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$, concentration d'adsorbant

$$20\text{g /let } C_{i\text{Zn}^{++}} = 5.10^{-3} \text{ M}$$

D'après la figure 5 l'adsorption nécessite un temps d'équilibre de 45 minutes avec un rendement de 52 %. Donc tous le reste des procédés d'adsorption est réalisé avec un temps de contact de 45 minute.

V.3.2 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

L'étude de l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption qui présente la figure 6 suivante a portés le tableau 8

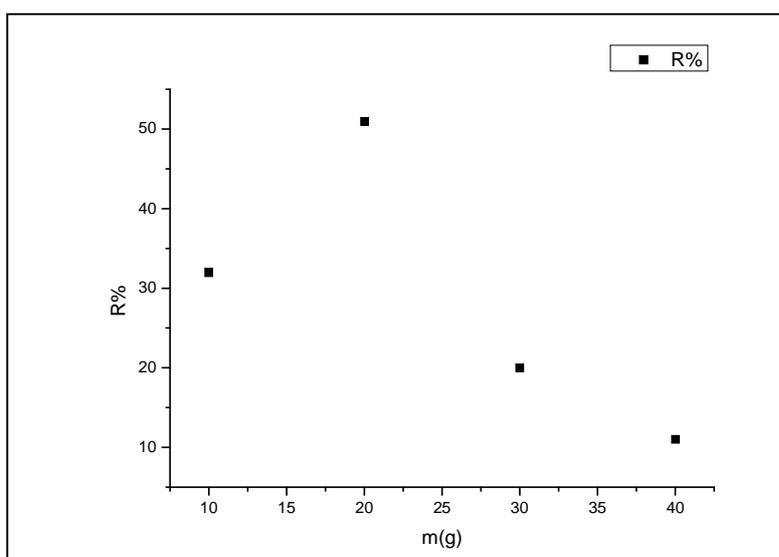


Figure 6 Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++} ,

$$[\text{Zn}^{++}] = 5.10^{-3} \text{ M}, \text{pH} = 6.25, T=20 \pm 2^\circ\text{C}.$$

On observe que le meilleur rendement est de 52% est obtenu avec une concentration d'adsorbant 20g /l. Donc tous le reste du travail est réalisé avec cette concentration d'adsorbant.

V.3.3 Effet de la Température sur l'adsorption

Les résultats de l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption est présenté sur le tableau9 et la figure7 suivant :

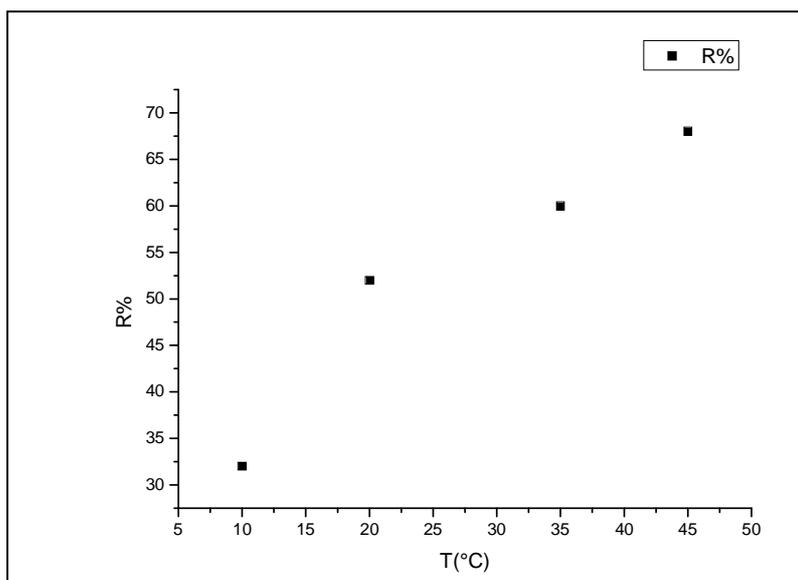


Figure 7 Effet de température sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++}

$$[Zn^{++}] = 5.10^{-3}M, \text{pH} = 6.25$$

On observe une augmentation du rendement de 32% à 68% d'adsorption en fonction de l'élévation de température 10°C à 45°C. Cette augmentation d'adsorption est principalement due à l'accélération du mouvement des ions métallique de la solution vers la surface de l'adsorbant.

V.3.4 Effet de la variation du pH du milieu sur l'adsorption

Les rendements d'adsorption obtenu en fonction de la variation du pH sont exploités sur le tableau 10 et la figure 8

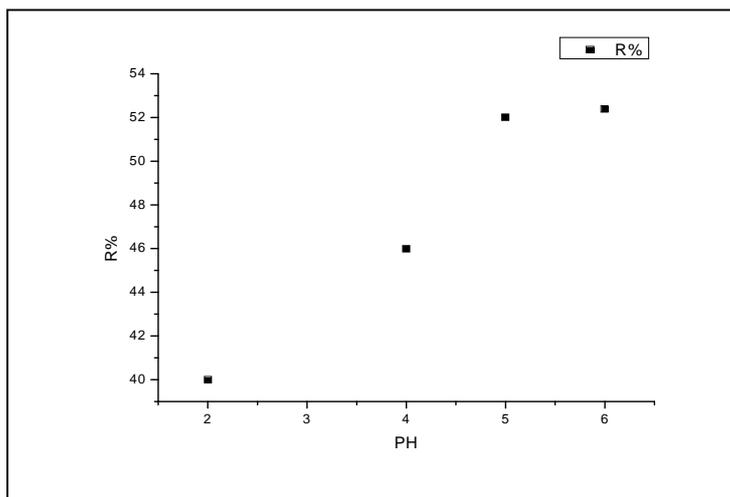


Figure 8 Effet de la variation du pH initial sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++} , $[Zn^{++}] = 5.10^{-3}M$, $T=20 \mp 2^{\circ}C$

Une baisse des rendements sont obtenus à $pH=2$ et $pH=4$ respectivement 40%, 42% par rapport aux $pH=5$ et $pH=6$ respectivement 52%, 52,4%. Ces résultats peuvent être expliqués par la compétition entre les protons H^+ et les ions Zn^{++} .

V.3.5 Effet de l'ajout d'un sel (Na Cl)

Les résultats de l'effet de l'ajout du sel NaCl sont représenté figure 9 et 10 suivantes :

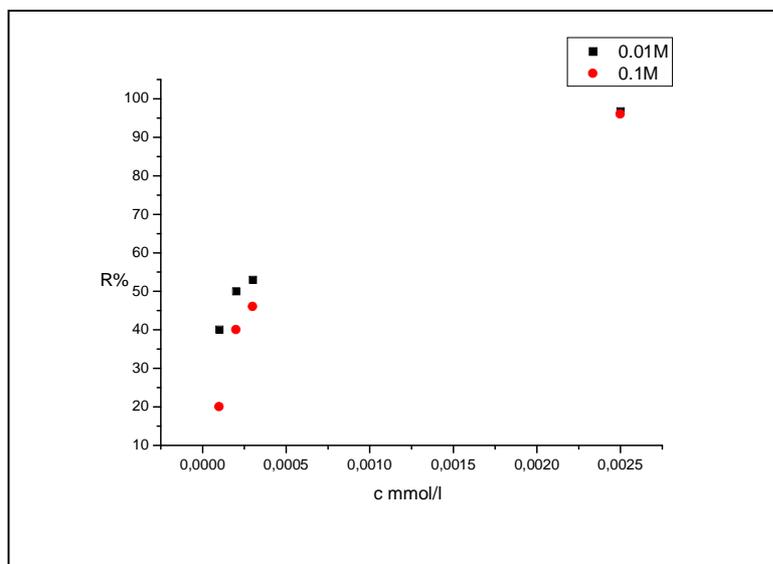


Figure 9 Effet de l'ajoute de NaCl sur le rendement d'adsorption du Zn^{++} par le feuille d'olives, $pHi = 6.25$, $T= 20 \mp 2^{\circ}C$

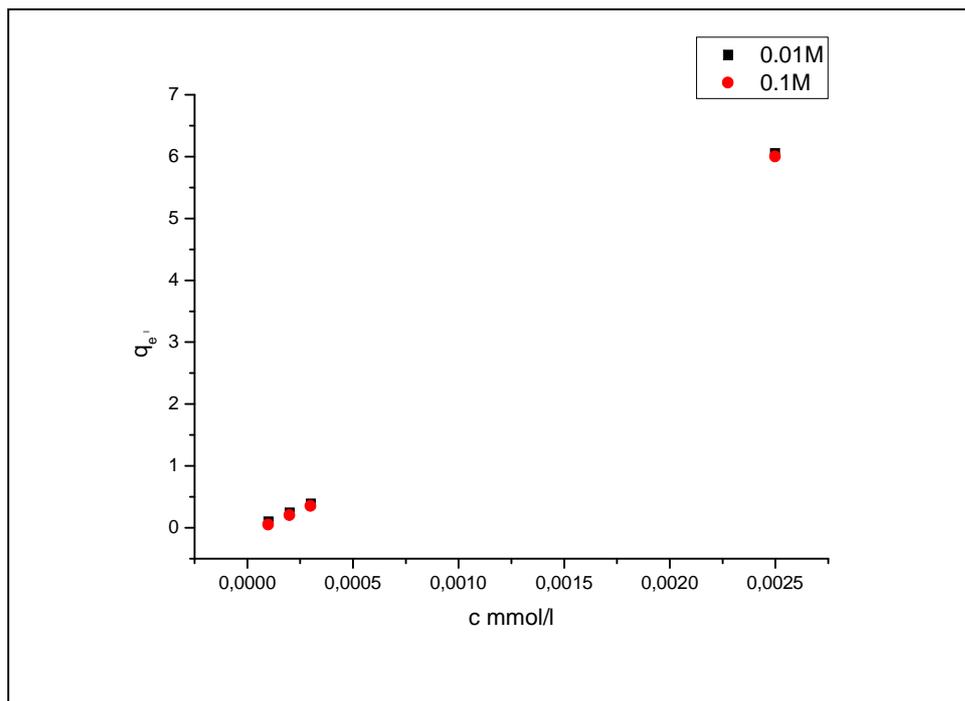


Figure 10 Effet de l'ajoute de NaCl sur la quantité d'adsorption du Zn^{++} par le feuille d'olives, $pHi = 6.25$, $T = 20 \pm 2^{\circ}C$

L'ajout de sel NaCl de concentration 0,1M donne une augmentation de qui passe de 40% à 96 % et l'ajout du NaCl avec une concentration de 0,01M donne une augmentation de rendement qui passe de 20% à 96.8%. Cette forte augmentation des rendements peut être justifiée par l'augmentation des forces ioniques dans les solutions synthétiques.

V.3.6 Etude de l'isotherme d'adsorption

Les résultats de l'étude d'isotherme d'adsorption sont regroupés dans le tableau 12. et les figures 11 et 13 et 14 :

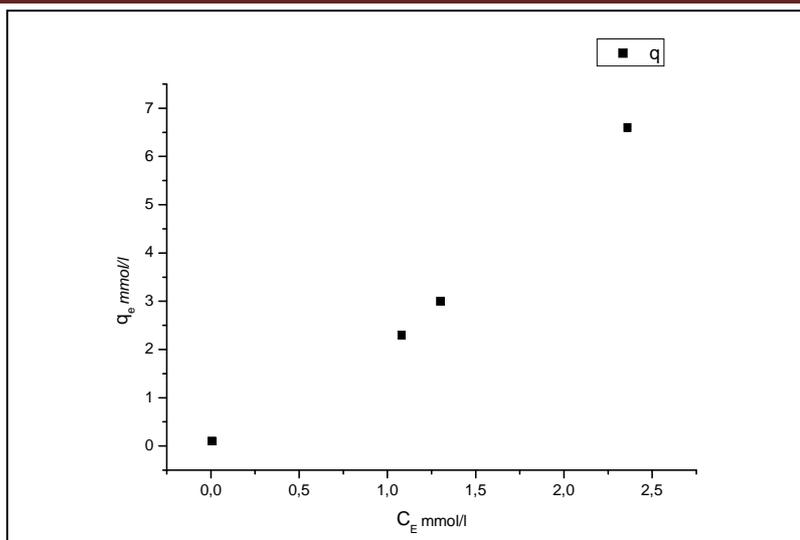


Figure 11 Isotherme d'adsorption, $\text{pHi} = 6,25$, $T = 20 \pm 4^\circ\text{C}$

Les résultats montrent que le rendement d'élimination des ions Zn^{++} augmentation légèrement avec l'augmentation de la concentration initial en Zn^{++} .

Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Un essai de modélisation de l'adsorption des ions Zn^{++} par les feuilles d'olives comme adsorbant en utilisant les modèles Langmuir et Freundlich est exposé sur les figures 12 et 13

Rappelons que ces lois s'expriment par :

Loi de Freundlich : $q_e = K C_e^n$ avec sa forme linéaire : $\ln q_e = \ln K + n \ln C_e$

Loi de Langmuir : $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$ avec sa forme linéaire : $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e}$

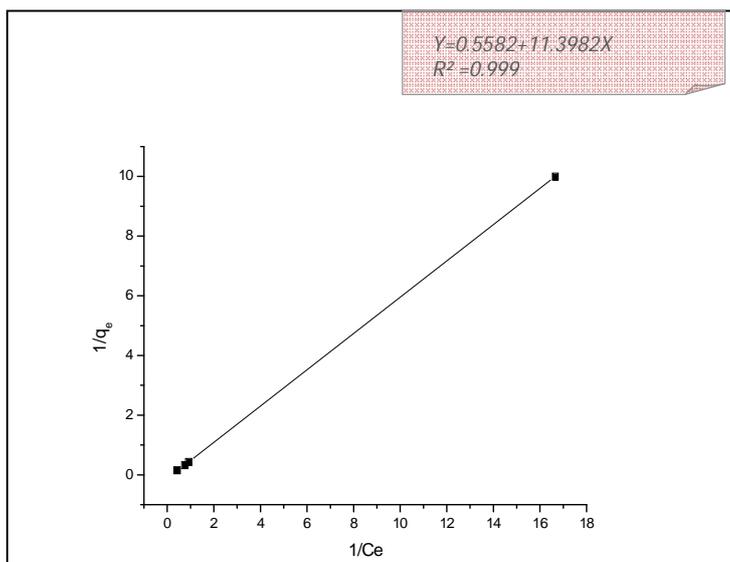


Figure 12 modélisation de l'adsorption par les lois de Langmuir

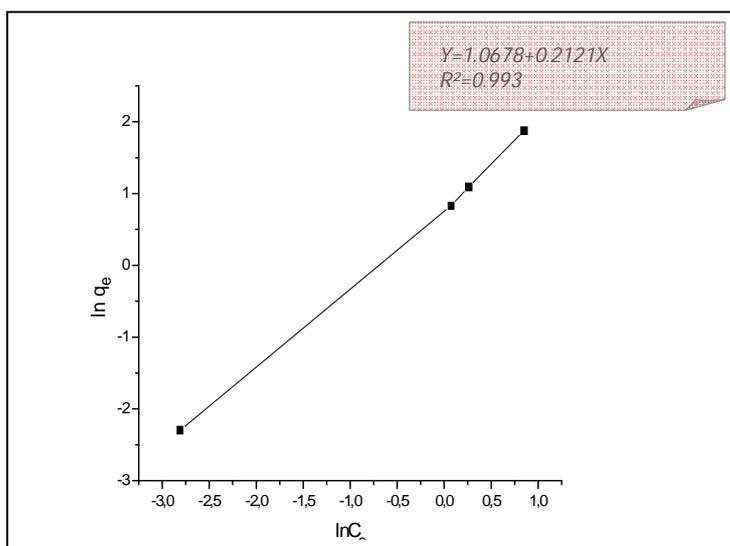


Figure 13 modélisation de l'adsorption par les lois de Freundlich

Les résultats de la modélisation sont donnés dans le tableau 2 suivant avec des bons coefficients de corrélation $R^2= 0.993$ pour le modèle de Freundlich et $R^2= 0.999$ pour le modèle de Langmuir.

Tableau 2 Paramètre de l'isotherme de Freundlich et de Langmuir

Freundlich			Langmuir		
N	K	R ²	b (l /mmol)	q _m (mmol /g)	R ²
0.212	0.065	0.993	0.087	2	0.999

ANNEXE

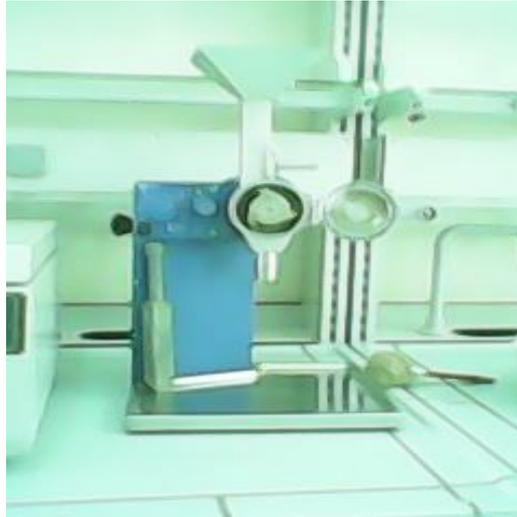


Figure 14 Photo du Broyeur IKA modale MF 10B



Figure 15 Photo du Tamis mécanique modale RETSCH AS 200 digital

Tableau 3 Résultats du séchage de l'adsorbant à T= 100°C pendant 24h

t(min)	0	20	45	75	100	130	160	220	278	313	343	373	403	433	1333	1393	1423
m (g)	126.9	119	114	108	103	98	93.6	85	80.9	75	71	69	66	63	45	45	45

Tableau 4 Résultats du séchage de l'adsorbant à l'air libre dans le laboratoire

t(heure)	15	24	46	67	144	172	205	287	351	359	375	398	420	497	521	441
m(g)	101.9	98	65	60	51.7	49.8	49.7	49.6	49.1	48.7	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2

Annexe

Tableau 5 Effet de l'adsorbant sur pH du milieu en fonction du temps à $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

t (min)	0	20	40	50	60	70	80	90	100
Ph	5.23	5.35	5.50	5.55	5.63	5.73	5.81	5.81	5.81

Tableau 6 Courbe d'étalonnage, $\text{pH} = 6.25$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

$[\text{Zn(II)}]$ M	10^{-4}	10^{-2}	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
V_{EDTA} (ml)	0.30	1.25	1.2	2.4

Tableau 7 Etude cinétique d'adsorption à $\text{pH}_i = 6.2$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, concentration d'adsorbant 20g/let $C_{\text{Zn}^{++}} = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$

t (min)	5	10	15	20	30	45	60	120	150	180
v_{eq}	1.7	1.68	1.65	1.4	1.3	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
C_e (mmol/l)	3.4	3.36	3.3	2.8	2.6	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
R%	32.2	32.8	34	44	48	52	52	52	52	52

Tableau 8 Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption des ions Zn^{++} ,

$[\text{Zn}^{++}] = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} = 6.25$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

m (g)	10	20	30	40
v_{eq}	1.7	1.22	2	2.22
C (mmol/l)	3.4	2.44	4	4.44
R%	32	51	20	11
q_e (mmol/l)	8	6.4	1.6	0.7

Annexe

Tableau 9 Effet de température sur le rendement et quantité d'adsorption des ions Zn^{++}

$[Zn^{++}] = 5.10^{-3}M$, $pH = 6.25$

T (°C)	10	20	35	45
C_e (mmol/l)	3.4	2.4	2	1.6
R%	32	52	60	68
q_e (mmol/g)	4	6.5	7.5	8.5

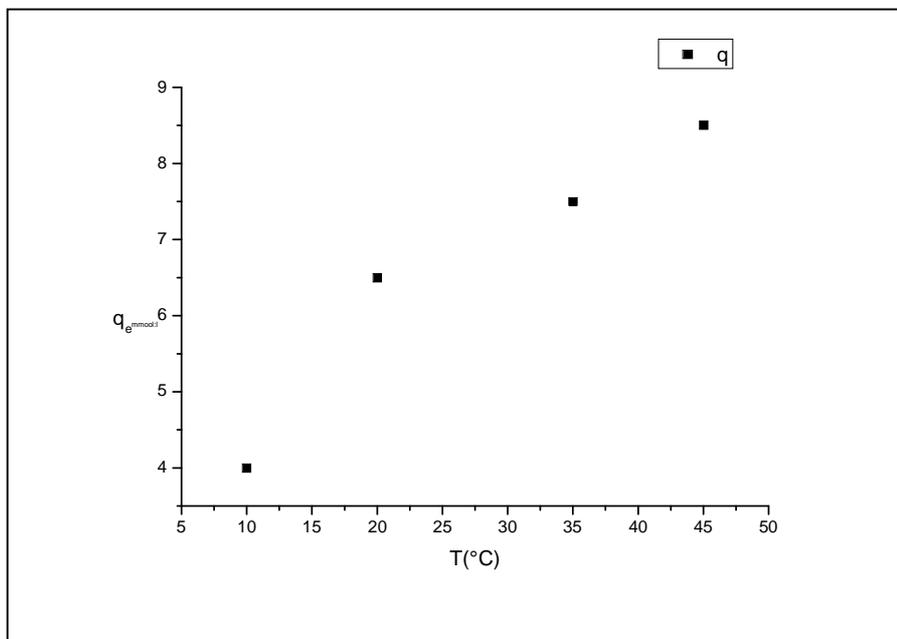


Figure 16 Effet de température sur le quantité d'adsorption des ions Zn^{++}

$[Zn^{++}] = 5.10^{-3}M$, $pH = 6.25$

Tableau 10 Effet de la variation du pH initial sur le rendement et la quantité d'adsorption des ions Zn^{++} , $[Zn^{++}] = 5.10^{-3}M$, $T=20 \pm 2^{\circ}C$

pH_i	2	4	5	6
pH_f	9.92	9.91	9.92	9.92
v_{eq}	1.5	1.35	1.2	1.19
C (mmol /l)	3	2.7	2.4	2.38
R%	40	46	52	52.4
q_e (mmol/l)	5	5.7	6.5	6.5

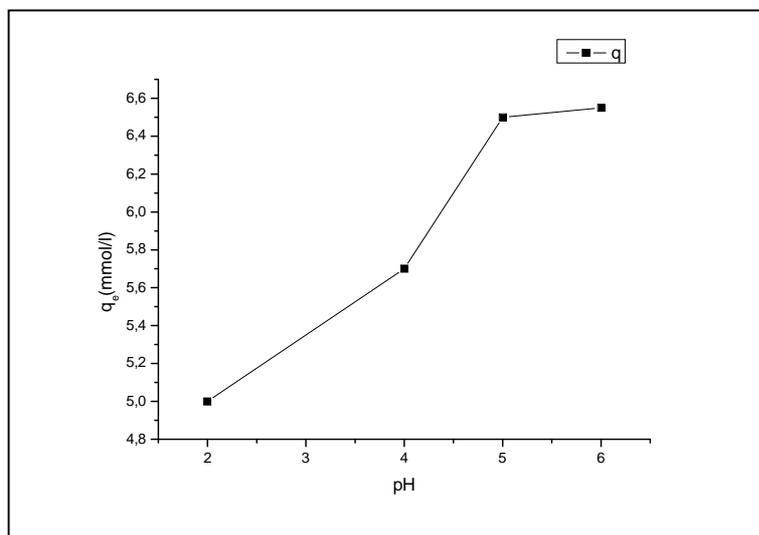


Figure 17 Effet de la variation du pH initial sur la quantité d'adsorption des ions Zn^{++} , $[Zn^{++}] = 5.10^{-3}M$, $T=20 \pm 2^{\circ}C$

Annexe

Tableau 11 Effet de l'ajoute de NaCl sur le rendement et la quantité d'adsorption du Zn^{++} par le feuille d'olives, $pH_i = 6.25$, $T = 20 \pm 2^\circ C$

C_0 (mmol /l)	0.1	0.2	0.3	2.5
[Na Cl]=0.01M				
C_e (mmol/l)	0.06	0.0001	0.14	0.008
R%	40	50	53	96.8
q_e (mmol/g)	0.1	0.25	0.397	6.05
[Na Cl]=0.1M				
C_e (mmol/l)	0.08	0.12	0.16	0.1
R%	20	40	46	96
q_e (mmol/g)	0 .05	0.2	3.5	6

Tableau12 Evolution du rendement et quantité d'adsorption du zinc (II) en fonction de la concentration initial en Zn(II), $pH_i = 6,25$, $T = 20 \pm 2^\circ C$

C_0 (mmol /l)	0.1	2	2.5	5
V_{eq}	0.03	0.54	0.65	1.18
C_e (mmol/l)	0.06	1.08	1.3	2.36
R%	40	46	48	52
q_e (mmol/g)	0.1	2.3	3	6.6
$\ln C_e$	-2 .81	0 .07	0.26	0.85
$\ln q_e$	-2.30	0.83	1.09	1.88
$1/C_e$	16.66	0.92	0.76	0.42
$1/q_e$	10	0.43	0.33	0.15
pH_f	9.80	9.60	9.55	9.10

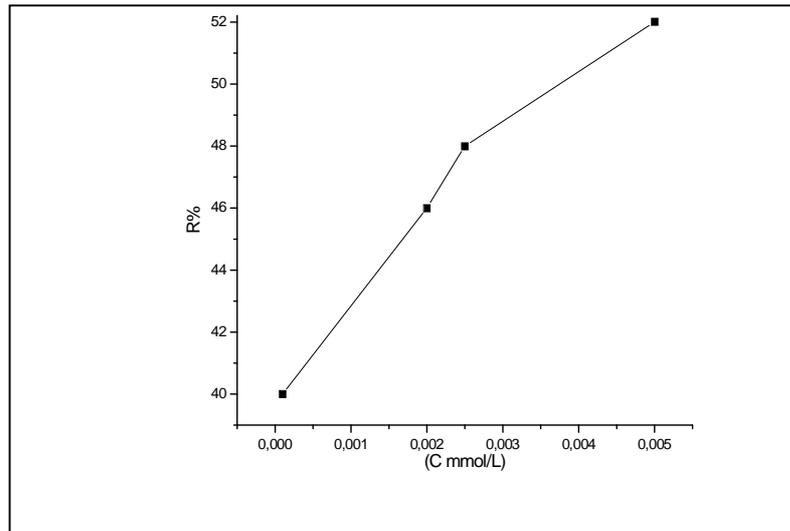


Figure 18 Evolution du rendement d'adsorption du zinc (II) en fonction de la concentration initial en Zn(II), $\text{pHi} = 6,25$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

CONCLUSION GENERAL

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de réaliser une étude préliminaire d'élimination des ions Zn^{++} d'une solution synthétique au niveau des laboratoires du département de chimie avec les disponibles par une biomasse végétale (les feuilles d'olives) comme adsorbant peu coûteux et disponible en période d'égavage de la région de la wilaya de Saida.

Dans la première partie de notre travail expérimental on réalise un traitement physiques des feuilles d'olives.

La deuxième partie qui concerne l'étude de l'efficacité de l'élimination du Zn^{++} par les feuilles d'olives dans les différentes conditions opératoire, a montré que :

- Le temps d'équilibre déterminé après une étude cinétique est de 45 minutes, avec un rendement 52% à température ambiante 20 °C et à pH=6,25.
- Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée lorsque le pH croit, le meilleur du rendement est obtenu à un pH égal à 6. Ainsi Les feuilles d'olives permettent une meilleure rétention des ions Zn^{++} 51% pour une concentration d'adsorbant de 20g/l et température à 45°C de rendement 68%.
- L'ajoute de sel NaCl a défèrent concentration 0.01 et 0.1 a donne augmentation très satisfaisante d'un rondement d'adsorption a leur jusqu'à 96%
- L'application des modèles de Freundlich et de Langmuir sur l'isotherme d'adsorption a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables sur le domaine de concentration étudié, L'adsorption des ions Zn^{++} est en monocouche sur Les feuilles d'olives et de déterminer les paramètres des équations de Freundlich et de Langmuir respectivement le $n=0.212$, $K= 0.065$ $q_m=2$ mmol/g, $b= 0.087$ l /mmol.

PERSPECTIVES

Actuellement, il semble que les déchets forestiers et agricoles puissent être utilisés pour la décontamination des effluents industriels contenant des ions de métaux lourds, il reste cependant de nombreuses voies de recherche dans ce domaine. Elles peuvent s'orienter autour de l'axe suivant :

Approfondir l'étude d'adsorption par les feuilles d'olives des conditions meilleures avec des techniques d'analyses plus sophistiquées Avec :

- D'autres métaux lourds.
- Des mélanges de métaux lourds.
- D'autres polluants que ces métaux lourds par exemple les polluants organiques d'autres adsorbants (argiles autres, charbon actif adsorbants végétaux).
- L'étude d'adsorption par les feuilles d'olives dans le domaine purification de l'effluent gazeux et la dépollution des sols.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Iallas, S., Athanasiades, V., Gortzi, O.; Bounitsi, M., Giovanoudis I., Tsaknis J., Bogaitzis, F., 2011. Enrichment of table olives with polyphenol extracted from olive leaves. Food chemistry, vol.127, PP.1521.
- [2] Bruneton J 2009 pharmacognosie phytochimie .plantes médicinales. 4 eme édition. PP 717-719.
- [3] Wright, C –I., Van –Buren, L., Kroner, C –I., Koning, M-M-G.2007 .Herbal medicines as diuretics . Journal of ethnopharmacology, vol.114, pp.1-31.
- [4] Ghedira, K .2008. L'olivier, journal de la phytothérapie, vol 6, p .83-89.
- [5] Boudhrioua, N., Bhloul, N., ben slimen, I., Kechaou, N., 2009, comparison on the total phenol content and the color of fresh and infrared dried olive leaves industrial corps bioproducts processing vol .86 PP .176-184.
- [6] Rebours, H. (1948). Situation actuelle de l'olivier en algérie. Série économique numéro 36.p .6.
- [7] Lee, O-H, Lee, B., Lee, J; H-B, Son J-Y ; Park C-S., Shetty, K., Kim; Y-C. 2009. Assessment of phenolics – enriched extract and fraction of olive leaves and their antioxidant activities, bio resource technology vol .100, pp.6107-6113.
- [8] Civantos, L. 1983 valorisation des sous –produits de l'olivier, réunion du comité technique FAO, 143-145.
- [9] Altıok, E. Recovery of phytochemicals (having antimicrobial and antioxidant characteristics) from local plants these in chemical engineering Izmir institute of technology .
- [10] Utilisation des composés de feuilles d'olivier comme agents antimicrobiens; application pour la conservation de la viande fraîche de Dinde Djamel DJENANE¹, Javier YANGÜELA², Fariza DERRICHE¹, Lydia BOUARAB¹, Pedro RONCALES² Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques. Département de Biochimie et de Microbiologie. Université Mouloud Mammeri. BP 17,15000-Tizi-Ouzou, Algérie.

Bibliographie

- 2Faculté Vétérinaire. Département de Production Animale et Science des Aliments. Université de Zaragoza. C/Miguel Servet, 177, 50013-Zaragoza.Espagne
- [11] L. Dommage et J.Flahaud, Chimie générale et minérale, Tome 2, Ed .SCE. P.494.
- [12] C.Lion and Al .Soc .Chim. Belges, 104, 515,1995.
- [13]: J.Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [14] : E:\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia_222\Zinc - Wikipédia.htm
- [15] H.Ramdani, l'amélioration de la mise en solution de l'oxyde de zinc au niveau de la lixiviation, Projet de fin d'étude, 2005.
- [16] Afadil Hassan Doudou « influence du refroidissement sur la solidification du zinc et de ses alliages », projet de fin d'étude ,2004
- [17] M.Pluhator,A.Thomson ,R.Fedork"Clinical aspects of trace elements», Can J Gastroenterol, 10(2),97-103,1996.
- [18] Pichard .A. Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N° code 257-Version2. Doc, p. 1-83. (2002).
- [19] Marcos. L. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat, université de Nantes., p. 281. (2001)
- [20] Boussahel R., (2001) Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination, Thèse de l'Université de Limoges, n°17.
- [21] A. Houas, I. Bakir., M. Ksibi et E. ElalaluiL, (1999) « Étude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40
- [22] J-F -F B. Sc. Chémie- Récupération de métaux en solution biomasses végétales: application par adsorption sur différentes des effluents industriels-Mémoire présenté « pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) » Université du Québec INRS-Eau (mars 2001)
- [23]R .PAPIN, l'adsorption , technique de l'ingenieur J2730/32/ 34 , 1965 »,
- [24] Boussahel R., (2001) Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination, Thèse de l'Université de Limoges, n°17.
- [25] G. McKay, Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibriu
- [26] S. Caillère S.Hénin et M. Rautereau Minéralogie des argiles, Classification et Nomenclature ,Tome 2,2^{ème} édition Masson ,Paris ,1982.
- M and batch contact-time studies. J. Chem. Technol. Biotechnol., 32 (1982) 759–772.

Bibliographie

[27] Krupka. KM . Understanding variation in partition coefficient, K_d , Values. Environmental protection Agency . (1999).

[28] L, Langmuir, journal of American Chemical society 40, 1361, 1918.

[29] H .Freundlich ,Colloid and Capillary chemistry , Methuen ,London ,1926.

Résumé

L'objectif de ce mini projet est d'étudier la possibilité d'appliquée les feuilles d'olive comme déchet après élagage dans le domaine d'élimination des métaux lourds. L'étude préliminaire au niveau du laboratoire, des résultats satisfaisants sont obtenues par l'élimination des Zn^{++} avec un temps contact de 45 minutes, un rendement égale 52 % à $pH = 6,25$ et à une température de $20^{\circ}C$. Des bonnes améliorations des rendements d'adsorption sont obtenues sous l'effet d'augmentation de la température et l'ajout de sel $NaCl$. l'isotherme d'adsorption est en accord avec les modèles théoriques d'adsorption de Freundlich et de Langmuir, dont on a déterminés les paramètres respectivement $n=0.730$, $K= 0,18$ et $q_m=2$ mmol/g, $b= 0.617$ l/mmol.

ملخص

انتزاع مجال في الأشجار قص عملية بعد كنفياث الزيتون أوراق تطبيق إمكانية هودراسة المشروع هذا من الهدف في Zn^{++} شوارد بانتزاع مرضية نتائج اعطت المختبر سثوى على أولية الدراسة . المائي لوسط ا من الثقيلة المعادن تأثير تحت الانتزاع مردودية لنسبة ايجابية تحسينات . $pH = 6,25$ عند 52% المرودية نسبة و دقيقة 45 يقدر وقت فروندليتش نظرية النمادج مع يتوافق الامتزاز ايزوترم.الصوديوم كلوريد.الملح وإضافة الحرارة درجة ارتفاع $n=0.730$, $K= 0,18$ et $q_m=2$ mmol/g, $b= 0.617$ l/mmol. على ثوابتها تحديد تم والتي لونقمير

summarizes

The objective of this mini project is to study the possibility of the applied olive leaves as waste harsh pruning in the field of heavy metal removal. The preliminary study in the laboratory, satisfactory results are obtained by the elimination of Zn^{++} with a contact time of 45 minutes, a performance equal 52% at $pH = 6,25$ and at a temperature of $20^{\circ}C$. Good adsorption performance improvements are obtained as a result of temperature increase and the addition of $NaCl$ salt. Adsorption isotherm is in agreement with theoretical adsorption Freundlich and Langmuir models which we have determined the parameters respectively $n = 0.730$, $K = 0.18$ and $q_m = 2$ mmol / g, $b = 0.617$ l / mmol.

