

## Etude du potentiel d'utilisation des déchets agroalimentaires, les grignons d'olives et les noyaux de date pour récupération et adsorption des métaux lourds

N. Babakhouya<sup>(1,2)</sup>, S. Boughrara<sup>(1)</sup>, F. Abed<sup>(1)</sup>, N. Abai<sup>(1)</sup>, S. Midoune<sup>(2)</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Recherche en Technologie Alimentaire Faculté des Sciences de l'Ingénieur Université de Boumerdes 35000-Boumerdes, Algérie

<sup>2</sup> Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques

\*Corresponding author : nawelamini@yahoo.fr

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received : 11/01/2015

Accepted : 15/03/2015

#### Key Words:

Valorisation,  
Grignon d'olive,  
Noyau de dattes,  
Adsorption,  
Modélisation

#### Key Words :

Valorization ;  
Olive pomace ;  
Date pits ;  
Adsorption ;  
Modeling.

### ABSTRACT/RESUME

**Résumé :** La présente étude porte sur l'application d'un adsorbant naturel préparé à base de grignon d'olives et de noyaux de dattes à différents pourcentages dans le domaine de traitement des effluents liquides industriels. Dans notre travail nous nous sommes intéressés à son application pour le cadmium (métal lourd). L'effet de plusieurs paramètres tel que le temps de contact, la concentration initiale en ions de cadmium, et le pH de la solution a été étudié en système en batch. Une modélisation des isothermes d'adsorption a été effectuée à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin et leur coefficient de corrélation obtenus, indiquent que le modèle de Langmuir est favorable pour la plupart des proportions d'adsorbants.

**Abstract:** This study focuses on the application of a natural adsorbent prepared based olive pomace and date pits in different percentages in the field of treatment of industrial liquid effluents. In our work we are interested in its application for cadmium (heavy metal).

The effect of several parameters such as the contact time, the initial concentration of cadmium ions, and the pH of the solution was studied in a batch system.

A modeling of adsorption isotherms was carried out using the isotherm models Langmuir, Freundlich and Temkin and their correlation coefficient obtained indicate that the model Langmuir is favorable for most adsorbents proportions.

### I. Introduction

Les métaux lourds d'origine naturelle ou bien provenant des rejets industriels sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants à des concentrations élevées [1].

L'élimination des ions de cadmium des eaux usées industrielles est l'un des problèmes importants qui doivent être résolus car il est considéré comme l'un des métaux toxiques s'accumulant lentement dans les organismes vivants provenant de la chaîne alimentaire [2] et qui a plusieurs effets nocifs sur la santé humaine tel que : les lésions rénales, l'hypertension, la protéinurie...etc.

Des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds, polluants des eaux usées à des concentrations élevées.

Certains de ces processus sont : la coagulation, la flottation, la précipitation chimique et l'adsorption. Cette dernière peut être considérée comme une méthode efficace et économique pour l'élimination des métaux lourds à de faibles concentrations.

Au cours des dernières années, diverses études ont démontré le potentiel de divers adsorbants naturels

pour la récupération des métaux lourds en solution [3, 4].

Ainsi des travaux de recherche ont, entre autres, porté sur la capacité de fixation des métaux sur des écailles d'arachides [5], des écailles de cacao [6], des noix de coco [7], des grignons d'olives et des noyaux de dattes [8,9].

Les déchets de grignon d'olives et de noyaux de dattes ont été largement utilisés comme charbon actif [10, 11]. Bien que le charbon actif obtenu a été signalé comme étant adsorbant, le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui le rend non concurrentiel du point de vue économique. Aussi, l'utilisation des grignons d'olives et des noyaux de dattes dans leur forme native n'a pas donné des résultats satisfaisants [12, 13].

En s'inspirant de l'idée d'alliage des métaux on a procédé donc au mélange entre les deux matériaux. Notre travail est essentiellement axé sur l'étude des isothermes d'adsorption par des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin tout en étudiant l'effet de certains paramètres tel que : le temps de contact, la concentration initiale en ions de cadmium, le pH de la solution et la température, à fin de valoriser la solution solide préparée à base de grignons d'olive et de noyaux de dattes.

## II. Matériel et méthodes

### II.1. Préparation de la matière première

Les grignons d'olives utilisés dans cette étude ont été prélevés au niveau de la région de Beni Amrane – Boumerdès – Algérie, durant la période oléicole 2006-2007. L'échantillon prélevé est constitué de pulpes et de fragments de noyaux. Il a été conditionné dans des sacs en plastique. Pour les

noyaux de dattes, ceux utilisés dans notre étude ont été prélevés au niveau de la région de Ouêrgla – Algérie.

Les grignons d'olive ainsi que les noyaux de dattes sont d'abord lavés plusieurs fois à l'eau courante afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes, puis à l'eau distillée. Ils sont ensuite épuisés par de l'hexane pour éliminer l'huile résiduel. La matière première ainsi lavée et séchée subit un broyage grossier avec un broyeur électrique. Une fois broyé, chacun des deux matériaux subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de différentes ouvertures de maille (200 µ à 1000 µ)

Le choix de la granulométrie désirée est compris entre 500µ et 1000µ. On procède à la préparation des différents échantillons avant de passer à l'étape de traitement chimique. Pour cela on mélange les deux matériaux à des pourcentages variant comme indiqué dans le tableau 1.

On fait subir à chacun de ces mélanges une activation chimique au moyen d'une solution aqueuse d'acides phosphorique (3N) à un rapport massique égal à 2g d'acide/g de matériaux, pendant 3 heures. La température de la solution est maintenue à environ 100°C avec un reflux total des vapeurs. Après traitement, le solide est séparé par filtration simple, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée à chaud pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement à une valeur neutre et enfin séché à 105°C jusqu'à poids constant.

Tableau 1 .différents pourcentage de grignon d'olive et de noyau de dattes mélangés

N° d'échantillon	quantité de grignon d'olive Mélangé en %	quantité de noyau de dattes Mélangé en %
1	0	100
2	10	90
3	90	10
4	100	0

On fait subir à chacun de ces mélanges une activation chimique au moyen d'une solution aqueuse d'acides phosphorique (3N) à un rapport massique égal à 2g d'acide/g de matériaux, pendant 3 heures. La température de la solution est maintenue à environ 100°C avec un reflux total des vapeurs. Après traitement, le solide est séparé par filtration simple, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée à chaud pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement à une valeur neutre et enfin séché à 105°C jusqu'à poids constant

### II.2. Caractérisation des adsorbants à différentes proportions préparés

#### II.2.1. Analyse structurale par spectroscopie FTIR

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels.

Les analyses de spectroscopie I.R ont été effectuées au niveau de laboratoire de la faculté des sciences, université de Boumerdès à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type "Nicolet 560 FTIR" couplé à un ordinateur digital

permettant le tracé des spectres entre [4000 et 400 cm<sup>-1</sup>].

## II.2.2. Essais d'adsorption du cadmium

### II.2.2.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Cadmium:

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 0.2g d'adsorbant dans un volume de 15 ml de la solution de métal à 350 tr/min jusqu'à que l'équilibre est atteint. La concentration de la solution synthétique du cadmium était d'environ 17 mg/l et le pH initial est de 5.6. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 µm de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

La quantité du métal adsorbé par le poids sec d'adsorbant est calculée comme suit :

$$Q_t = (C_i - C_t) \times V / M$$

Où :

**V** : est le volume de la solution en (L).

**C<sub>i</sub> et C<sub>t</sub>** : sont respectivement, la concentration du métal à « t » initial et à l'instant « t » en (mg/l).

**M** : est le poids sec d'adsorbant en (g).

### II.2.2.2. Influence de la concentration initiale en métal

L'effet de la concentration initiale en métal a été étudié par la même procédure que précédemment en variant la concentration initiale entre 17 mg/l et 81.85 mg/l et en fixant le temps de contact à 120mn. Le pH initial est de l'ordre de 5.6

### II.2.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons étudié les isothermes d'adsorption du Cadmium sur les différents adsorbants à l'aide des modèles simples à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich ainsi que le modèle de Temkin.

### II.2.2.4. Influence du pH

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) à 350 tr/min d'une masse fixe de 0.2g d'adsorbant dans un volume de 15 ml de la solution synthétique du cadmium à une concentration de 17mg/l jusqu'à que l'équilibre est atteint après un temps prédéterminé de 120mn. Le

pH initial est ajusté au moyen des solutions de NaOH (1N) et HCl (0.1N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (2, 3, 4, 5, 6, 7 et 9).

## III. RÉSULTAT ET DISCUSSION

### III.1. Caractérisation des adsorbants à différentes proportions préparés

Après avoir obtenu les adsorbants à différentes proportions, on procède à leur caractérisation par Analyse structurale par spectroscopie FT I R. Les spectres d'analyse par IR obtenus sur les différents adsorbants montre la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements hydroxyles C-N, C=O, C-H, -COOH, N-H... (Tableau 3).

Ces résultats nous permettent de conclure que les ions métalliques vont se lier aux adsorbants par des interactions avec les groupements actifs OH et -COOH

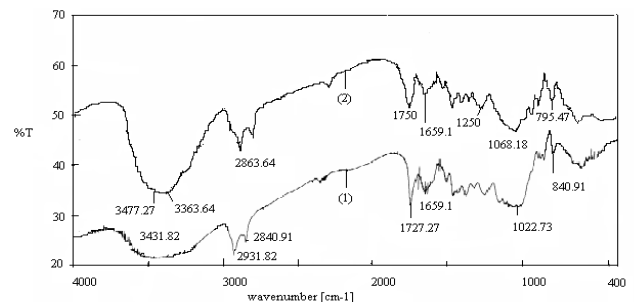


Figure 1 . Spectre IR de 100% NDN (1) et 100% NDI (2)

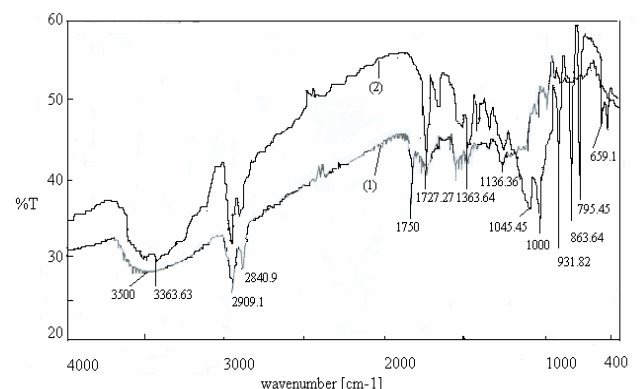


Figure 2 .Spectre IR de 100% GON (1) et 100% GOI (2)

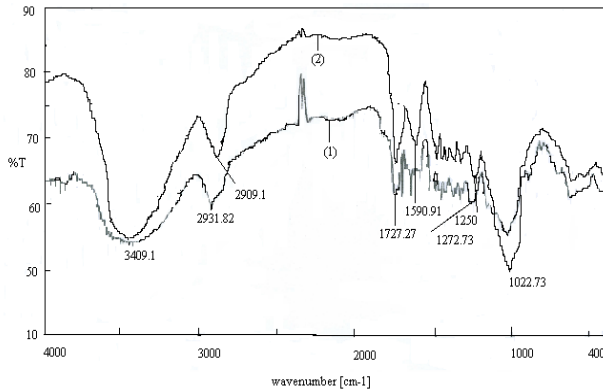


Figure 3 .Spectre IR de 50% GON (1) et 50% GOI (2)

### III.2. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Cadmium

Le temps de contact choisis était entre 10 et 420min à une température ambiante de 20°C. Le pH initial mesuré était de 5.6 et il a été maintenu constant durant tout l'essai. La concentration d'adsorbant était de 17mg/l.

D'après les figures 8 et 9 on constate que l'adsorption du Cd (II) par les différents adsorbants était initialement faible et l'équilibre pour les différentes concentrations était atteint après 60min. Donc le temps de contact de 120min était considéré comme un temps idéal pour la rétention du Cd(II) sur les différents adsorbants.

La cinétique d'adsorption était initialement très rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des différents adsorbants. Ensuite elle est devenue plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre et cela peut être dû à la diminution de la surface de contact après occupation de la majorité des sites actifs par les ions de Cd(II) et donc les ions restant en solution deviennent concurrents entre eux mêmes.

En comparant entre les proportions d'adsorbants à l'état natif et ceux traités chimiquement on constate que les quantités maximale adsorbée était obtenu dans le cas des proportion à l'état natif mais on ne peut pas se baser sur ces résultats vue que les adsorbants ont une forme hétérogène et des caractéristiques instables dépendant de l'origine la période de récolte et le temps de stockage de la matière première alors que le traitement chimique permet d'avoir une structure homogène et des caractéristiques stables. Aussi on peut noter l'effet du mélange sur l'amélioration de la capacité d'adsorption qui est nettement remarqué dans le cas des proportions d'adsorbants traités chimiquement.

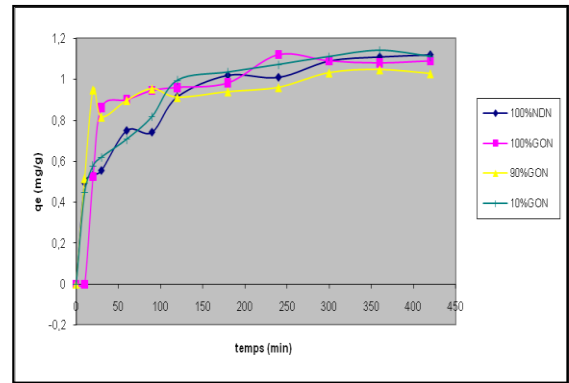


Figure 4 . Capacité d'adsorption du cadmium en fonction du temps de contact (adsorbant à l'état natif) ( $C_0=17\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=5.5$ ,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$ ,  $w = 350 \text{ tr/ mn}$ ).

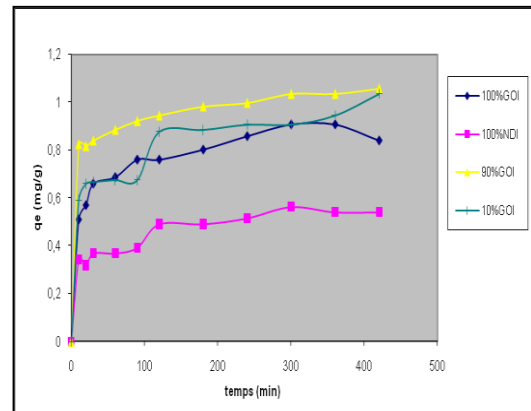


Figure 5 . Capacité d'adsorption du cadmium en fonction du temps de contact (adsorbant à l'état imprégné) ( $C_0=17\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=5.5$ ,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$ ,  $w = 350 \text{ tr/ mn}$ ).

### III.3. Influence de la concentration initiale en métal

Les résultats présentés par la figure 6 indique qu'avec l'augmentation de la concentration initiale en Cd(II), le pourcentage de réduction de cet ion métallique diminue alors que sa quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $q_e$ ) augmente. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale en ions de Cd (II) peut être due à l'augmentation de la surface spécifique d'adsorption. D'après les résultats obtenus dans le cas d'adsorbant non traités chimiquement on constate que le mélange des deux adsorbants permet d'améliorer leur capacité adsorptive,

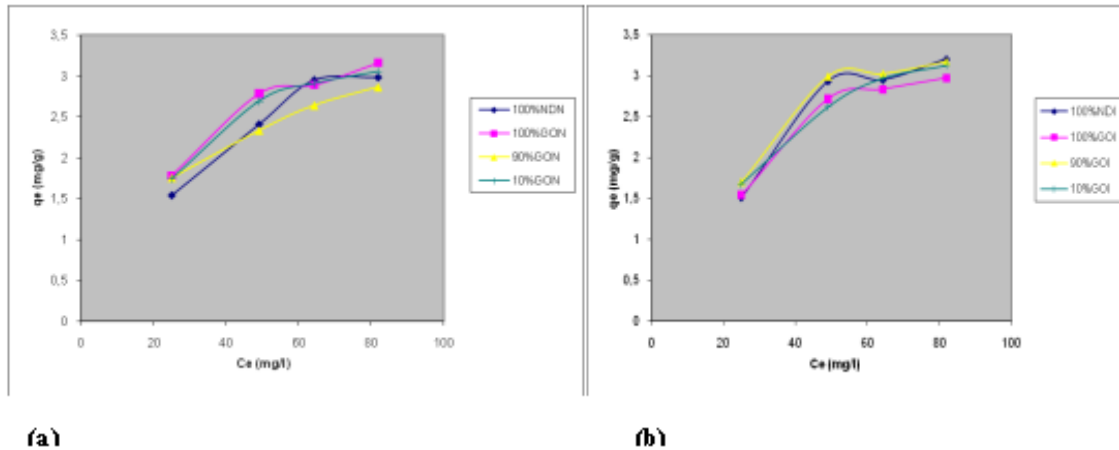


Figure 6 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur des adsorbants : (a) à l'état natif ( $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 120\text{ mn}$ ,  $w = 350\text{tr/mn}$ ,  $\text{pH} = 5.5$ ), (b) à l'état imprégné ( $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 120\text{ mn}$ ,  $w = 350\text{tr/mn}$ ,  $\text{pH} = 5.5$ )

### III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme obtenue est du type L correspondant à une adsorption d'une couche monomoléculaire, d'où la possibilité d'appliquer aussi bien la loi de Langmuir que celle de Freundlich. Les paramètres d'isothermes de

Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont calculés de la même manière que les travaux de recherches cités dans la littérature [15,16]. Les paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin sont récapitulés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin pour les différents types d'adsorbants utilisés

types d'adsorbants	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich			paramètres de Temkin		
	qm (mg/g)	b	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub> x 10 <sup>4</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	aT	bT	R2
100% NDN	0,589	<b>6,089</b>	0,9731	20,025	0,876	0.368	<b>0,9945</b>	2,148	3544,229	0,9544
100% GON	<b>3,199</b>	0.996	0,9464	<b>121,179</b>	<b>1,708</b>	0.187	0,9561	90,377	6372,199	0,9824
90% GON	2,361	1,309	0,7587	92,471	1,684	<b>0.107</b>	0,3761	101,19	7312,83	0,937
10% GON	2,072	1,598	0,9196	75,875	1,518	0.222	0,9744	37,713	5768,914	0,9925
100%NDI	0,486	9,633	0,9021	12,667	0,957	0.378	0,7847	3,221	3578,573	0,7274
100%GOI	0,575	6,769	0,9783	18,017	0,961	0.352	0,9194	3,117	3769,512	0,8791
90%GOI	<b>1,41</b>	2,47	0,9763	<b>49,226</b>	<b>1,539</b>	<b>0.217</b>	0,8207	17,601	4801,746	0,8363
10%GOI	1.266	2,578	0,986	47,158	1,32	0.250	<b>0,9953</b>	8,281	4465,677	0,9928

### III.5. Influence du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. Les figures 7 et 8 nous montre l'effet du pH sur l'adsorption du cadmium. On constate d'après ces deux figures que la capacité d'adsorption pour les différents types

d'adsorbants augmente avec l'augmentation du pH de la solution. Les résultats montrent que le pH acide est défavorable pour l'adsorption des ions de cadmium. Ces résultats corroborent les travaux menés par Francesca Pagnanelli et al [8] qui ont

fait l'étude de la biosorption des métaux sur un déchet d'agriculture, le grignon d'olive.

A pH acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une répulsion électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant causées par les protons  $H^+$  et les charges positives du cadmium [12,14]. Entre pH 5 et 7 on remarque une augmentation en capacité d'adsorption des ions métalliques ce qui peut être expliqué par la dissociation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant et qui deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution. Au delà du pH 7 on constate une diminution de capacité de rétention du cadmium due à la précipitation des ions de cadmium sous forme de  $Cd(OH)_2$ . Aussi on constate que le mélange des deux adsorbants permet l'amélioration de leur capacité adsorptive.

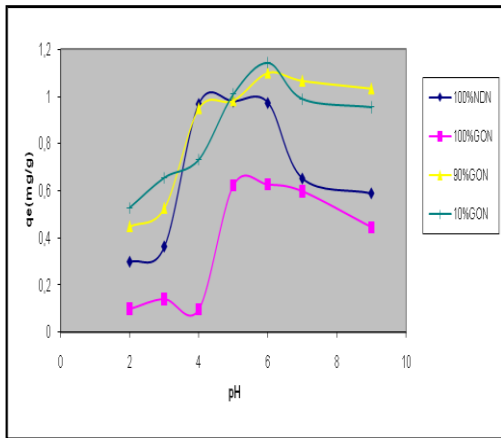


Figure 7. Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ( $C_o=17mg/l$ ,  $t = 120 mn$ ,  $w = 350tr/mn$ ,  $T^{\circ}=20^{\circ}C$ )

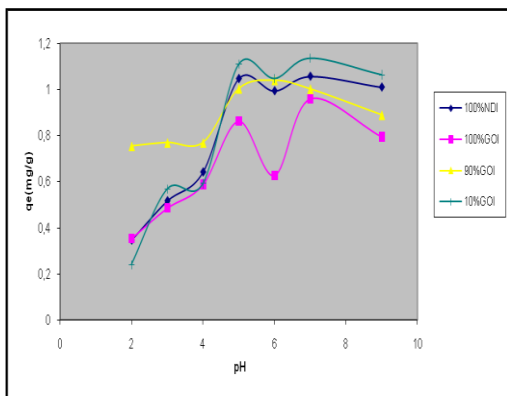


Figure 8. Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ( $C_o=17mg/l$ ,  $t = 120 mn$ ,  $w = 350tr/mn$ ,  $T^{\circ}=20^{\circ}C$ )

#### IV. Conclusion

Notre travail a montré que Le mélange entre les deux matériaux au moyen d'un traitement chimique par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) a permis de créer une nouvelle solution solide homogène avec des caractéristiques adsorptives plus performantes. L'étude de l'adsorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination du Cadmium par les différentes proportions d'adsorbants, est meilleure aux pH compris entre 5 et 7, la capacité maximale d'adsorption est notée dans le cas du mélange d'une petite fraction de grignon d'olive avec les noyaux de dattes (90% de noyau de dattes et 10% de grignon d'olive). L'isotherme de Langmuir ainsi que l'isotherme de Freundlich sont favorable pour l'adsorption du Cadmium sur les différentes proportions d'adsorbants alors que l'isotherme de Temkin n'a pas donné des résultats fiables que pour les échantillons à l'état naturel

#### V. Références bibliographiques

1. Yakup Arica, M., Tuzun, I., Yalçin, E., Ince, O., Bayramoglu, G., 2005. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process. Biochem.* 40. 2351-2358
2. Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M., 2006. Characterisation of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J. Hazard. Mater.* 134 (1-3). 257-267.
3. Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., et Adrian, D. D. 1999. A Review of potentially low-cost sorbent for heavy metals. *Water Res.* 33 : 2469-2479.
4. Fiset, J. F., Ben Cheikh, R., et Tyagi, R. D. 2000. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluent par adsorption sur les sciures et les écorces de bois. *Rev. Sci. Eau*, 13(3) : 323-347.
5. Randall, J. M., et Hautala, E. 1975. Removal of heavy metal ions from waste solutions y contact with agricultural by products. *Proc. Ind. Waste conf.* 30 : 412-422.
6. Fiset, J. F., Tyagi, R. D., et Blais, J. F. 2002. Cocoa shells as adsorbents for metal recovery from acid effluent. *Water Pollut. Res. J. Can.* 37(2) : 379-388.
7. Bosinco, S., Roussy, J., Guibal, E., et Leclourec, P. 1996. Interaction mechanisms between hexavalent chromium and cornocob. *Environ. Technol.* 17 : 55-62.
8. Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F., Toro, L., 2003. « Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling ». *Chemical Engineering Science* 58: 4709 – 4717.
9. Badie S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy, 2002. « Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid ». *Microporous Mesoporous Materials* 52, 105 – 117.
10. Kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H., et Celik, A., 2008. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by  $ZnCl_2$  activation. *Bioresource Technol.* 99 : 492-501.
11. Bouchenafa-Saib, N., Grongre, P., Verhasselt, P., Addoun, F., Dubois, V., 2005. Effect of oxidant treatment of date pits active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzène. *Applied catalysis A: General.* 286: 167-174.
12. 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 solutions by olive stone waste. *Separation and Purification Technol.* 50: 132-140.

13. Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Mahadmeh, L., 2003. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*. 39 : 193-202
14. Doyurum, S., Celik, A., 2006. «Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake». *Journal of Hazardous Materials B138*: 22 – 28.
15. [15] Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2005. investigations of Ni(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials 127*, 120 – 128.
16. Dundar, M., Nuhoglu, C., Nuhoglu, Y., 2008. Adsorption of Cu (II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous Materials 151*, 186 – 195.

**Please cite this Article as:**

Babakhouya, N., Boughrara, S., Abed, F., Abai, N., Midoune, S., Etude du potentiel d'utilisation des déchets agroalimentaires, les grignons d'olives et les noyaux de date pour récupération et adsorption des métaux lourds, *Algerian J. Env. Sc. Technology*, 1:1 (2015) 4-10