République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Yahia Fares de MEDEA
Faculté de Technologie



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT

THESE DE DOCTORAT (LMD)

En Génie des Procédés
Spécialité : **Modélisation des Phénomènes de Transport en Sciences d'Eau et de l'Environnement**

Thème

Valorisation d'une biomasse végétale dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds

Présenté par :
TURKMAN Meriem

Devant le jury :

Krea Mouhamed	(PR)	Univ-Médéa	Président
Bouras Omar	(PR)	Univ-Blida	Examinateur
Tassist Amina	(MCA)	Univ-Médéa	Examinatrice
Moulai-Mostefa Nadji.	(PR)	Univ-Médéa	Directeur de thèse
Zouambia Yamina	(MCA)	Univ-Médéa	Invitée

Promotion 2018-2019

REMERCIEMENTS



Je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont spécialement à Monsieur Nadji MOULAI MOSTEFA, Professeur à l'Université de Médéa, mon encadreur et directeur de thèse. Je lui exprime ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail. J'ai su apprécier votre aide et vos conseils précieux durant la préparation du doctorat.

Ce projet a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de matériaux et environnement de l'université Dr Yahia Farés de Médéa.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à Madame ZOUAMBIA pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, et pour l'aide morale et pratique.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Mohamed KREA, Professeur à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également au Monsieur Omar BOURAS, Professeur à l'Université Saad DAHLAB de Blida, pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury de soutenance. Mes mots ne suffisent pas pour décrire mes remerciements, mon respect et mon appréciation pour lui.

Je tiens également à remercier Madame Amina TASSIST, Maitre de conférences à l'université de Médéa, d'avoir bien voulu juger ce travail. C'est un honneur pour moi.

Pour leurs aides, leur patience, leur disponibilité et leurs compréhensions, j'adresse mes vifs remerciements à : ma cousine Naila, T.S , M.M, Sarah Turkman, Mr Gharbi Ibrahim, Amel Achenani…



DEDICACES



A mes adorables et agréables parents, mes yeux, et mon guide dans ma vie…

A mon Mari et mes Princes …

A mes frères et mes sœurs ainsi que leurs petites familles de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail et surtout la princesse HIBBAT ALLAH.

A mes amies, surtout Naila et Amina Benaouda…

A tous mes enseignants de ma 1^{ére}année jusqu'à ce jour…

الى كل من احب العلم و لم يَصِلْ

ABSTRACT

The present study focuses on the valorisation of two types of biomasses, cider vinegar (RVC) residues and citrange peels (EC) in the field of the treatment of copper-laden waters. The peels of citrange have been chemically activated by sodium hydroxide (ECM) in order to obtain a better sorption capacity. The materials used (RVC and ECM) were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX). A study of the biosorption of copper ions in batch mode for the two supports was carried out by studying the effect of the various parameters such as the pH of the solution, granulometry, stirring speed, initial concentration of the ions of copper, and contact time. Modeling of the experimental results was carried out using the most known kinetic models and isotherms. The obtained results demonstrated the effectiveness of the two biomasses for the removal of metal ions (q_{max} = 63.92 mg/g for RVC and 44.92 mg/g for ECM). The sorption energy calculated by the DR isotherm was found in the order of 9.64 kJ/mol for RVC and 19.38 kJ/mol for ECM, indicating that the biosorption of Cu (II) on these biosorbents is endothermic. This also showed that the interactions are of ionic exchange type for RVC and particle diffusion type for ECM. Another part was carried out on the biosorption of copper ions by RVC using continuous (dynamic) mode. The obtained results showed that the biosorption of copper ions on a column depends on the height of the bed, feed rate and initial concentration of the metal solution.

Key words: Copper, Cider vinegar residues, Modified citrange peels, Biosorption, Modeling.

RESUME

La présente étude porte sur la valorisation de deux types de biomasses, les résidus du vinaigre de cidre (RVC) et les écorces de citrange (EC) dans le domaine de traitement des eaux chargés en cuivre. Les écorces de citrange ont été activées chimiquement par l'hydroxyde de sodium (ECM) en vue d'obtenir une meilleur capacité de sorption. Les matériaux utilisés (RVC et ECM) ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage couplée à une analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDX). Une étude de la biosorption des ions de cuivre en mode batch pour les deux supports a été réalisée en étudiant l'effet des différents paramètres tels que le pH de la solution, la granulométrie, la vitesse d'agitation, la concentration initiale des ions de cuivre, et le temps de contact. Une modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée à l'aide des modèles cinétiques et des isothermes les plus connues. Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité des deux biomasses pour l'élimination des ions métalliques (q_{max}= 63.92 mg/g pour RVC et 44.92 mg/g pour ECM). L'énergie de sorption calculée par l'isotherme D-R a été trouvée dans l'ordre de 9.64 kJ/mol pour RVC et de 19.38 kJ/mol pour ECM, ce qui indique que la biosorption de Cu(II) sur ces biosorbants est endothermique. Cela indique également que les interactions sont de type échange ionique pour RVC et de type diffusion de particules pour ECM. Une autre partie a été effectuée sur la biosorption des ions de cuivre par RVC en utilisant le mode continu (dynamique). Les résultats obtenus ont montré que la biosorption des ions de cuivre sur colonne dépend de la hauteur du lit, du débit d'alimentation et de la concentration initiale de la solution métallique.

Mots clés : Cuivre, Résidus du vinaigre de cidre, Ecorces de citrange modifiées, Biosorption, Modélisation.

ملخص

تركز الدراسة الحالية على تثمين نوعين من الكتلة الحيوية مخلفات خل التفاح (RVC) وقشور النارنج (EC) في مجال معالجة المياه المحملة بالنحاس . قشورالنارنج تم تنشيطها كيميائيا بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (ECM) من أجل الحصول على قدرة أفضل على الامتصاص. المواد المستخدمة (RVC و ECM) تم وصفها بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، ومسح المجهر الإلكتروني إلى جانب تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM / EDX). تم إجراء دراسة لامتصاص الأيونات النحاسية بطريقة الدفعات للدعامتين من خلال دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل الأس الهيدروجيني للمحلول ، حجم الحبيبات ، سرعة التحريك ، التركيز الأولي لأيونات النحاس ، ووقت الاتصال. تمت نمذجة النتائج التجريبية باستخدام نماذج الحركية و الايزوترم الأكثر شيوعًا. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها فعالية كل من الكتلة الحيوية لإزالة الأيونات المعدنية (q_{max} = 63.92 mg / g لـ RVC و44.92 mg / g لـ ECM) . طاقة الامتصاص التي تم حسابها عن طريق ايزوترم DR وجدت تعادل قيمة 9.64 kJ/mol بخصوص RVC و19.38 kJ/mol بخصوص ECM ، مشيرا إلى أن الامتصاص الحيوي لشواد النحاس Cu (II) على هذه الكتل الحيوية هو ماص للحرارة. هذا يشير أيضًا إلى أن التفاعلات هي من نوع التبادل الأيوني للكتلة الحيوية RVC ومن نوع نشر الجسيمات بالنسبة للكتلة الحيوية ECM. جزء اخر تم انجازه حول الامتصاص الحيوي لشوارد النحاس بطريقة الوضع المستمر(الديناميكي) . النتائج المتحصل عليها اثبتت ان امتصاص شوارد النحاس في عمود يعتمد على ارتفاع السرير ومعدل التدفق والتركيز الأولي للمحلول المعدني.

الكلمات المفتاحية: شوارد النحاس, مخلفات خل التفاح, قشورالنارنج المعدلة, الامتصاص الحيوي, النمذجة

Table des matières

RESUME
REMERCIEMENTS
TABLE DES MATIERES
LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES SYMBOLS
INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction 4
I.2. Etat de connaissance sur le cuivre 4
I.2.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre 5
I.2.2. Toxicité de cuivre 5
I.2.3. Effluents contenant le cuivre 6
I.2.4. Techniques d'élimination du cuivre des effluents aqueux 7
I.3. Adsorption sur des supports biologiques ou biosorption 9
I.3.1. Définition de la biosorption 9
I.3.2. Mécanisme de la biosorption 10
I.3.3. Phénomènes d'adsorption/absorption/sorption 13
I.3.4. Facteurs influençant le processus de biosorption 15
I.3.5. Aspect quantitatif de la biosorption 17
I.3.6. Isothermes d'adsorption 17
I.3.7. Modélisation linéaire et non linéaire des isothermes d'adsorption 18
I.3.7.1. Isotherme de Langmuir 18
I.3.7.2. Isotherme de Freundlich 19
I.3.7.3. Isotherme de Temkin 20
I.3.7.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich 20
I.3.7.5. Isotherme de Toth 21
I.3.7.6. Isotherme de Flory–Huggins 21
I.3.7.7. Isotherme de Harkins-Jura 21
I.3.7.8. Isotherme de Halsey 22
I.3.7.9. Isotherme de Hill 22
I.3.7.10. Isotherme de BET 22

I.3.7.11. Isotherme de Sips ou Langmuir-Freundlich 23
I.3.7.12. Isotherme de Redlich–Peterson 23
I.3.7.13. Isotherme of Frenkel-Halsey-Hill 23
I.3.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption 24
I.3.8.1. Modélisation mathématique de la cinétique d'adsorption en mode batch 24
I.3.8.2. Modélisation mathématique de la cinétique d'adsorption en colonne 27
I.3.9. Travaux réalisées sur la biosorption du cuivre 28
I.4. Biosorbants naturels 30
I.4.1. Définitions 30
I.4.2. Classification des biosorbants 32
I.4.3. Déchets agricoles 32
I.4.4 Modification des biosorbants 34
I.4.5 Méthodes de caractérisation des biosorbants 35
I.5. Conclusion 35
Chapitre II : Matériel et Méthodes
II.1. Introduction 37
II.2. Matériels 37
II.2.1. Matériel biologique 37
II.2.1.1. Ecorces de citrange 37
II.2.1.2. Résidus du vinaigre de cidre 39
II.2.2. Matériel non biologique 41
II.2.2.1. Produits chimiques utilisés 41
II.2.2.2. Petit matériel et appareillage 41
II.3. Caractérisation physico-chimique du biosorbant 42
II.3.1. Granulométrie 42
II.3.2. Humidité 42
II.3.3. Densité réelle 42
II.3.4. Densité apparente 43
II.3.5. Porosité totale 43
II.3.6. Volume poreux total 44
II.3.7. pH du biosorbant 44
II.3.8. pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) 44
II.3.9. Détermination de la matière organique et de la matière minérale 45
II.4. Caractéristiques structurales et morphologique 45

II.4.1. Spectroscopie infrarouge 45
II.4.2. Surface spécifique 45
II.4.3. Analyse morphologique par MEB/ EDX 47
II.5. Méthode d'analyse des ions métalliques 47
II.5.1. Principe de la spectroscopie UV-Visible 48
II.5.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre 49
II.6. Etude de la biosorption des ions de cuivre 49
II.6.1. Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode batch 49
a/ Effet de la modification chimique 50
b/ Optimisation de la granulométrie 51
c/ Optimisation de la teneur en biomasse 51
d/ Optimisation du pH 52
e/ Optimisation de temps de contact 52
f/ Optimisation de la vitesse d'agitation 52
g/ Optimisation de la concentration initiale de la solution métallique du cuivre 53
II.6.2. Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode continu 53
II.6.2.1. Optimisation des paramètres 54
a/ Effet de débit d'alimentation 54
b/ Effet de la hauteur du lit 54
c/ Effet de la concentration initiale des ions de cuivre 54
54
II.6.3. Analyse statistique 54
II.6.4. Analyse d'erreurs 55
a/ Ecart type normalisée 55
b/ Somme des carrés des erreurs 55
c/ Erreur relative moyenne 56
d/ Chi carré non linéaire 56
e/ Coefficient de détermination 56

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction **57**
III.2. Caractérisation des biosorbants 57
III.2.1. Caractérisation physico chimique 57
III.2.2. Détermination du point de charge nulle pH_{pzc} 58

III.2.3. Caractéristiques structurales et morphologiques 60
III.2.3.1. Spectroscopie infrarouge 60
III.2.3.2. Caractérisation par MEB/ EDS des adsorbants 62
III.2.3.3. Calcul de la surface spécifique 65
III.3. Etude de la biosorption des ions de cuivre 67
III.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre 67
III.3.2. Effet des différents paramètres sur la biosorption des ions de cuivre en mode batch 68
III.3.2.1. Effet de la modification chimique 68
III.3.2.2. Effet de la granulométrie 69
III.3.2.3. Effet de la teneur en biomasse 71
III.3.2.4. Effet du pH 72
III.3.2.5. Effet de la vitesse d'agitation 76
III.3.2.6. Effet de la concentration initiale de la solution métallique du cuivre 78
III.3.3. Cinétiques de la biosorption 78
III.3.3.1. Ordre de la cinétique 79
III.3.3.2. Régression linéaire 80
III.3.3.3. Régression non-linéaire 82
III.3.3.4. Modèle de diffusion intra-particulaire 84
III.3.4. Isothermes d'adsorption 85
III.3.4.1. Isotherme de Langmuir 85
III.3.4.2. Isotherme de Freundlich 88
III.3.4.3. Isotherme de Temkin 88
III.3.4.4. Isotherme de D-R 89
III.4. Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode continu 90
III.4.1. Présentation de la courbe de percée de la biosorption du cuivre sur RVC 91
III.4.2. Effet de différents paramètres
III.4.1.1. Influence de la concentration initiale des ions de cuivre 94
III.4.1.2. Influence de la hauteur du lit 95
III.4.1.3. Influence du débit 95
III.5. Conclusion 96
Conclusion générale 98
Annexes
Références bibliographiques

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Diagramme de la distribution des espèces de cuivre 5
Figure I.2 Techniques d'élimination des éléments traces métallique 7
Figure I.3 Procédé d'osmose simple 8
Figure I.4 Mécanismes de la biosorption 11
Figure I.5. Mécanisme de la complexation 13
Figure I.6. Comparaison entre les deux modes d'adsorption à l'échelle industrielle 14
Figure I.7 Comparaison entre la physiosorption et chimisorption 15
Figure I.8 Les groupes fonctionnels et les classes de composés organiques représentatifs de la biomasse 31
Figure I.9 Différents types de déchets agricoles 33
Figure I.10 Enregistrement du nombre de publications dans des revues indexées contenant les mots-clés «Pelure » et «Adsorbants» entre 2000 et 2014 34
Figure II.1 Coupe transversale de citrange 38
Figure II.2: Schéma représentant (a) Citranges, (b) Ecorces de citrange non-modifiées broyés et tamisés (EC), (c) Ecorces de citrange modifiées broyés et tamisés (ECM) 39
Figure II .3. Production des pommes en Algérie durant les années 1961 et 2013 (I.T.A.F, 2018). 40
Figure II.4. Evolution de la production dans la région de Benchikao (DSA, 2018) 40
Figure II.5. Schéma représentant : **(1)** Vinaigre de cidre, **(2)** Les résidus du vinaigre de cidre **(3)** Les résidus du vinaigre de cidre après le séchage broyés et tamisés (RVC) 41
Figure II.6. Courbe typique de BET 47
Figure II.7. Montage de la biosorption des ions de cuivre en mode batch 51
Figure II.8. Courbe de percée 54
Figure III.1 Détermination de point nulle de charge (pH_{pzc}) 62
Figure III.2 Spectres FT-IR de RVC et ECM avant et après l'adsorption de Cu(II) 63
Figure III.3. Les spectres EDS avant l'adsorption:**(A) :**ECM **, (B) :** RVC 66
Figure III.4. Images de MEB pour les deux types de biosorbants avant et après l'adsorption de Cu(II) 67
Figure III.5. Calcule de la surface spécifique par BET pour ECM 69
Figure III.6. Calcul de la surface spécifique par BET pour RVC 70
Figure III.7. Courbe d'étalonnage du cuivre 71

Figure III. 8. Effet de la modification chimique 72

Figure III.9. Influence de la granulométrie sur la capacité de fixation de Cu^{2+} par ECM et RVC 73

Figure III.10. Influence de la teneur en biosorbant sur le rendement de la biosorption de Cu(II) par ECM et RVC (Concentration de la solution métallique=200 mg/L, vitesse d'agitation =150 tr/min, T = 25 °C, t=24h, granulométrie : [0.31, 0 ,4] mm) 75

Figure III.11. (A) : Effet du pH sur le rendement d'adsorption, (B) : Effet du pH sur la capacité de fixation des ions métalliques (Concentration de la solution métallique = 200mg/L ; vitesse d'agitation =150 tr/min ; T=25°C, teneur en biomasse = 10g/L, Granulométrie : [0.31, 0.4] mm, t= 24h) 76

Figure III.12: Diagramme de répartition des espèces de cuivre 78

Figure III.13. Réactions relatives à l'adsorption des ions métalliques 78

Figure III.14. (A) : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation des ions métalliques, (B) : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption (Concentration de la solution métallique =200 mg/L ; $pH_{initiale}$ =5 ±0.1, T = 25 °C, teneur en biomasse = 10g/L, granulométrie : [0.31, 0.4] mm, t= 24h) 80

Figure III.15. Effet de la concentration initiale des ions de cuivre sur la capacité de fixation de Cu(II) ($pH_{initiale}$ = 5*±0.1*, T=25°C, teneur en biomasse =10 g/L, granulométrie= [0.31, 0.4] mm, vitesse d'agitation = 150tr/min, t=3h) 81

Figure III. 16 Effet de temps de contact sur la cinétique de biosorption (concentration de la solution métallique = 200 mg/L , vitesse d'agitation = 150 tr/min , T = 25°C, granulométrie : [0.31,0.4] mm, $pH_{initiale}$=5*±0.1*) 82

Figure III.17. Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » (A) et du modèle de pseudo second ordre « PSO » (B) pour la biosorption du cuivre par RVC et ECM 83

Figure III.18. Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » (A) et du modèle de pseudo second ordre « PSO » (B) pour la biosorption du cuivre par RVC et ECM 86

Figure III.19. Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption de Cu^{2+} sur ECM et RVC 87

Figure III.20 Forme non-linéaire d'isotherme de Langmuir pour les deux types de biosorbants: (a : q_{max} (mg/g), b : K_L (L/mg)) (C_0 = [200-1000] mg/L, *pH* = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, *T* = 25 °C, teneur en biomasse 10 g/L, Granulométrie: [0.31, 0.4] mm, *t*= 3h) 89

Figure III.21. Forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich pour les deux types de biosorbants: (a : K_F (mg $^{(1-n)}L^n$ g^{-1}), b: (1/n)) (C_0 = [200-1000] mg/L, pH = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, T = 25 °C, teneur en biomasse 10 g/L, Granulométrie : [0.31, 0.4] mm, t=3h) 91

Figure III.22. Forme non-linéaire de l'isotherme de Temkin pour les deux types de biosorbants: (a: K_T (L/ mg), b: $\frac{RT}{\Delta Q}$) (C_0 = [200-1000] mg/L, pH = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, T = 25 °C, teneur en biomasse 10g/L, Granulométrie: [0.31, 0.4] mm, t=3h) 92

Figure III.23. Forme non-linéaire del'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour les deux types de biosorbants : (a: q_{mDR} (mg g^{-1}), b: *B)* (C_0 = [200-1000] mg/L, *pH* = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, T = 25 °C, teneur en biomasse10 g/L, Granulométrie: [0.31, 0.4] mm, t = 3h) 93

Figure III.24 Schéma de montage utilisé pour la biosorption en mode continu 94

Figure III.25. Représentation de la courbe de percée du Cu(II) sur RVC (Concentration initiale = 169 mg/L) 95

Figure III.26. Représentation de la régression linéaire du modèle du Thomas (A) et Yoon-Nelson (B) pour l'adsorption de Cu(II) sur RVC 96

Figure III.27. Influence de la concentration initiale des ions métalliques sur la courbe de percée de l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC 97

Figure III.28. Influence de la hauteur de lit sur la courbe de percée de l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC 98

Figure III.29. Influence du débit sur la courbe de percée de l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC 99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Avantages et inconvénients de la biosorption

Tableau I.2. Formes linéaire et non linéaire des modéles cinétiques « pseudo premier et pseudo deuxiéme ordre

Tableau II. 1: Détermination des conditions opératoires par le logiciel Visual Minteq

Tableau II. 2: Produits chimiques, réactifs et solvants

Tableau III.1. Propriétés physiques et chimiques des écorces de citrange modifiés (ECM) et les résidus du vinaigre de cidre (RVC)

Tableau III.2. Comparaison des valeurs de pH_{pzc}

Tableau III.3 Les caractéristiques des spectres FTIR de RVC et ECM avant et après l'adsorption de Cu(II)

Tableau III.4. Composition élémentaire des biomasses

Tableau III.5. Comparaison des valeurs de la surface spécifique, volume totale et diamètre des pores pour RVC et ECM

Tableau III.6. Effet de la granulométrie sur la capacité de fixation q (mg/g) et le rendement d'adsorption R(%) des ions de cuivre par RVC et ECM

Tableau III.7. Effet de la teneur en biomasse sur la capacité de fixation q(mg/g) et le rendement d'adsorption R(%)des ions de cuivre par RVC et ECM

Tableau III.8. Effet du pH sur la capacité de fixation q (mg/g) et le rendement d'adsorption R(%) des ions de cuivre par RVC et ECM.

Tableau III.9 Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation q(mg/g) et le rendement d'adsorption R(%)des ions de cuivre par RVC.

Tableau III.10. Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption de Cu(II) par RVC et ECM du PPO et PSO

Tableau III.11. Données d'erreur liées à la biosorption de cuivre sur ECM et RVC pour les modèles cinétiques obtenus par régression linéaire

Tableau III.12. Paramètres cinétiques non-linéaires de la biosorption de Cu(II) par RVC et ECM du PPO et PSO

Tableau III.13. Données d'erreur liées à la biosorption de cuivre sur ECM et RVC à l'aide des fonctions les plus utilisées

Tableau III.14: Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire

Tableau III.15 Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption (q_{max}) de RVC et ECM vis-à-vis de différents adsorbants**.**

Tableau III.16. Paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour une concentration du Cu(II) de 169 mg/L.

Tableau III.17: Résultats de modélisation par les modèles de Thomas et Yoon-Nelson

LISTE DES SYMBOLS

B Constante liée à l'énergie de sorption du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

C_0 Concentration initiale de la solution à t=0, mg/L

C_e Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre , mg/L

E Energie de sorption du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R), kJ /mol

K_1 Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (L/min).

K_2 Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre , L (mg mn)$^{-1}$

$1/n$ Constante d'isotherme de Freundlich

K_F Constante d'équilibre de Freundlich , mg $^{(1-n)}$L^{n} g^{-1}

K_L Constante d'équilibre de Langmuir , L/mg

K_T Constant de Temkin, L/mg

k_{yn} constante de réaction de Yoon Nelson (min^{-1})

k_{Th} constante de Thomas, mL/min.mg

τ Temps au bout duquel 50% du soluté entrant dans la colonne, min

m Masse du biosorbant utilisé, g

q_e Capacité de sorption à l'équilibre, mg/g

q_{max} Capacité maximale de sorption, mg/g

q_{mDR} maximum sorption capacity for Dubinin-Radushkevich (D-R) model, mg/g

q_t capacité de sorption à l'instant t , mg/g

$q_{t,cal}$ capacité de sorption calculée à l'instant t, mg/g

$q_{t,exp}$ capacité de sorption expérimentale, mg/g

R Constante du gaz universel, J/ mol K

R^2 coefficient de regression linéaire

R_L Facteur de separation

T Température, °C

t Temps en min

V Volume de la suspension de biosorbant, L

Δq Ecart type normalisé, (%)

ΔQ variation de l'énergie de sorption, J/mol

Introduction Générale

L’essor de l’industrialisation a eu des retombées économiques considérables dans le monde entier, mais malheureusement ce progrès a un prix. Ainsi, une croissance imprudente et incontrôlable a eu des conséquences néfastes, car nos ressources naturelles sont de plus en plus polluées à des niveaux inimaginables. L'eau étant l'élixir de la vie; sa contamination est particulièrement préoccupante. L'hydrosphère est de plus en plus contaminée par les niveaux croissants d'effluents industriels organiques et inorganiques, y compris les éléments traces métalliques. Ces éléments sont nuisibles aux êtres vivants en raison de leur persistance, de leur toxicité, de leur accumulation et de leur non-biodégradabilité.

Parmi ces éléments traces métalliques, on trouve le cuivre qui est un oligo-élément essentiel pour tous les organismes vivants, y compris l’homme. Mais il est toxique dans les eaux à fortes concentrations en raison de sa tendance à s’accumuler dans les organes vitaux provoquant de nombreuses maladies et troubles de santé. La quantité maximale de Cu(II) recommandée par la norme européenne dans l’eau de consommation est d’environ 0.05 mg/L. Par conséquent, l'élimination de ce métal des effluents industriels et des eaux usées est nécessaire pour prévenir les dommages environnementaux.

La pollution de plus en plus grandissante du milieu aquatique par le cuivre a conduit à la mise en place de procédés performants de dépollution. Parmi ces procédés, on peut citer la précipitation chimique, la coagulation, l’électrocoagulation, l’échange ionique, la séparation membranaire, et la biosorption.

Chaque procédé de traitement présente des avantages et inconvénients par rapport au coût et la faisabilité ainsi qu’aux rendements d’élimination. Cependant, la biosorption est devenue ces dernières années une technique attractive pour l’élimination du cuivre des effluents dilués. Plusieurs avantages ont été associés à l’utilisation de cette technologie, tels que le rendement élevé, l’affinité pour les éléments traces métalliques toxiques, la facilité d'utilisation et les faibles coûts d'exploitation en utilisant les différents types de biosorbants.

Ainsi, une grande variété de biosorbant a été utilisée pour éliminer les ions de cuivre des solutions ou effluents aqueux. Parmi ces biosorbants, on peut mentionner le charbon actif qui est préparé à partir de bagasse de raisin, les déchets de thé, les écorces d’agrumes, les algues, les plantes aquatiques, la biomasse fongique et, surtout les déchets issus de l’agriculture et de l’industrie de transformation agroalimentaire.

En raison de leur disponibilité en abondance, de leur composition chimique, de leur nature renouvelable et de leur coût peu élevé, les déchets agricoles sont devenus la meilleure option économique et écologique pour la dépollution de l'eau et des eaux usées. Toutes ces caractéristiques favorisent leur utilisation comme nouveaux adsorbants, ce qui constitue une alternative prometteuse et une solution aux problèmes environnementaux.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre recherche. Ainsi, l'objectif essentiel de cette présente étude consiste à préparer des adsorbants naturels efficaces, de faible coût et non toxiques. On s'est intéressé en particulier à la préparation d'absorbants à base de résidus de vinaigre de cidre et, des adsorbants à base d'écorces de citrange modifiés. Dans une deuxième phase, on procède à des essais d'adsorption de cuivre en évaluant les propriétés sorptives de ces biosorbants naturels issus de la biomasse locale.

Il faut souligner que cette démarche a été motivée par la biodisponibilité de ces biomatériaux. Le nord de l'Algérie est connu pour son abondance de pommes et d'agrumes où de grandes quantités sont produites et transformées, ce qui génère également des quantités non négligeables de déchets valorisables. En plus, les pommes sont utilisées dans la fabrication du vinaigre de cidre générant de grandes quantités de déchets. Ces déchets ne sont pas exploités industriellement au niveau national, en particulier dans le domaine de l'épuration de l'eau. Par ailleurs, le citrange est très abondant et sa transformation industrielle produirait plus de déchets que les autres pelures de fruits. Ce travail vise donc à exploiter ces résidus locaux dans la technologie environnementale, notamment dans le traitement des eaux contaminées et, en particulier l'élimination des ions de cuivre d'une solution aqueuse.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

La première concerne une étude bibliographique détaillée structurée en trois parties : (i) l'état de connaissance sur le cuivre, (ii) la sorption sur des supports biologiques ou biosorption, (iii) les biosorbants naturels.

Dans le deuxième chapitre, on expose la description du matériel utilisé, les protocoles et les méthodes employées pour la réalisation des différentes caractérisations en utilisant différentes techniques d'analyse, et l'application de l'adsorption en mode discontinu et continu en décrivant les principaux modèles cinétiques et les isothermes d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, sont rassemblés tous les résultats expérimentaux obtenus dans cette investigation. Les résultats sont regroupés en quatre parties :

- Caractérisation des biosorbants,
- Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode batch en étudiant l'effet des différents paramètres comme la granulométrie, le pH, la concentration initiale des ions métalliques,
- Etude de la cinétique et la modélisation des isothermes de biosorption,
- Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode continu en étudiant l'effet des différents paramètres comme le débit de la solution métallique, la hauteur du lit et la concentration initiale des ions métalliques.

On termine ce travail par une conclusion générale et les perspectives pour son développement futur.

CHAPITRE (I)

Synthèse Bibliographique

I.1. Introduction

Le développement des activités industrielles a conduit aux rejets d'énormes quantités d'éléments traces métalliques (ETM). Ces micropolluants inorganiques, très toxiques envers la faune et la flore du sol, même à l'état de traces, peuvent atteindre facilement les nappes phréatiques et donc polluer les eaux souterraines.

Parmi ces éléments traces métalliques, on trouve le cuivre. Cet élément est un matériau largement utilisé et, les conteneurs contenant du cuivre peuvent contaminer les produits tels que les aliments, l'eau ou les boissons. Le cuivre est essentiel à la vie et à la santé humaine mais, comme tous les éléments traces métalliques, il est également potentiellement toxique (Rafatullah et al., 2010).

Ces dernières années, l'application de la biotechnologie au contrôle et à l'élimination de la pollution par les éléments traces métalliques a fait l'objet d'une grande attention, et devient un sujet brûlant dans le domaine de la dépollution des éléments traces métalliques en raison de son application potentielle (Crini et Lichtfouse, 2018). Le processus alternatif est la biosorption, qui utilise divers matériaux naturels d'origine biologique. Ces biosorbants possèdent une propriété de séquestration des éléments traces métalliques et peuvent être utilisés pour réduire la concentration des ions métalliques en solution. Il peut efficacement séquestrer les ions métalliques dissous dans les solutions complexes diluées avec une efficacité élevée et rapide. Il constitue donc un candidat idéal pour le traitement des eaux usées complexes à volume élevé et à faible concentration (Wang et Chen, 2009).

Il convient donc dans un premier lieu de dresser un bilan des données disponibles dans la littérature sur le cuivre et la biosorption. On exposera dans ce chapitre, en premier lieu les données essentielles sur les propriétés physico-chimiques et la toxicité du cuivre, les techniques disponibles pour l'élimination du cuivre des effluents aqueux, les mécanismes et les facteurs influençant le processus de biosorption et, la modélisation des isothermes et cinétiques de la biosorption. On s'intéressera dans une seconde étape à l'étude des biosorbants tout en envisageant la valorisation des différentes classes de biosorbants naturels.

I.2. Etat de connaissance sur le cuivre

Le cuivre ou cuprum en Grec est un métal très anciennement connu (9000 ans avant J.-C) ; il est peu abondant dans l'écorce terrestre (Tassist, 2003). Le cuivre est un oligo-élément nécessaire à la vie, mais qui peut présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration (Gong et al., 2012). Selon les normes sur l'eau potable, le cuivre est l'un des contaminants qui devrait être éliminé des eaux usées (Mohammed et Ibrahim, 2016).

Parmi les sources de cuivre les plus importantes, on trouve les épandages des boues résiduaires, les lisiers et, les produits phytosanitaires (Ainane, 2011).

I.2.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, sa masse atomique est de 63.45 g/mole et, sa masse volumique est de 8.9 g/cm^3 à 20 °C.

Le diagramme de Pourbaix (Figure I.1) montre la distribution des espèces de cuivre. Les espèces dominantes pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5 sont Cu^{2+} et $CuOH^+$. Tandis qu'à des valeurs de pH supérieures à 6.3, le cuivre est sous forme insoluble $Cu(OH)_2$. A pH 6, il y a trois espèces Cu^{2+} (mineur), $CuOH^+$ et $Cu(OH)_2$(majeur).

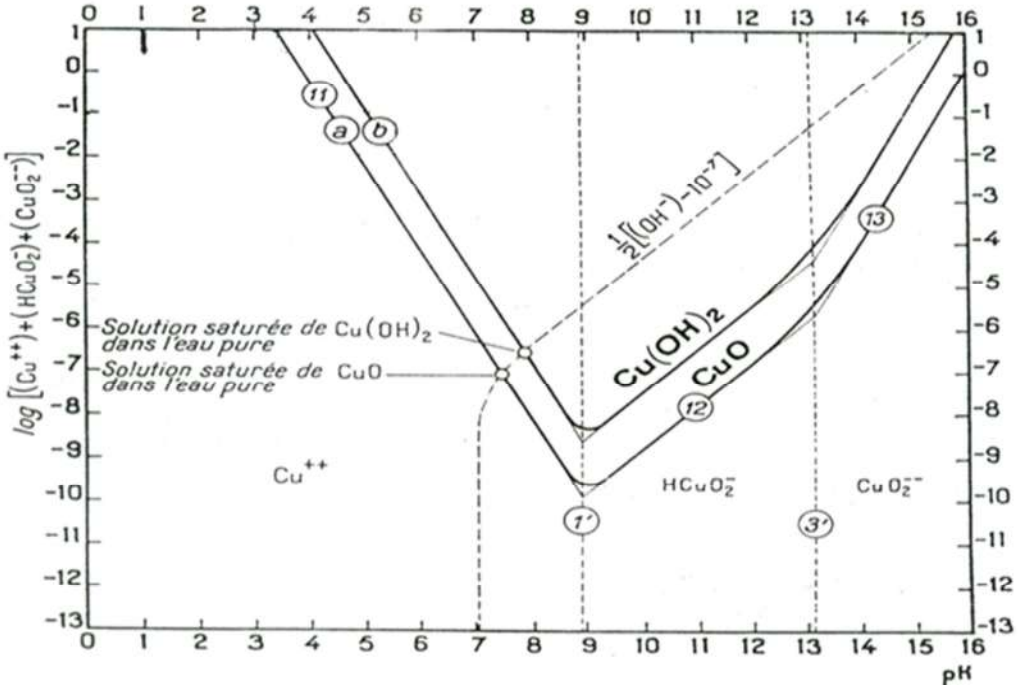


Figure I.1 Diagramme de la distribution des espèces de cuivre (Tassist, 2003).

I.2.2. Toxicité de cuivre

Le Cuivre est un élément minéral paradoxal, bénéfique sous forme d'oligo-élément, mais il peut devenir, dans certaines conditions, très toxique pour l'homme et certains animaux. Selon l'OMS, les principales formes toxiques chez l'homme et l'animal sont les formes ionisées hydrosolubles du cuivre, dont la plus importante est l'espèce du cuivre divalent, c'est-à-dire le cuivre cuivrique Cu^{2+} (acétate, acétate basique, carbonate, chlorure, nitrate, oxychlorure) (http://www.atctoxicologie.fr/images/Dossier/CUIVRE/Cuivre_des_benefices_aux_risques).

Selon une expertise judiciaire toxicologique (www.atctoxicologie.fr), les sels de cuivre hydrosolubles sont toxiques, persistants, accumulables et inhibiteurs de croissance. Ils se forment par attaque du cuivre métallique par un acide fort. Les effets d'une intoxication à long terme au cuivre sont bien connus ; l'excès de cuivre dans le sang n'est pas facilement dosable car il est immédiatement stocké dans le foie, sous forme de cuproprotéines. Lorsque le cuivre en excès dans le sang est dosable, cela signifie que les capacités de stockage cuprique dans le foie sont saturées. Le Cuivre perturbe alors le métabolisme du fer et peut provoquer au niveau du foie une stéatose et/ou une cirrhose (Gaetke et al., 2014). Bien que la plus grande partie du cuivre soit éliminée par voie biliaire, une surcharge en cuivre entraine une fuite rénale augmentée de la forme ultra filtrable, ce qui provoque une nécrose des cellules rénales avec une surcharge du noyau et rupture des lysosomes (Li et al., 2015).

La toxicité, les voies de pénétration, et le mécanisme d'action de sulfate de cuivre(II) sont indiqués sur la fiche résumée toxico chimique (Annexe A1).

Les rejets doivent respecter les valeurs limites de concentration en cuivre et composés de 0.5 mg/L si le rejet dépasse 5g/j (Cuivre, INERIS, 2013). Par ailleurs, les autorisations de mise sur le marché de produits phytopharmaceutiques contenant, entre autres, des composés de cuivre en tant que substances actives, ont été retirés le 31 mai 2010, seules les utilisations en tant que bactéricide et fongicide peuvent être autorisées (Cuivre, INERIS, 2013).

I.2.3. Effluents contenant le cuivre

La plus part des pays en développement sont confrontés à d'énormes problèmes environnementaux notamment ceux liés au traitement des eaux résiduaires urbaines, constituent toujours une menace pour l'environnement et les populations. La pollution des eaux usées par le cuivre demeure à l'heure actuelle l'un des problèmes majeurs à résoudre (Seghairi et al., 2014).

Le cuivre introduit dans le milieu aquatique par suite de l'activité humaine provient notamment des effluents des usines de traitement des eaux usées (Gaetke et al., 2014).

La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. L'ion Cu^{2+} est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, tels les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques. Le cuivre migre en profondeur dans des conditions particulières de drainage ou en

milieu très acide et risque donc de contaminer l'eau souterraine (Hefnawy et El-khaiat , 2015, Cuivre, INERIS, 2013).

Les valeurs relevées en cuivre témoignent d'une contamination importante des eaux de certaines régions en Algérie (Berka Zerka à Annaba, nappe phréatique de la plaine d'El Madher à Batna, plaine de Maghnia, oued El Abbès, oued Ouerdifou et surtout le barrage de Hammam Boughrara) (Ouakouak, 2017). Par ailleurs, le port d'Alger est classé comme zone à risque la plus importante du littoral algérien (A.P.P.L, 1994).

I.2.4. Techniques d'élimination du cuivre des effluents aqueux

Différentes techniques permettent le traitement ou la récupération des éléments traces métalliques présent dans les rejets industriels (Witek-Krowiak et al., 2011 ; Yildiz et al., 2017; Yaro et al., 2014). Ces techniques sont résumées dans la Figure I.2.

Ces méthodes, à l'exception de l'adsorption, ont leurs propres inconvénients. Par exemple, l'inconvénient majeur du procédé à membrane est sa durée de vie limitée, avant l'encrassement de la membrane (Srivastava, 2015). D'autres procédés sont inefficaces, en particulier lorsque la concentration en ions métalliques en solution aqueuse varie de 1 à 100 mg/L. Cependant, l'adsorption est reconnue comme une technique très efficace par de nombreux chercheurs pour le traitement des effluents contaminés par des éléments traces métalliques et d'autres polluants (Perez –Marin et al., 2009).

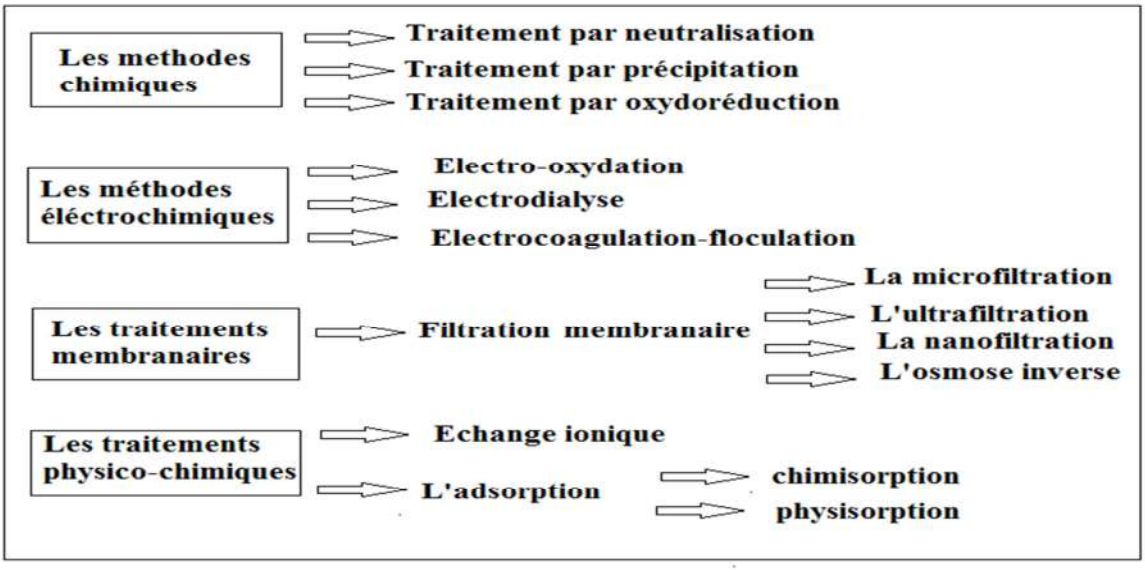


Figure I.2 Techniques d'élimination des éléments traces métalliques

Parmi les méthodes les plus reconnus pour l'élimination du cuivre, on trouve l'osmose inverse, l'échange ionique et l'adsorption.

- **Osmose inverse**

L'osmose est définie comme le mouvement spontané d'un solvant à travers une membrane semi-perméable d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée. La membrane semi-perméable idéale empêche le mouvement du soluté mais permet l'écoulement du solvant. Le solvant traversera la membrane dans les deux sens, mais passera plus rapidement dans la direction de la solution la plus concentrée jusqu'à ce qu'une pression hydrostatique se produise comme présenté dans la Figure I.3 (Dupont et al., 1982).

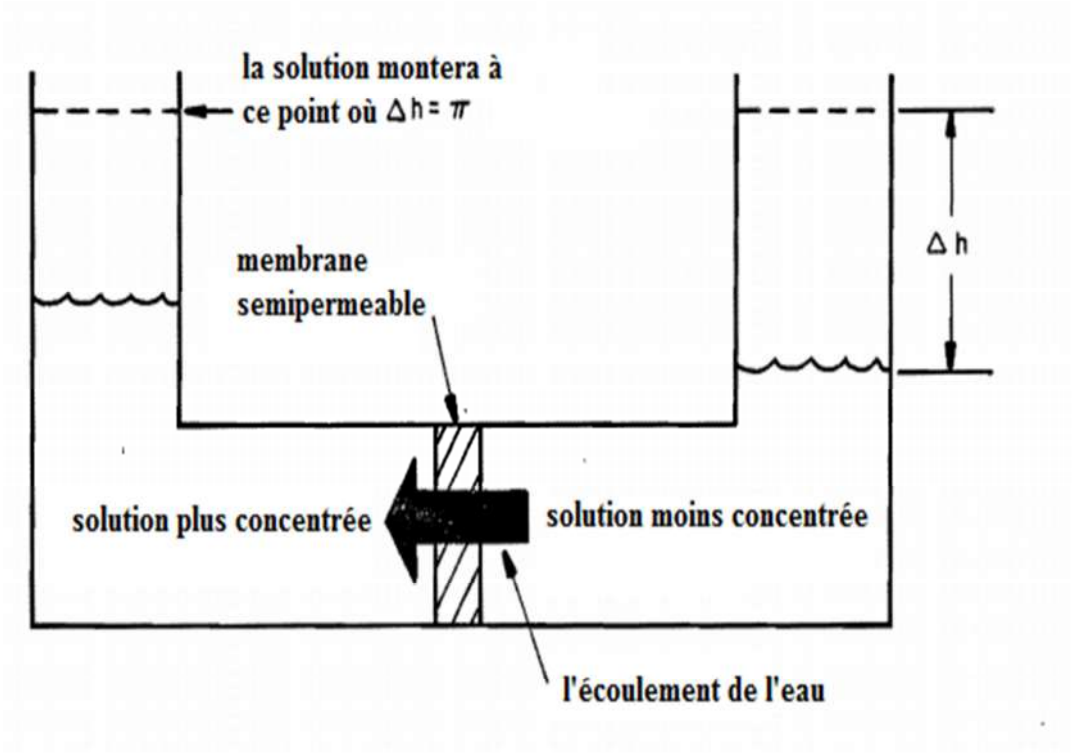


Figure I.3 Procédé d'osmose simple

- **Echange ionique**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les procédés d'échange ionique sont classés en trois catégories : substitution, séparation et élimination.

Le procédé en colonne compacte de séparation est le plus souvent adopté pour les trois types d'applications, en raison de la meilleure efficacité des deux phases du cycle d'échange, à savoir la fixation et l'élution (De Dardel, 2015).

- **Adsorption**

La définition la plus simple de l'adsorption est celle de Sun et Meunier (2003) ; ils ont défini l'adsorption comme étant le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. L'adsorption fait l'objet d'une attention croissante pour devenir une technologie attrayante et prometteuse en raison de sa simplicité, de sa méthode de contrôle de la pollution moins chère, ainsi que de sa facilité d'utilisation et de manipulation (Srivastava et al., 2015).

I.3. Adsorption sur des supports biologiques ou biosorption

Le traitement de l'eau avant utilisation reste la meilleure approche pour lutter contre les maladies d'origine hydrique associées souvent à des sources d'eaux usées contaminés par les éléments traces métalliques non traitées. Cela rend le traitement de l'eau d'une grande importance (Jones et al., 2016).

De nombreuses technologies de traitement, y compris l'adsorption/biosorption, ont été appliquées pour éliminer le cuivre des eaux usées. La biosorption est une technologie de traitement des métaux lourds efficace et rentable, basée sur l'interaction biomatériau-métal (Gadd, 2009). Afin de développer un modèle de conception efficace et précis pour l'élimination de cuivre des milieux aqueux, les données de cinétique de biosorption et d'équilibre sont alors nécessaires (Anastopoulos et Kyzas, 2015).

I.3.1. Définition de la biosorption

La conception de la «biosorption» est multidimensionnelle et a évolué au cours des dernières décennies. Les difficultés d'une bonne définition du terme biosorption sont liées à l'existence de nombreux mécanismes, des différent types de biosorbants utilisés, des facteurs et de la présence ou l'absence de processus métaboliques dans le cas d'organismes vivants (Michalak et al., 2013).

La sorption est un processus physico-chimique par lequel une substance s'attache à une autre. En dépit du préfixe «bio» indiquant l'implication d'une entité biologique (Fomina et Gadd, 2014), la biosorption peut simplement être défini comme un processus basé sur l'affinité entre le soluté et la biomasse (Araujo et al., 2013). La biosorption est basée sur le

potentiel de tout matériel biologique (biomolécules ou biomasse différente) à séquestrer les éléments traces métalliques et d'autres polluants à partir de solutions aqueuses (Altenor et Gaspard, 2014). Les principaux avantages et inconvénients de la biosorption sont illustrés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients de la biosorption (Morosanu et al., 2016).

Avantages	Inconvénients
Haute efficacité	Peu d'études à l'échelle pilote et industrielle
Récupération potentielle de métaux	Possibilités d'augmenter les coûts
Coût bat et, opération facile	Mécanismes du processus de grande complexité
Quantité réduite de produits chimiques	
Traitement réduit des boues	

I.3.2. Mécanismes de la biosorption

Le mécanisme de la biosorption des métaux est difficile à élucider, car il résulte du type particulier de biomasse (champignons, légumes, algues, etc.), associé à l'état de la biomasse (vivante ou morte), à la chimie de la solution métallique et aux paramètres physico-chimiques comme le pH, la force ionique et, la température (Nurchi et al., 2010).

La biosorption peut être basée sur un ou plusieurs des mécanismes suivants: échange ionique, adsorption physique, chimisorption, complexation et précipitation (Figure I.4). Dans la plupart des cas, plus qu'un seul de ces mécanismes peuvent se produire simultanément, et les différentes étapes peuvent être difficilement caractérisées et distinguées (Nurchi et al., 2010 ; Gadd, 2009).

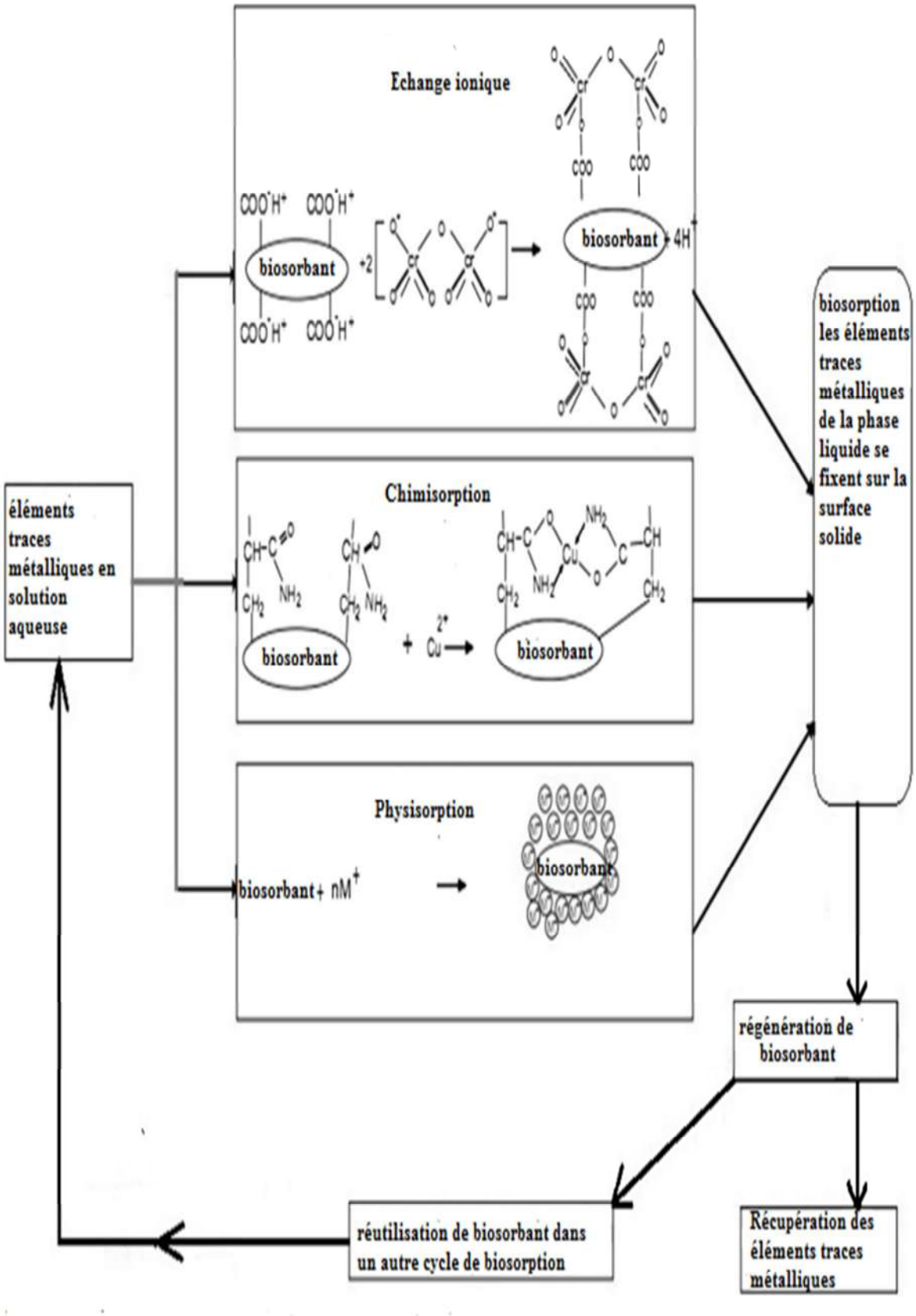


Figure I.4 Mécanismes de la biosorption (Srivastava et al., 2015).

- **Echange ionique**

L'échange ionique est lié à la complexation de la sphère extérieure résultant d'un mécanisme de liaison non spécifique. Les ions échangés sont faiblement liés aux surfaces de l'adsorbant par des forces électrostatiques et sont facilement remplacés par d'autres ions (Srivastava et al., 2015).

Les sites chargés de façon permanente sur les minéraux résultent de la substitution isomorphe des ions dans la structure en réseau des minéraux, les charges ne pouvant pas être modifiées en raison de la présence de la solution environnante. Par conséquent, le mécanisme d'échange ionique peut constituer le procédé le plus fiable pour le transport d'ions chargés positivement par l'intermédiaire d'un milieu aqueux et la biosorption de métal sur un biosorbant (McBride, 1994). C'est le cas général de la biosorption de cuivre par les écorces d'agrumes. Selon Lasheen et al. (2012), le mécanisme de la biosorption du cuivre sur les écorces d'orange est l'échange ionique selon les réactions suivantes :

$$(-RO^{+}H_2) + M^{2+} \rightarrow (RO)M + 2H^{+} \quad \text{(I.1)}$$

$$(-RO^{+}H_2) + M(OH)^{+} \rightarrow (RO)MOH + 2H^{+} \quad \text{(I.2)}$$

- **Précipitation**

La précipitation qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide par l'ajout à l'eau résiduaire des agents précipitants avec la modification du pH de telle sorte que le produit présente une solubilité aussi faible et puisse de cette façon être séparé de l'eau sous forme précipitée (Crini et Lichtfouse, 2018).

- **Complexation**

L'élimination du métal des solutions peut avoir lieu par la formation d'un complexe à la surface de la cellule après l'interaction entre l'ion métallique et les groupes actifs sur la paroi cellulaire. Un composé complexe est une molécule poly-atomique qui résulte de l'association d'un ou plusieurs atomes centraux, qui sont des cations métalliques, avec un ensemble environnant de ligands liés. Ce sont des molécules organiques ou des espèces inorganiques (cations ou anions) contenant une paire d'électrons libres. Les composés complexes peuvent être neutres, chargés positivement ou négativement, tandis que la liaison peut être électrostatique, covalente ou une combinaison des deux. La Figure I.5 montre quelques exemples de complexes métalliques qui pourraient être formés entre un groupe fonctionnel du substrat biologique et un ion métallique (Escudero et al., 2018).

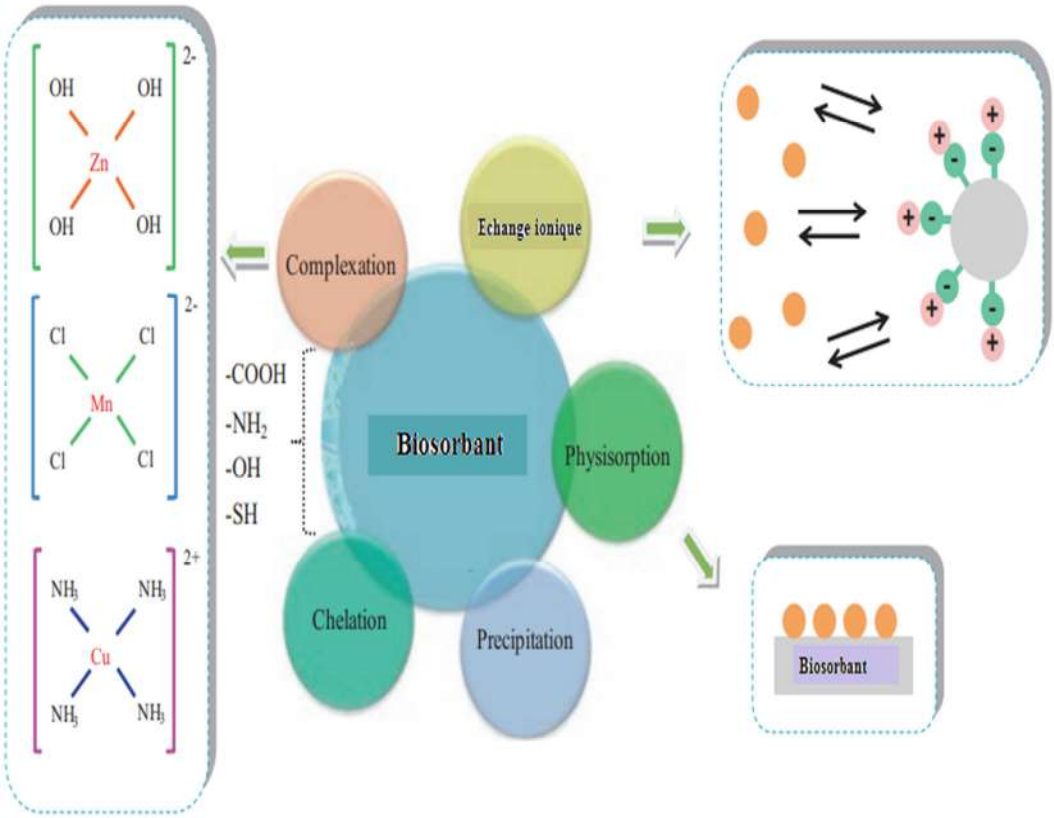


Figure I.5. Mécanisme de la complexation

I.3.3. Phénomènes d'adsorption/absorption/sorption

La sorption est un terme qui a été utilisé à la fois pour l'absorption et pour l'adsorption. L'absorption est l'incorporation d'une substance dans un état à un autre dans un état différent (par exemple, des liquides absorbés par un solide ou des gaz absorbés par l'eau), c'est-à-dire dans une matrice tridimensionnelle. L'adsorption est l'adhérence physique ou la liaison d'ions et de molécules sur la surface d'une autre molécule, c'est-à-dire sur une surface bidimensionnelle. De nombreux chercheurs considèrent la biosorption comme une sous-catégorie d'adsorption, où le sorbant est une substance biologique (Fomina et Gadd, 2014).

Les procédés d'adsorption pour la décontamination des eaux usées peuvent être effectués soit de manière discontinue dans des réacteurs discontinus, soit de manière continue dans des réacteurs à lit fixe ou des colonnes (Crini et al., 2018), comme montré sur la Figure I.6.

Les réacteurs à lit fixe ou les systèmes dynamiques à flux continus sont couramment utilisés dans le monde industriel (Deiana et al., 2014), tandis que les méthodes discontinues sont préférées à l'échelle du laboratoire car, outre leur simplicité et leur facilité d'utilisation, elles se limitent au traitement de petits volumes de solution. Les systèmes à lit fixe présentent

un avantage important, car l'adsorption dépend de la concentration du soluté dans la solution à traiter (Crini et al., 2018).



Figure I.6. Comparaison entre les deux modes d'adsorption à l'échelle industrielle (Crini et al., 2018).

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un gaz ou d'un liquide par attraction sur un solide poreux. C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface interne de l'adsorbant (Sun et Meunier, 2003).

- **Physisorption**

La physisorption est un phénomène réversible non spécifique qui représente la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant par les forces de Van der Waals et les forces de Debye, et Keesom (Hadj Salah, 2012). L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température (Sun et Meunier, 2003). Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence

par un abaissement de la température. Les énergies mises en jeu sont faibles et elles sont de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol (Escudero et al., 2018).

❖ **Chimisorption**

La chimisorption implique la formation de liaisons covalentes fortes entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant comme présenté dans la Figure I.7 (Berger et Bhown, 2011) ; elle est également appelée complexation dans la sphère interne ou adsorption spécifique. Cette réaction entraîne la formation de composés chimiques (Gregg et al., 1967). À la surface de l'adsorbant, les groupes fonctionnels sont responsables de la liaison des ions des éléments traces métalliques de la solution environnante (Escudero et al., 2018).

Les groupes carboxyle, hydroxyle, carbonyle ou phénoliques sont les groupes fonctionnels communs présents sur une surface solide et influencés de manière significative par le changement de pH. Les ions des éléments traces métalliques toxiques réagissent avec ces groupes fonctionnels en surface adsorbante et les ions métalliques adsorbés forment des liaisons par un mécanisme de chimisorption.

L'électronégativité de l'espèce cationique est un facteur important de la chimisorption. Une électronégativité élevée favorise la formation d'une forte liaison covalente (Srivastava et al., 2015).

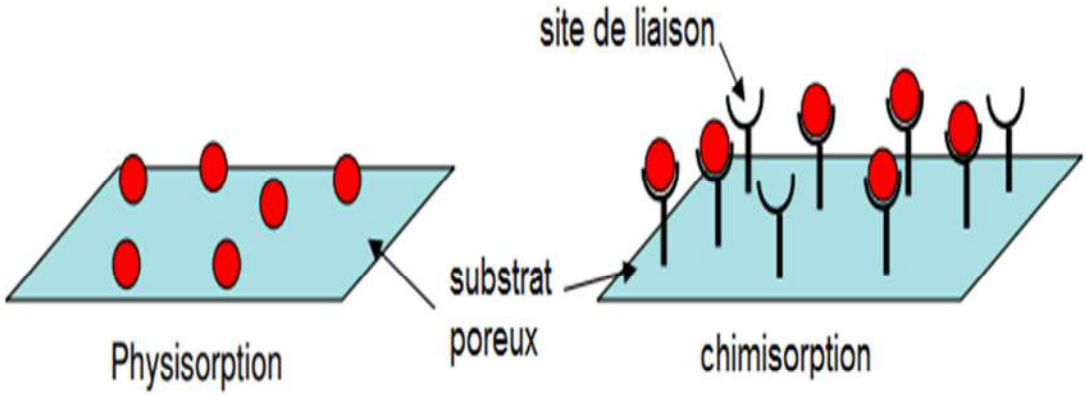


Figure I.7 Comparaison entre la physiosorption et chimisorption (Bergere et Bhown, 2011)

I.3.4. Facteurs influençant le processus de biosorption

Le processus de biosorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un biosorbant. Outre le type et la forme

chimique du sorbate, un certain nombre de facteurs physico-chimiques déterminent la performance globale de biosorption (Park et al., 2010). Il s'agit des paramètres suivants :

- **pH de la solution**

Le pH de la solution est le principal régulateur de la biosorption qui affecte la chimie de la solution des polluants eux-mêmes, l'activité des groupes fonctionnels dans les biosorbants et la compétition avec les ions coexistants en solution (Vijayaraghavan et Yun, 2008 ; Li et al., 2015). Dans la plupart des cas, le pH faible favorise la sorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations (Putra, 2014).

- **Caractéristiques du biosorbant**

La nature de la biomasse ou du produit dérivé peut être considérée comme l'un des facteurs importants, y compris la nature de son application, tels que les cellules en suspension libre, les préparations immobilisées, les biofilms vivants. D'autres paramètres liés aux traitements physiques tels que l'ébullition, le séchage, l'autoclavage et les perturbations mécaniques affecteront aussi les propriétés de liaison (Abbas et al., 2014), tandis que des traitements chimiques tels que le traitement alcalin améliorent souvent la capacité de biosorption (Khalfaoui et Meniai, 2012). La croissance et la nutrition sur la biomasse et l'âge peuvent également influencer la biosorption en raison de changements dans la taille des cellules, la composition de la paroi et, la formation du produit extracellulaire (Abbas et al., 2014).

- **Concentration du biosorbant**

La concentration de biosorbant peut également affecter l'efficacité de la biosorption, avec l'augmentation de la concentration de biosorbant, plus de surfaces ou, en d'autres termes, plus de sites actifs deviennent disponibles pour la biosorption de polluant. La diminution du rendement de la biosorption à une concentration de biosorbant plus élevée pourrait être expliquée comme une conséquence d'une agrégation partielle de biosorbant, ce qui entraîne une diminution de la surface spécifique (Anwar et al., 2010).

- **Concentration initiale d'adsorbat**

Pour une concentration donnée de biomasse, la biosorption de polluant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de polluant (adsorbat), mais diminue le rendement de la biosorption (Marín et al., 2009).

- **Température**

La température, qui améliore généralement le rendement de la biosorption des polluants lorsqu'elle augmente en augmentant l'activité de surface et l'énergie cinétique de l'adsorbat, mais qui peut également endommager la structure physique du biosorbant (Park et al., 2010).

- **Vitesse d'agitation**

Dans le système solide-liquide, le rôle de l'agitation est d'homogénéiser les particules en phase liquide et d'augmenter la diffusion autour des particules mais les vitesses d'agitation les plus élevées peuvent endommager la structure physique du biosorbant (Park et al., 2010).

Autres effets de polluants, y compris la concurrence pour les sites de liaison ou d'autres interférences. L'augmentation de la concentration de polluants concurrents réduira généralement le rendement de biosorption du polluant ciblé (Fourest et al., 1994).

I.3.5. Aspect quantitatif de la biosorption

Comme la biosorption est un phénomène de surface, il est raisonnable d'exprimer la rétention d'un adsorbant par la surface biosorbante en tant que concentration de surface, q(mol/m^2) , qui est donnée par l'équation suivante (Worch, 2012):

$$q = \frac{n_a}{ma} \quad \text{(I.3)}$$

Où n_a est la quantité adsorbée et, m_a est la quantité de l'adsorbant.

Avant et après le processus de biosorption, il y a une différence de concentration en adsorbat et les différences ont été utilisées pour déterminer le rendement de la biosorption selon l'Eq.I.4 (Srivastava et al., 2015):

$$Biosorption\ (\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100 \quad \text{(I.4)}$$

La capacité de fixation, exprimée en mg de polluant par gramme de biosorbant, est calculée par la formule de l'Eq.I.5:

$$Biosorption\ capacity\ (q_e) = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad \text{(I.5)}$$

Où C_i est la concentration du polluant dans la solution à t = 0 (mg/L), C_e est la concentration du polluant dans la solution à l'équilibre (mg/L), V est le volume de la solution du biosorbant (L), m est la masse du biosorbant introduite (g).

I.3.6. Isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température

donnée (Hanbali et al., 2014). Les cinq principaux types d'isothermes sont indiqués dans l'Annexe A2.

I.3.7. Modélisation linéaire et non linéaire des isothermes d'adsorption

La méthode la plus appropriée pour concevoir les systèmes d'adsorption et évaluer les performances des systèmes d'adsorption consiste à avoir une idée sur les isothermes d'adsorption. La régression linéaire a été fréquemment utilisée pour déterminer l'isotherme le mieux ajusté (Shahmohammadi-Kalalagh et al., 2015).

Les chercheurs ont également découvert que la modélisation des données des isothermes par analyse linéaire pouvait entraîner un écart entre les prévisions et les données expérimentales. Dans le but de prédire de manière fiable les paramètres d'adsorption, de nombreux chercheurs ont étudié l'applicabilité de la forme des isothermes linéaire ou non linéaire pour décrire un certain nombre de systèmes d'adsorption, tels que l'adsorption de colorants, des éléments traces métalliques et de polluants organiques sur du charbon actif. Puisque de nouveaux systèmes d'adsorption sont continuellement développés pour le traitement des eaux usées, de nouvelles explorations sur l'identification et la clarification des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires dans les nouveaux systèmes d'adsorption sont hautement souhaitables (Chen, 2015).

I.3.7.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose deux points principaux dans le processus de biosorption. Premièrement, la biosorption a lieu à des sites homogènes spécifiques dans le biosorbant. Deuxièmement, la biosorption sur monocouche se produit lorsque des molécules biosorbées forment une couche saturée à la surface de l'adsorbant. Tous les sites de biosorption impliqués sont énergétiquement identiques et la force intermoléculaire diminue à mesure que la distance à la surface de la biosorption augmente (Farnane et al., 2018). La forme non linéaire de Langmuir est représentée par l'Eq.I.6 (Czikkely et al., 2018).

$$q_e = \frac{K_L\ q_m C_e}{1+K_L C_e} \qquad \text{(I .6)}$$

Où C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_{max} est la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g), K_L est la constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

Cette relation est linéarisable sous plusieurs formes ; parmi elles on peut citer cette relation**:**

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}}\right) + \left(\frac{1}{K_L.C_e.q_{max}}\right) \qquad \text{(I.7)}$$

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L (Fontana, 2016).

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad \text{(I.8)}$$

- Si R_L>1, les conditions de l'adsorption sont défavorables ;
- Si R_L < 1, les conditions de l'adsorption sont favorables ;
- Si R_L=0, l'adsorption est irréversible.

I.3.7.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est la plus ancienne relation connue décrivant l'adsorption non idéale et réversible, qui ne se limite pas à la formation d'une monocouche. Ce modèle empirique peut être appliqué à l'adsorption multicouche, avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et des affinités sur la surface hétérogène (Adamson et Gast, 1997).

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'expression non linéaire du modèle de Freundlich peut être illustrée par l'Eq.I.9 (Al-Senani et Al-Fawza, 2018).

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \quad \text{(I.9)}$$

La forme exploité la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{(I.10)}$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg/L et q_e en mg/g , l'unité de K_F est mg $^{(1-n)}$.L^n /g. La relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption (q_m) est donnée par (Schiewer et Patil, 2008) :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad \text{(I.11)}$$

Le paramètre d'intensité (1/n) indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque 1/n = 0, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées. Lorsque 1/n <1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque 1/n >1, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue (Al-Senani et Al-Fawza, 2018).

I.3.7.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroit linéairement avec le taux de recouvrement Θ c'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

Plusieurs auteurs proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou Θ en fonction de ln C_e (Dada et al., 2012).

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \frac{RT}{\Delta Q}\ln(K_T.C_e) \quad \text{(I.12)}$$

Où R= 8.314 J/ (mol.K), T est la température absolue (en K), ΔQ est la variation d'énergie d'adsorption (en J/mol), K_T est la constante de Temkin.

Le tracé de q_e en fonction de lnC_e, permet de déterminer $B_T = \frac{qmRT}{\Delta Q}$. Puis on introduit une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir) pour calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ.

I.3.7.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

Pour déterminer la nature de la biosorption des ions de cuivre (chimisorption ou physisorption), le modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R) a été étudié.

Ce modèle est donné par l'Eq.I.13 (Dubinin, 1960).

$$q_e = q_{mDR}e^{-(B\varepsilon^2)} \quad \text{(I.13)}$$

Où $q_{m,,DR}$: est la capacité maximum d'adsorption, B est la constante reliée à l'énergie d'adsorption par :

$$E = \frac{1}{(2B)^{0.5}} \quad \text{(I.14)}$$

ε est le potentiel de Polanyi et, il est donné par :

$$\varepsilon = RT.\ln(1+\frac{1}{C_e}) \quad \text{(I.15)}$$

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$lnq_e = \ln q_{mDR} - 2B.RT.\ln(1+\frac{1}{C_e}) \quad \text{(I.16)}$$

I.3.7.5. Isotherme de Toth

Dérivé de la théorie des potentiels, l'isotherme de Toth (Toth, 1962) s'est révélée utile pour décrire la sorption dans des systèmes hétérogènes tels que les composés phénoliques sur carbone. La forme non linéaire de l'isotherme de Toth peut être représentée par l'Eq.I.17:

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad \text{(I.17)}$$

Il suppose une répartition asymétrique de l'énergie quasi-gaussienne avec un côté gauche élargi, c'est-à-dire que la plupart des sites ont une énergie de sorption inférieure à la valeur moyenne (Ho et al., 2001).

I.3.7.6. Isotherme de Flory–Huggins

L'isotherme de Flory-Huggins, qui déduit parfois le degré de couverture superficielle de l'adsorbat sur l'adsorbant est donnée par:

$$\log \frac{\theta}{C_0} = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta) \quad \text{(I.18)}$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_0} \quad \text{(I.19)}$$

Vijayaraghavan et al. (2006) ont observé pour la biosorption de nickel (II) sur *Sargassum wightii*, que les deux constantes de l'isotherme de Flory-Huggins (K_{FH} et n_{FH}) augmentaient avec le pH et atteignaient leurs valeurs maximales correspondantes à pH 4.0.

L'isotherme de Flory-Huggins peut exprimer la faisabilité et la nature spontanée d'un processus d'adsorption. À cet égard, θ est le degré de couverture de surface, la constante de l'isotherme obtenue (K_{FH}) est utilisée pour calculer l'énergie libre de spontanéité de Gibbs ΔG^0**,** et elle est liée à l'Eq.I.20 (Vijayaraghavan, 2006).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_{FH}) \quad \text{(I.20)}$$

Une valeur négative de ΔG^0 indique la faisabilité du processus et le caractère spontané de la biosorption du nickel (II) sur S. wightii. En conséquence, Kiran et Kaushik (2008) ont également signalé une valeur négative de ΔG^0 obtenue à partir de la biosorption de Cr (VI) sur des exopolysaccharides.

I.3.7.7. Isotherme de Harkins-Jura

La forme non linéaire de l'isotherme d'adsorption du Harkins-Jura est représentée par la relation suivante :

$$q_e = \left(\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{B} + \log C_e}\right)^{1/2} \quad \text{(I.21)}$$

Où A et B sont les paramètres d'isotherme de Harkins-Jura**.** Cette isotherme est linéarisé sous la forme suivante (Harkin et al., 1944):

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A}\log C_e \quad \text{(I.22)}$$

I.3.7.8. Isotherme de Halsey

Halsey (1948) a proposé une expression pour la condensation d'un multicouche à une distance relativement grande de la surface :

$$q_e = \exp\left(\frac{lnK_H - lnC_e}{n}\right) \quad \text{(I.23)}$$

Où K_H est la constante du Halsey et *n* est l'exposant

La forme linéaire d'isotherme de Halsey est exprimée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n}\ln K - \frac{1}{n}\ln C_e \quad \text{(I.24)}$$

L'isotherme de Halsey n'est pas très populaire pour la prédiction des équilibres de biosorption des éléments traces métalliques (Febrianto et al., 2009). Cependant, Basha et al. (2008) ont recommandé l'applicabilité de ce modèle pour corréler la biosorption de Hg (II) sur *C. papaya.*

I.3.7.9. Isotherme de Hill

L'équation de Hill, a été postulée pour décrire la liaison de différentes espèces sur des substrats homogènes. Le modèle suppose que l'adsorption est un phénomène coopératif, la capacité de liaison du ligand sur un site de la macromolécule pouvant influencer différents sites de liaison sur la même macromolécule (Ringot, 2007).

I.3.7.10. Isotherme de BET

La théorie BET, du nom de ces auteurs Brunauer, Emmett et Teller, est la plus largement utilisée dans les systèmes d'équilibre gaz-solide. Elle a été développée pour dériver des systèmes d'adsorption multicouches avec des pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.30, ce qui correspond à une couverture monocouche comprise entre 0.50 et 1.50 (Bruanuer, 1938). Son modèle d'extinction lié à l'interface liquide-solide est présenté par l'Eq.I.25 (Foo, 2010).

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad \text{(I.25)}$$

Où C_{BET}, C_s, q_s et q_e représentent respectivement, la concentration de la saturation en monocouche d'adsorbat (mg/L), la capacité de biosorption de saturation théorique (mg/g) et

la capacité d'adsorption d'équilibre (mg/g), respectivement. Comme C_{BET} et C_{BET} (C_e/C_s) étant largement supérieurs à 1, l'équation est simplifiée de la manière suivante:

$$q_e = \frac{q_s}{1- (C_e/C_s)} \quad \text{(I.26)}$$

I.3.7.11. Isotherme de Sips ou Langmuir-Freundlich

Une expression proposée par Sips (1948) a une forme similaire à l'isotherme de Freundlich, aux faibles concentrations de sorbate, il se réduit effectivement à un isotherme de Freundlich et n'obéit donc pas à la loi de Henry. Aux fortes concentrations de sorbate, il prédit une capacité de sorption monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir (Ho et al., 2002).

$$q_e = q_{max} \frac{(K_S C_e)^{\gamma}}{1+(K_S C_e)^{\gamma}} \quad \text{(I.27)}$$

L'isotherme de Sips fournit une prévision raisonnablement précise des résultats expérimentaux de la biosorption des éléments traces métalliques avec une valeur élevée de coefficient de corrélation (Bacha et Vijayaraghavan, 2006 ; Apiratikul, 2008). En règle générale, tous les paramètres d'isotherme de Sips q_{max}, K_S et γ étaient régis par des conditions de fonctionnement telles que le pH, la température, etc. Dans l'adsorption de Cu (II), Cd (II) et Pb (II) sur *Caulerpa lentillifera*, le paramètre γ reste proche de l'unité (Apiratikul, 2008).

I.3.7.12. Isotherme de Redlich–Peterson

Jossens et al. (1978) ont modifié l'isotherme à trois paramètres proposé pour la première fois par Redlich et Peterson (1959) afin d'incorporer les caractéristiques des équations de Langmuir et de Freundlich.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1+a_R C_e^{bR}} \quad \text{(I.28)}$$

Aux faibles concentrations, l'isotherme de Redlich-Peterson se rapproche de la loi de Henry et à de fortes concentrations, son comportement se rapproche de celui de l'isotherme de Freundlich.

I.3.7.13. Isotherme of Frenkel-Halsey-Hill

L'isotherme of Frenkel-Halsey-Hill (FHH) représente l'adsorption en multicouches, selon l'Eq.I.29:

$$\ln(\frac{C_e}{C_s}) = \frac{-\alpha}{RT} (\frac{q_s}{q_e d})^r \quad \text{(I.29)}$$

Où d, α et r sont le signe de l'espacement entre les couches (m), la constante d'isotherme (J m^r/mole) et la puissance inverse de la distance à la surface (Hill, 1952).

I.3.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Lorsqu'une interface est créée entre une solution et une autre phase qui peut être gazeuse, liquide ou solide dans le cas d'un soluté ayant une attraction quelconque avec l'autre phase, il y a l'adsorption à l'interface**.** Ce phénomène ne se produit pas à la fois, i.e. il faudra attendre un certain temps avant que l'interface soit recouverte d'une certaine quantité de molécules de soluté pour atteindre l'équilibre (Baret, 1968).

Un certain nombre de processus d'adsorption de polluants ont été étudiés dans le but de trouver une explication appropriée aux mécanismes et à la cinétique de tri des solutions environnementales (Ho, 2006). De nombreux modèles cinétiques ont décrit l'ordre de réaction des systèmes d'adsorption en fonction de la concentration de la solution. Ceux-ci incluent les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.

I.3.8.1. Modélisation mathématique de la cinétique d'adsorption en mode batch

- **Modèles de pseudo premier et pseudo second ordre**

Le modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle de lagergren) est exprimé par la relation suivante (Ho, 2006 ; Zubair, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1\,(q_e - q_t) \qquad \text{(I.30)}$$

où q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), $q_t$est la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g), K_1 est la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/mn).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites (q_t=0 à t= 0 et $q_t = q_t$ à t = t) donne (Ho, 2006) :

$$\log(q_e - q_t) = log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \qquad \text{(I.31)}$$

q_e et K_1 peuvent être déterminées à partir de l'intersection et la pente de la tracé linéaire de log (q_e-q_t) par rapport à t.

La vitesse de réaction de pseudo deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo second ordre obéit à l'Eq.I.32 (Romero-Cano, 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(I.32)}$$

L'intégration de cette équation pour les conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$) permet d'aboutir à :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right) \quad \text{(I.33)}$$

Le tracé $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t devrait donner une ligne droite si le modèle est applicable et q_e et K_2 peuvent être déterminés à partir de la pente et l'origine de la parcelle, respectivement (Romero-Cano, 2017).

Ces dernières années, les formes linéaires des équations PFO et PSO ont été largement utilisées pour déterminer le modèle cinétique le plus ajusté pour le processus d'adsorption. Il a été rapporté que les transformations d'équations non linéaires en formes linéaires modifiaient implicitement leur structure d'erreur dans la mesure des paramètres des modèles (Vasanth et Sivanesan, 2005). En conséquence, on peut obtenir différents paramètres cinétiques lorsqu'on utilise différentes formes d'équations pour un processus d'adsorption donné. Actuellement, cependant, il existe peu d'études comparant les formes linéaires et non linéaires des modèles PFO et PSO lors de l'estimation des paramètres cinétiques (Lin et Wang, 2009). Les équations linéarisées et non linéarisées des modèles cinétiques sont répertoriées dans le Tableau I.2.

Tableau I.2. Formes linéaire et non linéaire des modéles cinétiques « pseudo premier et pseudo deuxiéme ordre »

modèle cinétique		Eq.	plot
Forme linéaire de pseudo premier ordre			
1	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$	(4)	$\log(q_{e,exp} - q_t)$ vs.t
2	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	(5)	$\ln(q_{e,exp} - q_t)$ vs.t
Forme non linéaire de pseudo-premier ordre			
1	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(6)	q_t vs. t
2	$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{m_s q_e}{C_o}(1 - e^{-k_1 t})$	(7)	C_t/C_o vs. t
Forme linéaire de pseudo-second ordre			
1	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$	(8)	$(q_{e,exp} - q_t)^{-1}$ vs. t
2	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	(9)	t/q_t vs. t
3	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}\frac{1}{t}$	(10)	$1/q_t$ vs. $1/t$
4	$q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e}\frac{q_t}{t}$	(11)	q_t vs. q_t/t
5	$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t$	(12)	q_t/t vs. q_t
Forme non linéaire de pseudo-second ordre			
1	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(13)	q_t vs. t
2	$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{m_s q_e}{C_o}\frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	(14)	C_t/C_o vs. t

- **Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le transport de l'adsorbat de la solution à la surface des particules d'adsorbant se fait en plusieurs étapes. Le processus d'adsorption global peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes : diffusion externe, diffusion en surface et adsorption à la surface des pores, ou combinaison de plusieurs étapes. Dans une adsorption de lot sous agitation rapide, le transfert de masse par diffusion peut être associé à un coefficient de diffusion apparent, qui correspond aux données expérimentales du taux de sorption. Généralement, un processus est contrôlé par diffusion si sa vitesse dépend de la vitesse à laquelle les composants se diffusent les uns vers les autres. La possibilité de diffusion intra-particulaire a été explorée à l'aide du modèle de diffusion intra-particulaire (Srivastava et al., 2006). Ainsi, l'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée simplement par l'Eq.I.34 (Belaid et Kacha, 2018).

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + X_i \quad \text{(I.34)}$$

Où K_{int} est la constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g .$min^{0.5}$), q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg/g), X_i représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite, t est temps (min).

En traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$, suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Cependant, si les données présentent des graphiques multi-linéaires, deux étapes ou plus influencent le processus de sorption. Il est supposé que la résistance externe au transfert de masse entourant les particules n'est significative que dans les premiers stades de l'adsorption. Ceci est représenté par la première partie plus nette. La deuxième partie linéaire est l'étape d'adsorption progressive avec une diffusion intra-particulaire dominante (Srivastava et al., 2006).

- **Modèle d'Elovich**

Dans les réactions impliquant une adsorption chimique sur une surface solide sans désorption des produits, la vitesse diminue avec le temps en raison de l'augmentation de la couverture de surface (Aharoni et Tompkins, 1970). L'un des modèles les plus utiles pour décrire cette adsorption chimique activée est l'équation d'Elovich (Juang et Chen, 1997) :

$$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = a \exp(-bq_t) \quad \text{(I.35)}$$

Où a et b sont des constantes. La constante a est considérée comme le taux initial car (dq_t/dt) approche de a lorsque q_t approche de 0.

Étant donné que $q_t = q_t$ à t = t et $q_t = 0$ à t = 0, la forme intégrée de l'équation (I.35) est :

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right)\ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) lnt_0 \quad \text{(I.36)}$$

Où $t_0 = 1/ab$.

Si $t = t_0$, l'Eq.I.36 peut être simplifié comme suit:

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right)\ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) lnt \quad \text{(I.37)}$$

L'hypothèse de $t >> t_0$ et la validité de l'Eq.I.37 est vérifié par le tracé linéaire de q_t par rapport à ln t.

L'équation d'Elovich, présentée à l'origine en 1939, est satisfaite dans les processus d'adsorption chimique et convient aux systèmes avec des surfaces d'adsorption hétérogènes (Aharoni et Tompkins, 1970). Auparavant, cette équation était appliquée à l'adsorption de Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} et Zn^{2+} surune résine contenant de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (Juang et Chen, 1997), des colorants et de l'acide humique sur du charbon actif encapsulé dans du chitosan (Wu et al., 2002), et des colorants et des phénols sur du charbon actif (Tseng et al., 2003). De nombreux systèmes d'adsorption avec des éléments traces métalliques ont été décrits par l'équation d'Elovich (Wu et al., 2009).

I.3.8.2 .Modélisation mathématique de la cinétique d'adsorption en colonne

Divers modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire l'adsorption à travers une colonne à lit fixe. Nous avons choisis deux modèles mathématiques, le modèle de Thomas et celui de Yoon-Nelson.

- **Modèle de Thomas**

Le modèle de Thomas est l'un des plus largement utilisé pour décrire la performance des colonnes et la prédiction de courbes de rupture. Le modèle suit la cinétique d'adsorption de Langmuir. Elle suppose une dispersion axiale négligeable dans l'adsorption de la colonne car la force motrice du taux obéit à la cinétique de réaction réversible du second ordre. Il est donné par l'équation linéaire ci-dessous (Morales Futulan et al., 2011):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad \text{(I. 38)}$$

Où k_{Th} représente la constante de Thomas exprimée en mL/min.mg, q_0 est la concentration maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant en mg/g, m est la masse de l'adsorbant en gramme et Q est le débit volumique d'alimentation de l'effluent exprimé mL/min**.**

- **Modèle de Yoon Nelson**

Le modèle Yoon – Nelson est un modèle relativement simple sur l'adsorption des gaz sur charbon actif. Ce modèle suppose que le taux de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité de sorption du sorbate et à la probabilité de rupture du sorbate sur le sorbant. L'équation linéaire de ce modèle est la suivante:

$$ln\frac{C_t}{C_0-C_t} = k_{YN}t - k_{YN}\tau \quad \text{(I.39)}$$

Où k_{YN} représente la constante de réaction et τ (exprimé en min) est le temps au bout duquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de la colonne (Cruz-Olivares., 2013).

I.3.9. Travaux réalisées sur la biosorption du cuivre

On a essayé dans cette partie de revoir les recherches les plus récentes concernant ce domaine, et plus spécialement celles ayant trait à notre étude de cas.

Récemment, Moreira et al. (2018) ont étudié la biosorption des ions de cuivre d'une solution aqueuse à l'aide de *Chlorella pyrenoidosa*. L'adsorbant avait un diamètre de particule variant de 14.13 à 123.6 µm, avec des macropores de 1.868 ± 0.337 µm. Les spectres infrarouges suggèraient un mécanisme d'adsorption physique qui a été prouvé par le changement d'enthalpie (48.318 kJ/mol) et les paramètres obtenus des isothermes de Temkin et Dubinin-Radushkevich. En outre, le processus était mieux décrit par l'isotherme de Langmuir et une cinétique de pseudo-second ordre. L'optimisation du modèle a été réalisée afin de maximiser le pourcentage d'élimination du cuivre, ce qui correspondait à 83.14% lorsque la concentration en algues était de 1.28 g/L, 5 mg/L d'ions cuivre et d'un pH de 6.33.

Les propriétés de biosorption du cuivre par *Pseudomonas sp* souche DC-B3 en fonction de paramètres environnementaux tels que le temps de contact, la concentration initiale, le pH, la température et le dosage bactérien ont été récemment étudiées par Liang et al. (2018). Ils ont trouvé que la capacité d'élimination a atteint un pic à pH = 6.0, T= 40 °C et 0.5 g de biomasse / L, à une concentration initiale de 105 mg/L. La sorption s'est produite rapidement au début, l'équilibre a été atteint après approximativement 1 h, et les données cinétiques de biosorption étaient bien ajustées par le modèle de pseudo-second ordre (R^2 > 0.99). Les isothermes de sorption ont montré que l'adsorption de cuivre était très favorable et que les données relatives à l'équilibre étaient mieux décrites par le modèle de Langmuir (R^2 > 0,98) avec une capacité de sorption maximale estimées de 12.6 mg/g.

Selon Alazba et Shafiq (2018) ont déterminé la capacité d'adsorption du banane biochare pour les ions de cuivre en additionnant l'échantillon à la solution aqueuse du sulfate de cuivre pentahydraté à 30 °C. La concentration initiale et d'équilibre des ions dans la solution ont était déterminés par spectrométrie d'absorption atomique à flamme. Les paramètres de processus pour l'adsorption en discontinu, notamment le temps de contact, le pH, la dose d'adsorbant et les concentrations initiales en métal, ont été optimisés. Le temps pour lequel l'adsorption à l'équilibre a été atteinte, a été enregistré au bout de 30 min. L'élimination optimale a été observée à un pH d'environ 5.5. Une augmentation linéaire de l'efficacité d'élimination du métal a été obtenue avec une augmentation de la dose d'adsorbant de 0.2 à 1.4 g. Ce dernier a été estimé en tant que dose optimale d'adsorbant. Une diminution de 50 à 70 % de l'efficacité d'élimination a été observée lorsque les concentrations initiales de Cu^{2+} étaient augmentées de 50 à 300 mg/L. Parmi les modèles des isothermes, le modèle de Langmuir a montré une meilleure capacité à décrire l'adsorption de Cu^{2+}; chaque modèle fournissant le coefficient de détermination respectif le plus élevé. Un modèle cinétique de pseudo-second ordre décrivait au mieux le comportement cinétique.

Par ailleurs, l'adsorption du Pb^{2+}, Cu^{2+} et Cd^{2+} dans des solutions aqueuses à 25°C par les écorces d'orange avec modification et sans modification a été étudiée par Lasheen et al. (2011). Ils ont trouvés que les capacités maximales d'adsorption enregistrées pour Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} sont respectivement 73.53, 15.27 et 13.7 mg/g respectivement. En fonction des capacités maximales d'adsorption, la séquence de sélectivité peut être donnée par $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}$. Les ions du plomb ont une adsorption préférentielle par rapport aux autres métaux. Cela peut être attribué à la faible tendance des ions plomb à former un complexe puissant, bien qu'il puisse former des ions hydratés. En outre, sur la base de l'isotherme de Langmuir, les résultats trouvés ont montré que les capacités de biosorption de Cd (II), Cu (II) et Pb (II) utilisant les écorces d'orange protonées étaient plus grandes que les capacités de biosorption utilisant des écorces d'orange non modifiées.

La faisabilité d'utiliser la coque de fruits de *Tamarindus indica* (tamarin) comme biosorbant à faible coût pour l'élimination du Cu (II) des solutions aqueuses a été étudiée par Chowdhury et Saha (2013). Des expériences en mode batch ont été effectuées en fonction du pH initial de la solution (2-7), du temps de contact (10-240 min), de la concentration initiale en Cu (II) (20-100 mg/L), de la dose de biosorbant (0.5-5 g) et température (293-313 °K). Les données relatives à l'équilibre de biosorption ont été bien décrites par l'isotherme de Langmuir avec une capacité de biosorption maximale de 80.01 mg/g à 313°K. La biosorption de Cu (II) a suivi une cinétique de pseudo-second ordre. L'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) était

spontanée pour toutes les interactions et le processus de biosorption présentait des valeurs d'enthalpie endothermique. Pour déterminer l'applicabilité pratique du biosorbant, des études sur colonne à lit fixe ont également été réalisées. Le temps de pénétration a augmenté avec l'augmentation de la hauteur du lit et a diminué avec l'augmentation du débit.

Çekim et Dere (2017) ont utilisés les tiges de tabac sans modification et avec modification par conservation dans une solution de H_2SO_4 à 1% comme biosorbants des ions de cuivre et de nickel. Ils ont étudié l'effet de différent paramètres sur le pouvoir de biosorption comme le pH, la température, le temps de contact, la concentration des ions de métalliques. Sous les conditions optimales, ils ont trouvés que la valeur de q_e pour Cu^{2+} a été déterminée à 7.18 mg/g et l'efficacité d'élimination à 86.24%; La valeur de q_e pour Ni^{2+} a été déterminée à 6.45 mg/g et l'efficacité de l'élimination était de 77.4%. Ils ont appliqué les quatre types d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R) pour étudier l'équilibre de la biosorption. Les coefficients de corrélation obtenus pour la biosorption des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} par rapport à la tige du tabac étaient assez élevés dans tous les modèles. Les plus grandes valeurs ont été observées dans l'isotherme de Freundlich (R^2 = 0.994-0.992).
Les coefficients de corrélation obtenus pour la biosorption des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} par rapport à la tige du tabac étaient assez élevés pour tous les modèles. Les plus grandes valeurs ont été observées avec l'isotherme de Freundlich (R^2 = 0.9940-0.992).

I.4. Biosorbants naturels

Pour l'application de la biosorption, différents types de biomasses vivantes et non vivantes ont été rapportés. En règle générale, un biosorbant idéal devrait posséder des caractéristiques comme la disponibilité, la non-toxicité, la capacité de liaison élevée au métal, l'utilisabilité à grande échelle et la régénération/réutilisation (Bilal et al., 2018).

I.4.1. Définitions

Tout déchet biologique ou excès de matériau susceptible d'éliminer les polluants métalliques de l'eau ou des eaux usées est généralement appelé biosorbant. Les biosorbants sont plus efficaces moins coûteux pour éliminer les éléments traces métalliques des solutions aqueuses. Les biosorbants, à la différence des résines échangeuses d'ions monofonctionnelles (Joshi, 2018), contiennent divers sites fonctionnels, notamment carboxyle, imidazole, sulfydryle, amino, phosphate, sulfate, thioéther, fragments phénol, carbonyle, amide et hydroxyle (Figure I.8).

Les principales caractéristiques des biosorbants sont (Joshi, 2018):

- Capacité d'adsorption élevée,
- Ils devraient être facilement et abondamment trouvés,
- Pas chers ou prix bas ou faible valeur économique.
- Récupération possible du métal. Le métal fixé sur le biosorbant doit être facilement récupéré et les biosorbants réutilisables.

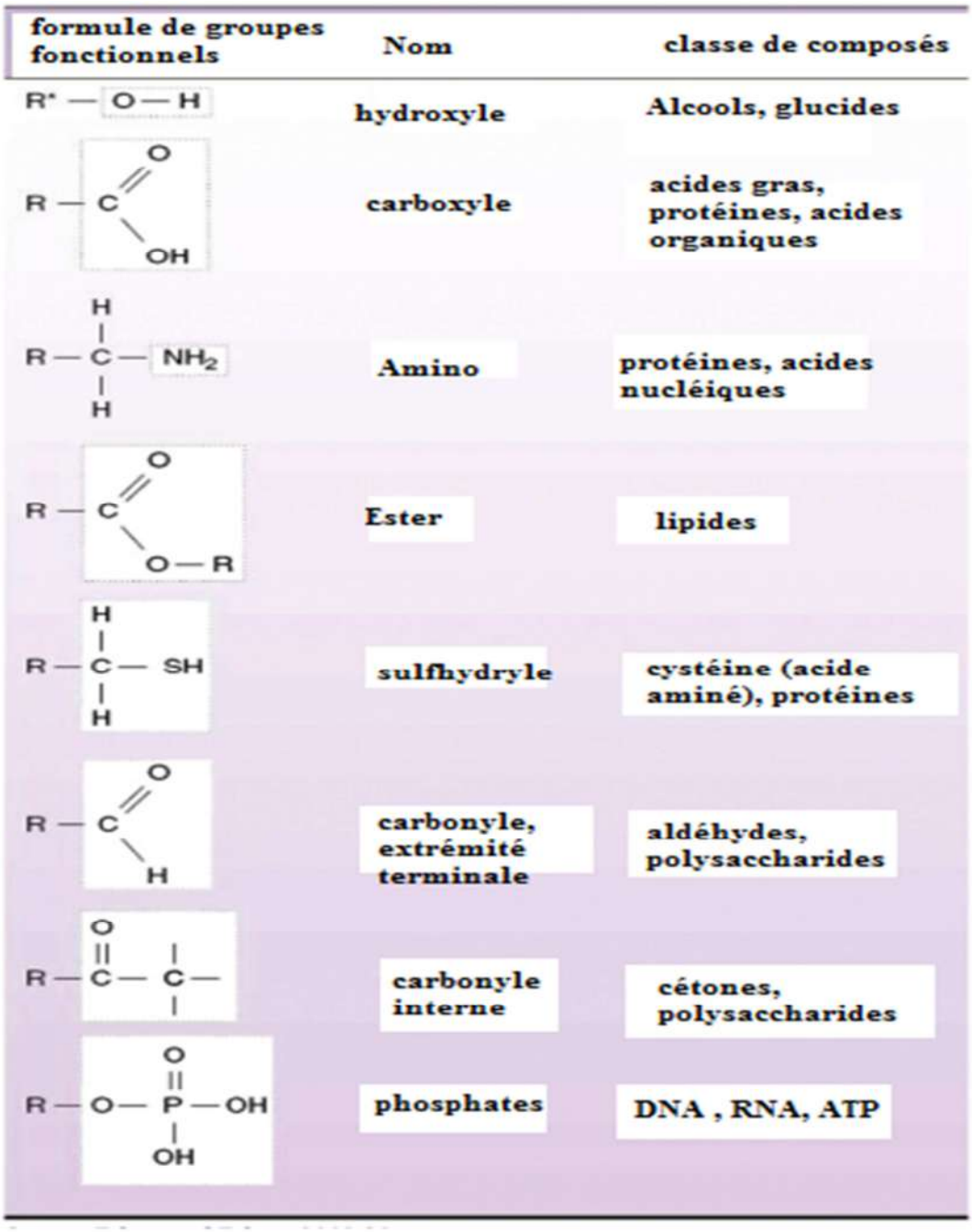


Figure I.8 Les groupes fonctionnels et les classes de composés organiques représentatifs de la biomasse (Wang et Chen, 2009)

I.4.2. Classification des adsorbants

Les matériaux solides utilisés comme adsorbants peuvent prendre une large gamme de formes chimiques et différentes structures de surfaces géométriques. Cela se reflète dans la gamme de leurs applications dans l'industrie ou dans l'utilité des pratiques de laboratoire. Les adsorbants peuvent généralement être classés en cinq catégories: (1) les matériaux naturels tels que la sciure de bois, le bois, la bauxite; (2) des matériaux naturels traités pour développer leurs structures et propriétés telles que le charbon actif, l'alumine activée ou le gel de silice; (3) des matériaux fabriqués tels que des résines polymères, des zéolites ou des aluminosilicates; (4) les déchets solides agricoles et les sous-produits industriels tels que les dattes, les cendres volantes ; et (5) des biosorbants tels que le chitosan, des champignons ou de la biomasse bactérienne (Lichtfouse, 2018).

Une autre classification simplifiée, introduite par Lichtfouse (2018), consiste à les classer comme adsorbants conventionnels et non conventionnels. La liste des adsorbants classiques comprend les charbons actifs commerciaux (CAC), les résines commerciales échangeuses d'ions (résines organiques polymères) et les matériaux inorganiques tels que les alumines activées commerciales (CAA), le gel de silice, les zéolites. La liste des adsorbants non conventionnels comprend les charbons actifs (AC) obtenus à partir de déchets solides agricoles et de sous-produits industriels, de matières naturelles telles que les argiles, de sous-produits industriels, de biosorbants tels que le chitosan et de divers adsorbants tels que les alginates.

I.4.3. Déchets agricoles

Les écorces de fruits et de légumes représentent le pourcentage le plus élevé de déchets dans la plupart des poubelles de cuisine. De plus, dans les industries des fruits et légumes, il est courant que les déchets soient générés lors du traitement (processus de sélection, tri et ébullition). Le traitement des fruits et des légumes produit différents types de déchets, notamment des déchets solides. Une grande partie des écorces de fruits et de légumes sont jetées à la poubelle ou destinés au bétail. Les déchets et sous-produits de fruits et de légumes, qui se forment en grande quantité lors du traitement industriel, représentent un problème sérieux, car ils exercent une influence sur l'environnement et doivent être gérés et/ou utilisés (Chanda et al., 2010).

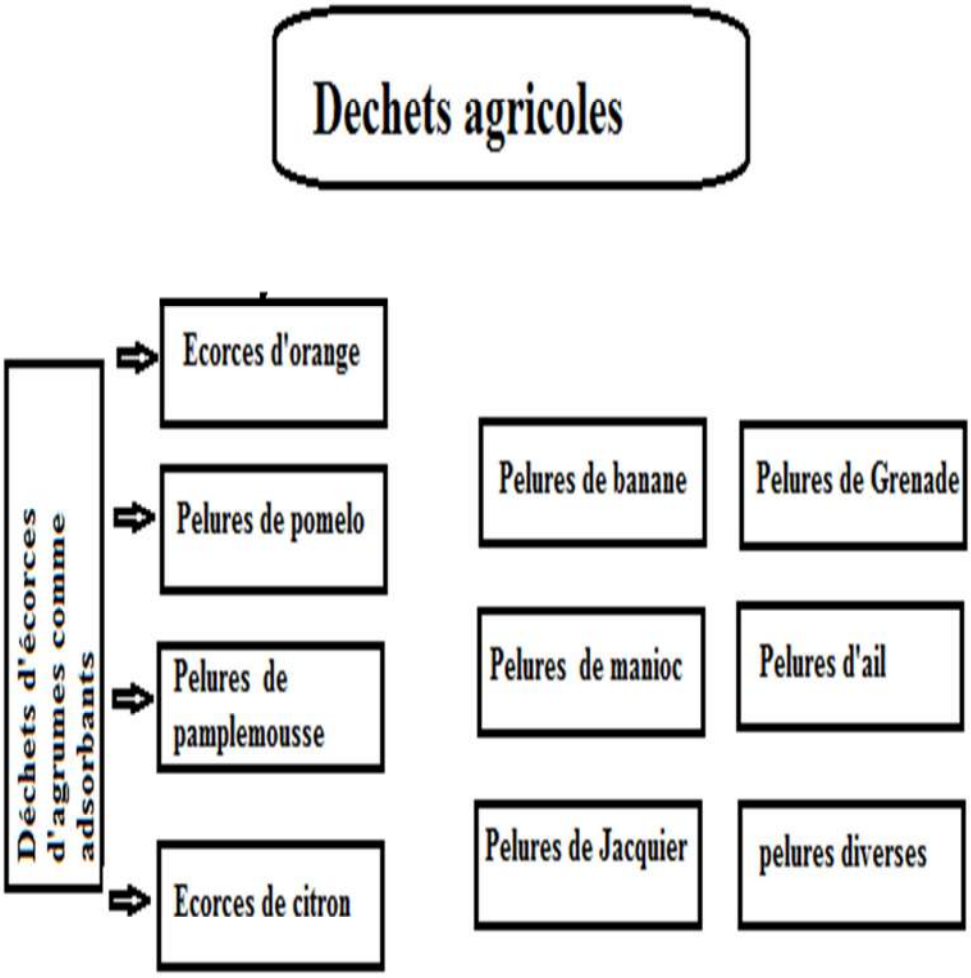


Figure I.9 Différents types de déchets agricoles

En revanche, ils sont très riches en composants bioactifs, considérés comme ayant un effet bénéfique sur la santé. Les pelures de déchets agricoles sont classées selon le descriptif présenté dans la Figure I.9. Elles sont naturelles, écologiques et sources économiques d'adsorbants, qui peuvent être utilisés pour éliminer divers types de polluants aquatiques et également réduire la pollution. Être une ressource renouvelable, les pelures de déchets agricoles sont donc une ressource prometteuse pour la technologie environnementale s'ils sont appliqués au traitement de l'eau et des eaux usées. En fait, les publications relatives aux adsorbants à base des écorces dans les revues indexées ont connu une croissance rapide, en

particulier ces dernières années, ce qui témoigne d'un intérêt croissant de la communauté scientifique pour ce domaine de recherche (Figure I.10).

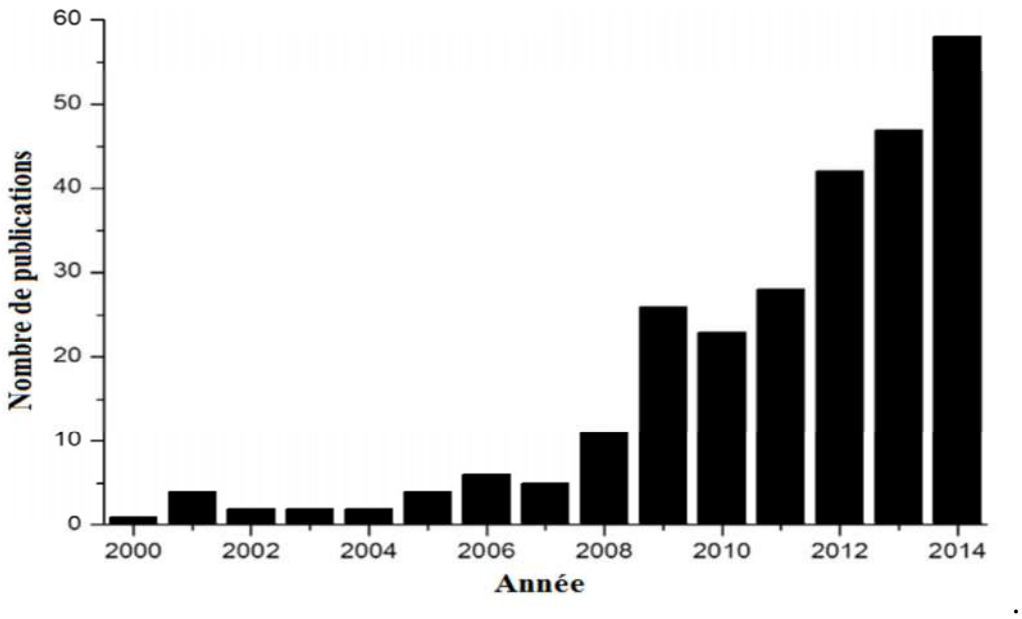


Figure I.10 Enregistrement du nombre de publications dans des revues indexées contenant les mots-clés «Pelure » et «Adsorbants» entre 2000 et 2014 (Bhatnagar et Sillanpaa, 2015).

I.4.4 Modification des biosorbants

Un certain nombre de méthodes de modification telles que le prétraitement physique et/ou chimique ou la modification de cellules par optimisation de la culture et génie génétique peuvent être utilisées pour la préparation de biosorbants efficaces ayant des capacités de biosorption plus élevées. Les méthodes de prétraitement physique comprennent le traitement thermique (séchage thermique), l'autoclavage, la lyophilisation (lyophilisation), l'ébullition, et le broyage, etc. Les méthodes de modification chimique impliquent un prétraitement par lavage et une exposition du biosorbant à divers acides, alcalis, et solvants organiques, sels et autres composés. La modification de groupes fonctionnels sélectifs a été utilisée pour renforcer les groupes de liaison et/ou éliminer les groupes inhibiteurs du biosorbant, tels que la méthylation du groupe amino, l'amination du groupe hydroxyle, l'estérification du groupe carboxyle, etc. utilisé pour améliorer la capacité de biosorption (Ramrakhiani et al., 2016).

Les principales manipulations de biomasse pour améliorer la capacité de biosorption et la séparation/récupération sont les suivantes (Fomina et Gadd, 2014): immobilisation, modification physique/mécanique, modification magnétique, combinaison avec des absorbants minéraux, modification chimique et biologique.

Le but principal de la modification chimique de toute biomasse consiste à augmenter l'efficacité de la biosorption des métaux, à éliminer les composés organiques solubles, à éliminer la coloration de la solution aqueuse, à conférer une résistance aux attaques microbiennes et aux chocs thermiques. Les méthodes de prétraitement peuvent être utilisées pour éliminer les matières organiques et minérales, entraînant l'exposition de plusieurs sites de sorption intégrés dans la paroi cellulaire de la biomasse, améliorant ainsi la biosorption (Ramrakhiani et Khowala, 2012 ; Bayramoğlu et al., 2005).

I.4.5 Méthodes de caractérisation des biosorbants

Pour comprendre le potentiel et l'applicabilité pratique de l'adsorbant, il est nécessaire de définir précisément et scientifiquement ses caractéristiques.

La composition chimique, la morphologie de surface, la porosité de surface, la granulométrie, la distribution granulométrique, et la réactivité des particules de l'adsorbant sont des facteurs importants qui doivent être définis pour évaluer avec précision les caractéristiques de l'adsorbant (Srivastava et al., 2015).

I.5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'élément trace métallique qui fait l'objet de cette étude qui est le cuivre et le phénomène de la biosorption. Nous avons décrit les différents formes linéaires et non linéaires des isothermes et modèles cinétiques les plus utilisables dans le domaine de la biosorption. On a exploré aussi les différents types de biosorbants. La classification des biosorbants et les voies de modifications des biosorbants pour améliorer le pouvoir de biosorption.

CHAPITRE (II)

Matériel et Méthodes

II.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Il comprend la collection et les traitements des biosorbants utilisées, notamment les écorces de citrange et les résidus du vinaigre de cidre. Les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique et spectroscopiques sont décrites dans la première partie de ce travail. La biosorption des ions de cuivre est réalisée en utilisant de deux modes de biosorption : la biosorption en mode batch « discontinue » et la biosorption en mode continu « sur colonne ».

Le logiciel Visual Minteq a été également utilisé afin de déterminer les conditions opératoires de biosorption de telle sorte qu'on n'a pas une précipitation des ions de cuivre (Tableau II.1).

Tableau II. 1: Détermination des conditions opératoires par le logiciel Visual Minteq

C_0 (mg/L)	200
T(°C)	25
Granulométrie (mm)	[0.31-0.4]
$pH_{initiale}$	5
Cu^{2+}(%)	99.97

Les essais de biosorption ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche de l'université de Médéa LME « Laboratoire Matériaux et environnement ».

II.2. Matériels

II.2.1. Matériel biologique

II.2.1.1. Ecorces de citrange

Le Bigaradier ou citrange *(Citrus aurantium* L.) est une espèce d'arbres de la famille des Rutacées (agrume). Il contient des niveaux élevés d'acide citrique qui produit le goût acide. Cependant, les composées volatiles de cette espèce sont prisées par les industries du parfum. L'huile de néroli, très appréciée, est préparée à partir des fleurs de cette espèce cultivée dans les régions méditerranéennes d'Europe et d'Afrique du Nord. Plus récemment, la production a été transférée en Amérique du Sud, notamment en Argentine et au Paraguay (Rouseff et Perez-Cacho , 2007).

Sur le plan botanique, Comme le montre la coupe transversale illustrée à la Figure II.1, l'écorce se compose d'une couche externe appelée flavedo, qui contient des glandes sébacées et des pigments, ainsi qu'une couche interne blanche et spongieuse appelée albedo. L'intérieur ou endocarpe du fruit est constitué de sections (segments) en forme de coin recouvertes de multiples poches ou vésicules. Ces sachets constituent la partie comestible d'un agrume.

Le contenu du cytoplasme constitue la source principale du jus d'agrumes. Le jus se compose principalement d'eau, de sucres, de pectines, de lipides, de terpènes, d'acides aminés, de composés phénoliques, de caroténoïdes et de minéraux (Rouseff et Perez-Cacho, 2007).

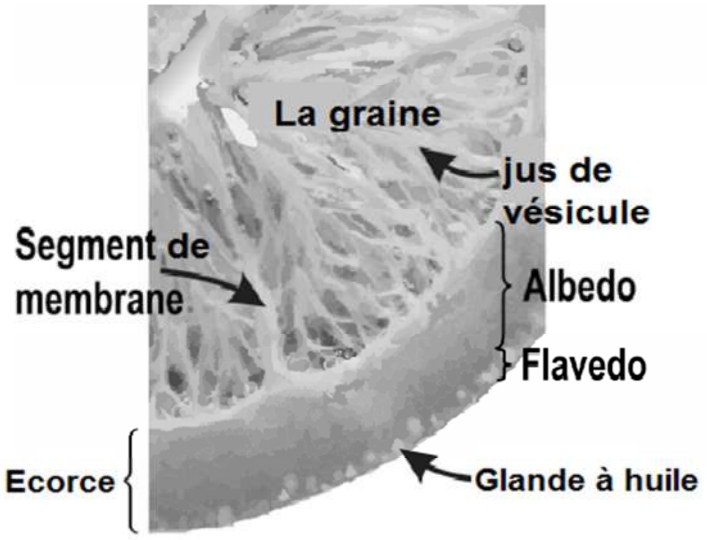


Figure II.1 Coupe transversale de citrange.

Les polyphénols de jus de citrange et la composition d'huile essentielle d'écorce de citrange sont indiqués dans l'Annexe A3.

Lors de cette étude, on a choisi les écorces de citrange comme un biosorbant parce qu'ils sont principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose, de substances à base de pectine, de pigments de chlorophylle et d'autres composés de faible poids moléculaire, tels que le limonène (Kefford, 1960). Ces composants contiennent divers groupes fonctionnels intéressants tels que les groupes carboxyle, hydroxyle, qui jouent un rôle important dans l'élimination des éléments traces métalliques (Khormaei et al., 2007).

Les fruits du citrange ont été récoltés à partir des arbres du citrange cultivés dans la région d'Ain D'Heb située dans la wilaya de Médéa. Ces fruits ont été récoltés en fin de maturité 2016.

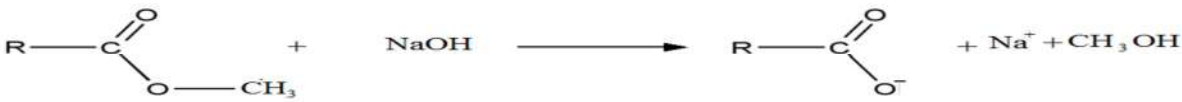
Ces écorces ont été coupées en petits morceaux à la main avant d'être séchés à air libre sous le soleil pendant 6 jours jusqu'à l'obtention d'un poids constant **(**Mohammed et Ibrahim, 2016**)**. Après le séchage, succède le broyage mécanique et le tamisage.

Le produit obtenus noté EC est conservé dans des flacons en verres jusqu'à utilisation (Figure II.2).

Le traitement chimique des écorces de citrange, consiste à mettre en contact, 100 g d'adsorbants avec 1 L de la solution d'hydroxyde de sodium à une concentration de 0.1 M pendant 48 h à la température ambiante (Ning-chuan et Xue-yi, 2010). Après une décantation suivie d'une filtration, les absorbants traités ont été lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soi égal à 7. Les adsorbants ont été séchés dans l'étuve à 50 °C (Ning-chuan et Xue-yi, 2010). Après le séchage, succède le broyage mécanique et le tamisage.

Le produit obtenu noté ECM est conservé dans des flacons en verre jusqu'à utilisation (Figure II.2).

Le processus d'activation au moyen de la soude caustique peut être mieux illustré par le schéma réactionnel suivant (Khalfaoui et Meniai , 2012) :



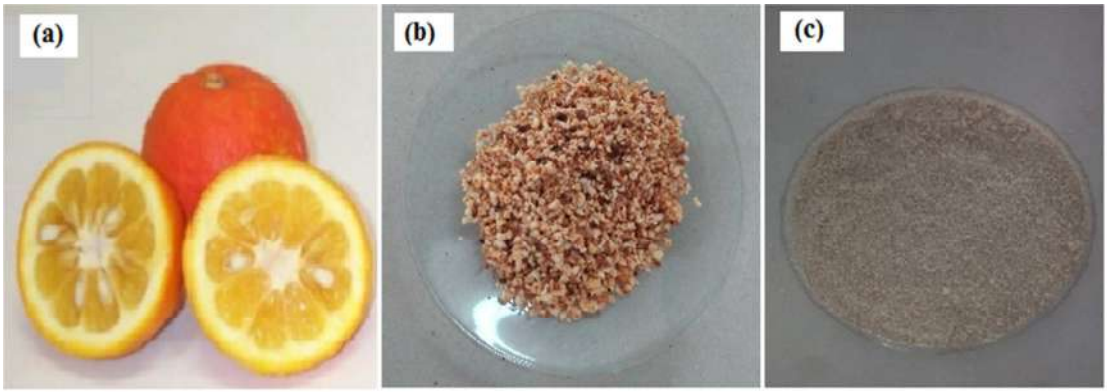


Figure II. 2 : Schéma représentant (a) Citranges, (b) Ecorces de citrange non-modifiés broyés et tamisés (EC), (c) Ecorces de citrange modifiés broyés et tamisés(ECM).

II.2.1.2. Résidus du vinaigre de cidre

Entre 2008 et 2009, la production mondiale des pommes a dépassé les 69 603 640 tonnes (Singh Dhillon et al., 2013). En Algérie, la production a augmentée de 15 400 tonnes en 1961 à plus de 45 5937 tonnes en 2013 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.3**).

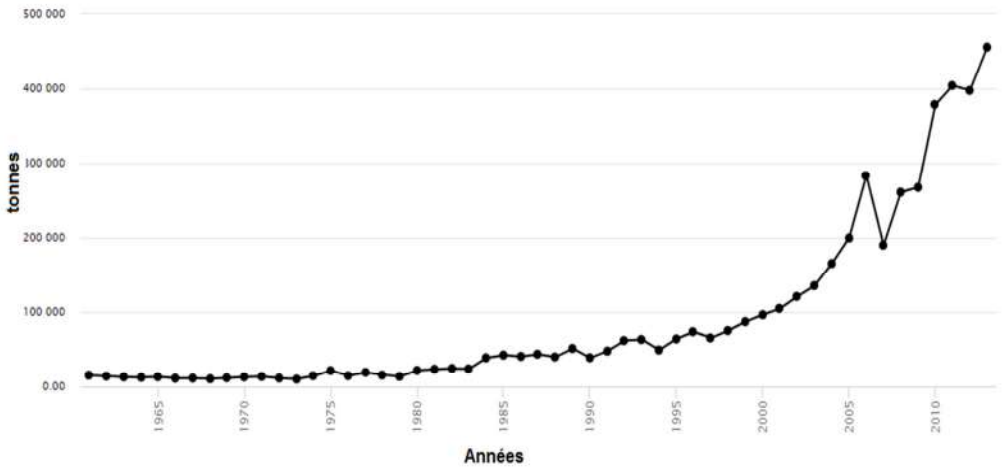


Figure II Erreur ! Source du renvoi introuvable.**3.** Production des pommes en Algérie durant les années 1961 et 2013

(I.T.A.F, 2018).

Concernant la région Benchikao (wilaya de Médéa), la production a augmentée de 20 315 qtx en 2015 à plus de 53 620 qtx en 2018 avec un rendement de 140 qx/ha (Figure II.4).

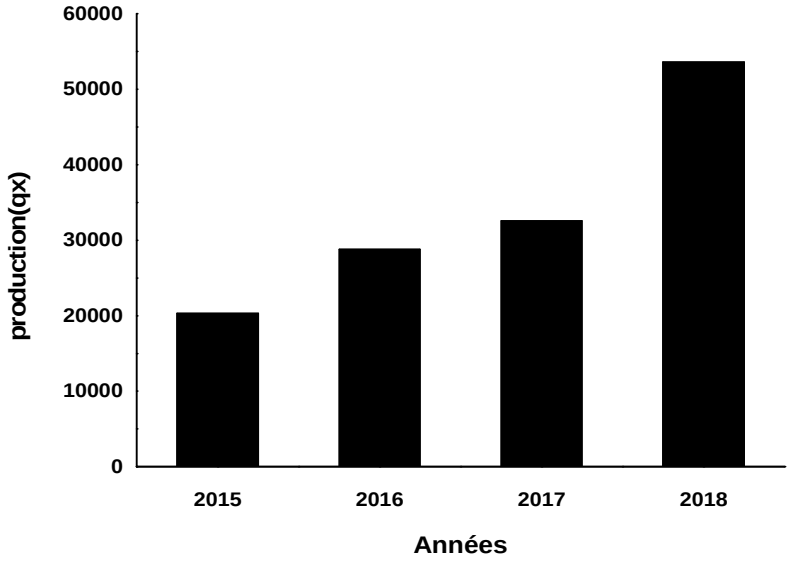


Figure II.4. Evolution de la production dans la région de Benchicao (DSA, 2018).

Les industries agro-alimentaires, en particulier les industries de transformation des pommes, connaissent une poussée de leur croissance dans le monde entier. Cette énorme augmentation de la transformation des fruits de pommes a généré des millions de tonnes de déchets agro-industriels (http://faostat.fao.org, 2018).

Les déchets obtenus après la fermentation des pommes sont des sources riches en glucides, en minéraux, en vitamines et en fibres alimentaires. Ceux-ci peuvent être exploités pour la bioproduction d'acides organiques, de bioéthanol, d'enzymes, de produit biocolor, d'aliments pour animaux enrichis sur le plan nutritionnel. En outre, ces déchets contiennent également de la pectine, ce qui en fait un substrat approprié pour la biosorption des polluants (Singh Dhillon et al., 2013 ; Balaria et Schiewer, 2008).

Grâce aux raisons illustrées auparavant, on a choisis les résidus du vinaigre de cidre comme un biosorbant. Ces résidus ont été obtenus après extraction du vinaigre et ceci par la fermentation des pommes à température ambiante (25 – 30°C) pendant une durée de trois mois. Ces derniers sont séchés à air libre sous le soleil pendant 6 jours jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Après le séchage, les résidus ont été broyés et tamisés. Le produit obtenu est noté RVC et il est conservé dans des flacons en verres jusqu'à utilisation (Figure II.5).

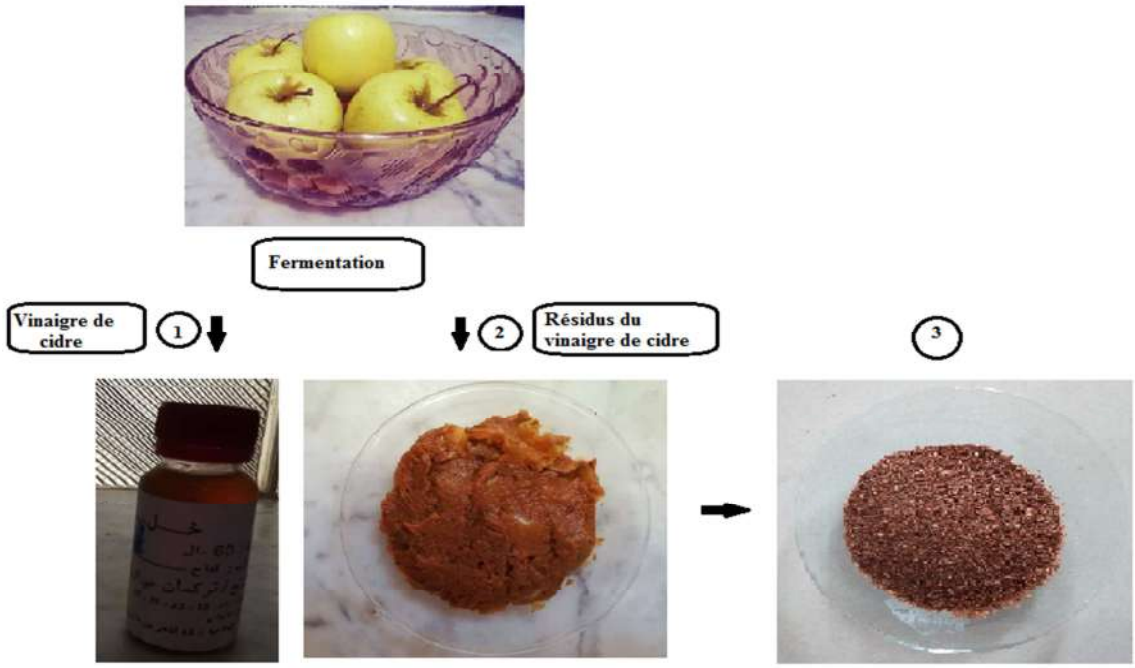


Figure II.5. Schéma représentant : **(1)** Vinaigre de cidre, **(2)** Les résidus du vinaigre de cidre **(3)** Les résidus du vinaigre de cidre après le séchage, broyage et le tamisage (RVC)

II.2.2. Matériel non biologique

II.2.2.1. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques, solvants et réactifs utilisés dans cette étude sont de grade analytique et ils sont stockés à l'abri de la lumière et à température ambiante. Il convient de préciser qu'ils sont utilisés tels quels sans aucune purification supplémentaire. L'origine et la pureté de ces produits sont résumées dans le Erreur ! Source du renvoi introuvable.**2.**

Tableau II. 2: Produits chimiques, réactifs et solvants

Réactifs et solvants	Pureté (%)	Formule brute	M (g/mol)	Fournisseur
Hydroxyde de sodium	98	NaOH	40	Merck
Acide chlorhydrique	37	HCl	36.46	Merck
Sulfate de cuivre penta hydraté	99	$CuSO_4.5H_2O$	249.69	Sigma-Aldrich
Ammoniac	25	NH_3	17.03	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	-	NaCl	58.44	
Méthanol	99.7	CH_4O	32.04	Reidel-de Haen

II.2.2.2. Petit matériel et appareillage

- Tamiseur électrique type Controlab
- Agitateur multi positions type Sicherungen Fuse 3005, No 10297402 B. Germany
- Balance électronique : Sartorius BP 121S, précision 10^{-4}g,
- Centrifugeuse d'un mouvement rotatif avec une vitesse maximale de 6000tr/min,
- Etuve de type MEMMERT 40050-IP20,
- Pastilleuse de FTIR type SHIMADZU S72-120KN,
- pH mètre type HANNA,
- Spectrophotomètre UV-visible type : CINTRA 303,
- microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par rayons x à dispersion d'énergie (SEM-EDX) type MicronsPerPixY,
- pompe péristaltique type Ismatec SA, Glattbrugg-Zurich
- colonne en verre,
- Billes en verres,
- Broyeur de type Siyo Lux

II.3. Caractérisation physico-chimique des biosorbants

Il est essentiel de caractériser les biosorbants, via une série d'analyses physico-chimiques, avant leurs utilisations.

II.3.1. Granulométrie

Les différentes granulométries des biosorbants sont déterminées par l'utilisation d'un tamiseur électrique, de marque Controlab. La granulométrie des particules est comprise entre 0.08 et 0.4 mm.

II.3.2. Le taux d'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau, au poids du solide humide. Le biosorbant de masse (m_0) est séché dans l'étuve à une température de 110°C jusqu'à une masse constante (m_1). La relation suivante permet d'obtenir le taux d'humidité (TH).

$$\boldsymbol{TH}(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100 \qquad \text{(II. 1)}$$

Où m_o est la masse du biosorbant avant séchage(g), m_1 est la masse du biosorbant après séchage(g).

II.3.3. Densité réelle

La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau :

$$d_r = \frac{\rho_r}{\rho_{eau}} \qquad \text{(II. 2)}$$

La masse volumique dite réelle est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume réel en éliminant le volume entre les particules. Expérimentalement, la densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110° pour le déshydrater. Une quantité de ce biosorbant sec est pesée dans un pycnomètre taré. Ce dernier est rempli de méthanol puis pesé une seconde fois. Le volume réel du biosorbant correspond au volume du méthanol déplacé par le biosorbant. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante :

$$d_r = \frac{m_{bio}\rho_m}{[m_{met} - (m_{(met+bio)} - m_{bio})]\rho_{eau}} \quad (II.3)$$

Où d_r est la densité réelle, m_{bio} est la masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage du pycnomètre (g), ($m_{(met+bio)}$-$m_{(bio)}$) est la masse du méthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre en présence du biosorbant (g), $m_{(met)}$ est la masse du méthanol seul remplissant un pycnomètre de 10mL, [$m_{(met)}$-($m_{(met+bio)}$− $m_{(bio)}$] est la masse du méthanol déplacé par la biomasse(g), ρ_m est la masse volumique du méthanol =0,792 g/cm^3, ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau = 1 g/cm^3.

II.3.4. Densité apparente

La densité apparente correspond à la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau.

$$d_{app} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{eau}} \quad (II.4)$$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent (volume réel + volume inter-particulaire). La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume V(V_{app}) dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. A partir de la relation (IV.4), nous avons :

$$d_{app} = \frac{m_{bio}}{v * \rho_{eau}} \quad (II.5)$$

Où d_{app} est la densité apparente, m est la masse de l'échantillon (g), ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau (1 g/cm^3).

II.3.5. Porosité totale

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ε), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml (V_1) soit alors une masse totale m1, nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_t de 4 ml soit alors la masse m_2. La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon = \frac{V_V}{V_{app}} = \frac{\left[\frac{m_2 - m_1}{\rho_{met}}\right] - V_2}{V_1}} \quad (II.6)$$

II.3.6. Volume poreux total

Le volume poreux total $V_{P.T}$ est déterminé à partir de la densité apparente d_{app} du solide biosorbant et de la densité réelle d_r par la relation :

$$V_{P.T} = [\frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r}]\frac{1}{\rho_{eau}} \quad \text{(II.7)}$$

Où d_{app} est la densité apparente, d_r est la densité réelle, ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau.

II.3.7. pH de la suspension (biosorbant+eau)

Le pH des échantillons a été déterminé en pesant 1 g de biosorbant, bouilli dans un bécher contenant 100 cm^3 d'eau distillée pendant 5 minutes. La solution a été diluée à 200 cm^3 avec de l'eau distillée et refroidie à température ambiante, le pH a été mesuré pour chaque échantillon à l'aide d'un pH-mètre (HANNA) et les lectures ont été enregistrées (Dada et al., 2012)

II.3.8. pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} peut également être utilisé pour expliquer l'effet de pH de la solution sur l'adsorption des éléments traces métalliques. Pour le cas de cuivre, à pH< pH_{PZC} , la charge de surface des adsorbants est positive, ce qui entraîne une faible sorption du cuivre. Au pH> pH_{PZC}, la charge de surface des adsorbants est négative et les ions Cu^{2+} en solution sont attirés à la surface (Lu et al., 2008). Par conséquent, les adsorbants modifiés chimiquement avec un pH_{PZC} inférieure attirent plus d'ions à la surface à un pH particulier, à mesure que la surface devient plus négative (Leyva-Ramos et al., 2005) et une sorption maximale est susceptible de se produire à des valeurs de pH supérieures à pH_{PZC} lorsque les adsorbants ont une charge négative nette.

La détermination de PH_{PZC} des échantillons a été effectuée en utilisant une procédure similaire à celle utilisée par Khormaei et Nasernejad (2007). Des volumes de 50 ml de la solution de NaCl 0.01 M ont été placés dans des flacons fermés. Le pH de chaque solution dans chaque flacon a été ajusté à des valeurs allant de 2 à 12 en ajoutant des solutions HCl 0.1 M ou NaOH 0.1 M. Ensuite, 0.15 g d'adsorbant a été ajouté et le pH final a été mesuré après 48 h sous agitation à température ambiante. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction de $pH_{initial}$ intercepte la ligne pH_{final} égale à $pH_{initial}$ **(**Larous et Meniai, 2016).

II.3.9. Détermination de la matière organique et de la matière minérale

Pour déterminer les proportions que représentent la matière organique et la matière minérale, on a appliqué la méthode suivante (Tassist, 2003):

On pèse une quantité M_0 de biomasse et on la laisse sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110°C jusqu'à obtention d'une masse M_1 constante. Par la suite, la masse M_1 subit une calcination pendant 2 h dans un four à 600°C, la masse obtenue représente la matière minérale (MM). A partir de M_1 et MM, on déduit la matière organique (MO) :

$$MO = M_1\text{-}MM \quad \text{(II.8)}$$

II.4. Caractéristiques structurales et morphologiques

II.4.1. Spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infra-rouge du biosorbant est effectuée en utilisant un spectrophotomètre IR (Bruker Tensor II) doté d'un dispositif ATR Platinium (diamant mono-réflexion). Le spectre IR est enregistré dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000cm^{-1}, avec une résolution de 4cm^{-1} et un nombre de scanne égal à 10.

II.4.2. Surface spécifique

La surface spécifique est la somme de la surface de toutes les particules d'un gramme de toute poudre. Une poudre grossière ne contient que quelques grosses particules par gramme, alors qu'une poudre très fine contient un nombre énorme de particules par gramme (Funk et al., 1994). La surface spécifique de biosorbant a été déterminée par la méthode BET.

Il y a plus de soixante-cinq ans, l'application de l'équation BET reste l'approche la plus populaire pour le calcul de la surface spécifique. La détermination des surfaces de la théorie BET (Lowell et al., 2004) est une application directe de l'équation BET.

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{w[P/P_0-1]}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{w_m C}} + \frac{\boldsymbol{C-1}}{\boldsymbol{w_m C}}\left(\frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{P_0}}\right) \quad \text{(II.9)}$$

Un graphique de $\frac{1}{w[P/P_0-1]}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, comme indiqué dans la Figure II.6, donnera une ligne droite habituellement comprise entre $0.05 \leq \left(\frac{P}{P_0}\right) \leq 0.35$.

La pente s et l'interception i d'un graphe de BET sont respectivement :

$$s = \frac{C-1}{w_m C} \quad \text{(II.10)}$$

$$i = \frac{1}{w_m C} \qquad \text{(II. 11)}$$

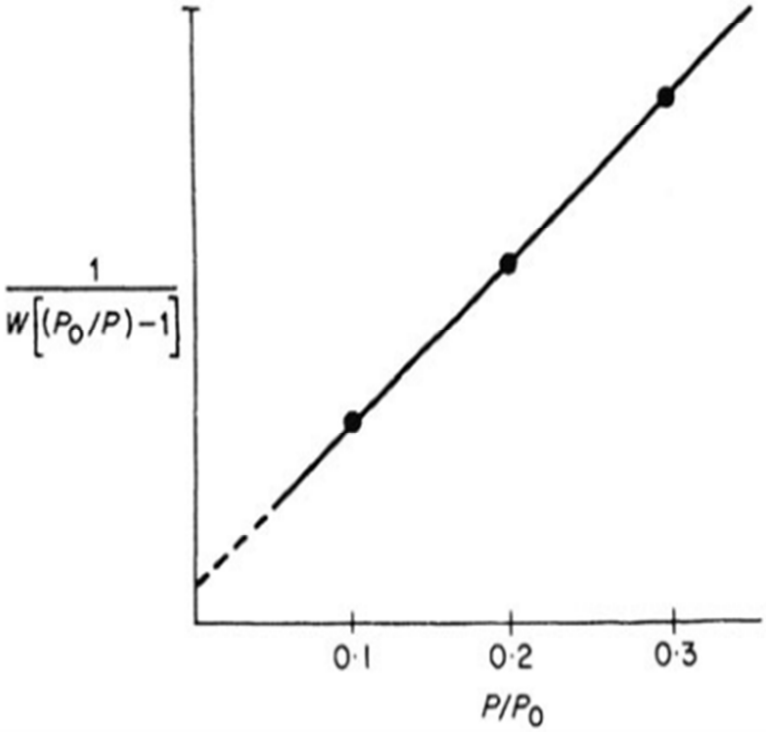


Figure II.6. Courbe typique de BET

La résolution des équations précédentes pour le poids adsorbé dans une monocouche (w_m) donne :

$$w_m = \frac{1}{s+i} \qquad \text{(II.12)}$$

Et la solution pour C, la constante de BET donne

$$C = \frac{s}{i} + 1 \qquad \text{(II.13)}$$

La surface totale peut être calculée à partir de l'équation (II.15)

$$S_t = \frac{w_m N A_x}{M} \qquad \text{(II.14)}$$

Où, comme précédemment, A_x est la zone d'adsorbat en coupe transversale, M le poids moléculaire de l'adsorbat et N le nombre d'Avogadro. La surface spécifique peut être déterminée en divisant S_t par le poids de l'échantillon.

L'azote est maintenant reconnu internationalement comme adsorbant standard de BET. Cela est démontré dans les recommandations IUPAC, mais également dans de nombreuses normes d'institutions de normalisation internationales et nationales (par exemple, ISO, ASTM International).

La section de 16.2 A^{02} est basée sur l'hypothèse qu'à 77 K, la monocouche d'azote se trouve dans un "état liquide" compact, ce qui semble être assez précis dans le cas des surfaces d'hydrocarbures.

II.4.3. Analyse morphologique par MEB/ EDX

Le microscope électronique à balayage (MEB) de type MicronsPerPixY a été utilisé pour examiner la topologie de la surface du solide, la morphologie des particules et des cristaux. En MEB, un faisceau d'électrons d'environ 5 nm minimum focalisé de l'échantillon, se déplace sur une petite surface au moyen d'un ensemble de bobines de pont, il est magnifié et exposé dans un tube à rayons cathodiques. En faisant varier l'orientation de l'échantillon par rapport au détecteur de signal, on peut produire un effet d'obscurité créant un effet tridimensionnel sur l'écran.

Lors de l'ajout d'un spectrophotomètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) du lithium dans un microscope électronique à balayage MEB, il existe un instrument pour l'étude de structures à l'échelle micrométrique, qui fournit un spectre avec les éléments les plus probables situés dans la zone observée, en plus des images de surface permettent d'observer les changements de surface avant et après la sorption (Martin Martinez, 1988 ; Crini et Lichtfouse, 2018).

II.5. Méthode d'analyse des ions métalliques

Dans le processus d'adsorption, la concentration des éléments traces métalliques en phase liquide peut être estimée par divers procédés, comme la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), UV-visible, les méthodes colorimétriques, plasma couplé par induction (Srivastava et al., 2015).

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable encore très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Elle a bénéficié des progrès technologiques récents – miniaturisation, fibres optiques et des moyens de calcul apportés par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée

aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée (Benedetto et Breuil, 2007)

Selon les travaux les plus récents de Ghislaine Djemmoe (2016) et de Romero-Cano (2017), ils ont utilisés la spectroscopie UV-visible comme méthode de dosage des ions de cuivre. Donc, pour notre travail, nous avons choisis la méthode de dosage des ions de cuivre par spectroscopie UV- visible en utilisant le spectrophotométre de type CINTRA 303.

II.5.1. Principe de la spectroscopie UV-Visible

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm).

Dans cette application, on peut considérer le rayonnement UV-VIS comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence v par la relation II.15 (Benedetto et Breuil, 2007):

$$E = hv = h\frac{C}{\lambda} \qquad (II.15)$$

Où h est la constante de Planck (h= 6.63. 10^{-34} J.s), et C est la vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde(C=3.10^{8} m/s dans le vide), λ est la longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm).

L'absorption monochromatique répond à la loi de Beer Lambert qui s'exprime sous la forme (Rouessac, 2016):

$$T = \frac{I_0}{I} = e^{\varepsilon C l} \qquad (II.16)$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité de la lumière transmise, ε est le coefficient d'extinction dépendant de la nature de la substance et de la longueur d'onde de la radiation, C est la concentration de la substance analysée (en mol/l), l est l'épaisseur traversée (en cm).

L'absorbance (ou densité optique) est donnée par la relation suivante:

$$\text{A (DO)} = -\log T \qquad (II.17)$$

La quantification de la substance à l'aide d'un spectrophotomètre peut être réalisée en préparant la solution dans un solvant transparent et en mesurant son absorbance à la longueur d'onde appropriée. La longueur d'onde normalement sélectionnée est la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}). Idéalement, la concentration devrait être ajustée pour donner

une absorbance d'environ 0,9, autour de laquelle la précision et la précision des mesures sont optimales (Davidson, 2002).

Le dosage d'un échantillon à un seul composant, qui contient d'autres substances absorbantes, est ensuite calculé à partir de l'absorbance mesurée. Il s'agit de l'utilisation de la valeur d'absorbance standard, du graphique d'étalonnage. Dans la méthode de la valeur d'absorption standard, l'utilisation des valeurs standard ou E est utilisée afin de déterminer sa capacité d'absorption. Il est avantageux dans les situations où il est difficile ou coûteux d'obtenir un échantillon de la substance de référence. Dans la méthode des graphiques d'étalonnage, les absorbances d'un certain nombre de solutions standard de la substance de référence à des concentrations englobant les concentrations des échantillons sont mesurées et un graphique d'étalonnage est construit (Behera et al., 2012).

La concentration de l'analyte dans la solution d'échantillon est lue sur le graphique comme la concentration correspondant à l'absorbance de la solution. La procédure de normalisation en un point implique la mesure de l'absorbance d'une solution échantillon et d'une solution standard de la substance de référence. La concentration des substances dans l'échantillon est calculée à partir de la relation proportionnelle existante entre absorbance et concentration (Behera et al., 2012).

II.5.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre

Pour déterminer la courbe d'étalonnage, nous avons préparés des solutions du cuivre ($CuSO_4$, $5H_2O$) par dilution de la solution mère dont les concentrations obtenues varient entre 0.1 à 10 Mm.

La densité optique (DO) a été mesurée pour chaque concentration à une longueur d'onde λ=610 nm (Romero-Cano et al., 2017). Enfin nous avons tracé la courbe d'étalonnage représentant l'évolution de la DO en fonction de la concentration (DO= f(C)).

Il faut noter ici que la longueur d'onde a été déterminée expérimentalement et ceci en effectuant un balayage des longueurs d'ondes pour une solution à une concentration donnée. La longueur d'onde correspondante à l'absorbance la plus élevée est notée comme λ adéquate pour ce métal.

II.6. Etude de la biosorption des ions de cuivre

II.6.1. Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode batch

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact dans des erlenmeyers de capacité de 250 ml , sous agitation continue pendant 24 h pour assurer que

l'équilibre est atteint , à température et pH indiqués, une quantité précise de biosorbant avec un volume précis de la solution synthétique de cuivre ($CuSO_4$, $5H_2O$) de concentration connus (Figure II.7). Les échantillons sont prélevés et sont séparés du solide par centrifugation à 4000 tr/min pendant 5mn **(**Feng et al., 2010) et le surnageant a été analysé pour les ions métalliques. Toutes les expériences ont été réalisées trois fois.



Figure II.7. Montage de la biosorption des ions de cuivre en mode batch

Les concentrations de Cu (II) ont été mesurées par spectrophotométrie: à 5 ml de solution de Cu (II), 2.5 mL d'ammoniac 10 M ont été ajoutés et le mélange a été laissé au repos pendant environ 5 min. L'absorbance de la solution bleue correspondante formée a été mesurée à 610 nm en utilisant un spectrophotomètre UV –Vis (Romero-Cano et al., 2017).

La capacité de fixation, exprimée en mg d'ion métallique par gramme de biosorbant, est calculée par la formule suivante (Xing et al., 2018);

$$q = \frac{[(C_0 - C_e)V]}{m} \qquad (II.18)$$

Et le rendement d'adsorption(R%) est donné par la formule suivante (Xing et al., 2018):

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0}.100 \qquad (II.19)$$

Où C_0 est la concentration du métal dans la solution à t = 0 (mg/L), C_e est la concentration du métal dans la solution à l'équilibre (mg/L), V est le volume de la solution du biosorbant (L), m est la masse du biosorbant introduite (g).

a/ Effet de la modification chimique

Comme le processus de biosorption se produit principalement à la surface de la biomasse, sa modification de surface améliore sa capacité et sa fonction biosorptif (Park et al., 2010). Dans de nombreuses études, les chercheurs ont amélioré la capacité de sorption des écorces d'agrumes en utilisant l'hydroxyde de sodium (Ning-chuan et Xue-yi et Sha, 2010 ; Ning-chuan et al., 2009 ; Romero-Cano et al., 2017).

Une comparaison des capacités de sorption des ions de cuivre sur les écorces de citrange originale (EC) et modifiée (ECM) a été effectuée. Les capacités de sorption de cuivre ont été déterminées sous les conditions opératoires suivantes : pH = 5 ± 0,1, concentration de la solution de cuivre = 200 mg/L, vitesse d'agitation = 250 tr / min, température = 25 ± 3 ° C, teneur en biomasse = 10 g/L, t = 24 h.

b/ Optimisation de la granulométrie

La surface de contact entre la phase solide constituée par le biosorbant et la phase liquide joue un rôle important dans les phénomènes de sorption. Il est à noter que l'intérêt de l'étude de la granulométrie est surtout d'éviter de travaillée sur un support non homogène, dont la constitution peut varier d'un échantillon à un autre, d'une part et d'autre part choisir la meilleure granulométrie qui représente un compromis entre les qualités sorptives et le comportement mécanique (Tassist et al., 2010**)**.

Les conditions opératoires des essais de biosorption sont : Concentration de la solution métallique = 200 mg/L sachant que cette concentration a été choisie selon les références (Khormaei et Al., 2007) et le logiciel visual MINTEQ (vitesse d'agitation = 150 tr/min, température ambiante moyenne de 25 °C, pH libre, déterminées pour les granulométries suivantes : [0.315 - 0.4], [0.16 - 0.2] et [0.08 - 0.1] mm).

c/ Optimisation de la teneur en biomasse

La concentration de biomasse en solution affecte la biosorption. La biosorption des éléments traces métalliques augmente lorsque la concentration de biomasse est faible, car une augmentation de la concentration de biosorbant entraîne une interférence entre les liaisons situées**.** La forte concentration de biomasse limite l'accès d'ions métalliques aux sites de liaison (Abbas et al., 2014)

Pour optimiser la quantité de biomasse requise pour une fixation maximale des ions Cu(II) sur les écorces de citrange (ECM) et les résidus de vinaigre de cidre (RVC), l'influence de

la teneur en biosorbant a été étudié dans les conditions suivantes : Concentration de la solution métallique = 200 mg/L ; vitesse d'agitation =150 tr/min ; température ambiante moyenne de 25°C ; granulométries: [0.315 - 0.4] mm, pH libre, teneur en biomasse varie entre 2 et 12 g/L.

d/ Optimisation du pH

Le pH est un paramètre essentiel dans le processus de biosorption. Il a une influence sur l'état d'ionisation des groupements chimiques du biosorbant. De plus, le pH influe sur la solubilité des métaux (Mata et al., 2009).

Les expériences expérimentales rapportées au niveau des travaux ultérieurs ont montré que le pH de la solution était un paramètre dominant qui influait sur la capacité de sorption observée, en particulier pour les espèces ioniques métalliques. Le pH de la solution affecte la chimie et la spéciation des groupes fonctionnels du biomatériau absorbant ainsi que l'identité de l'espèce ionique métallique biosorbée (Tsezos, 2013)

Donc pour connaitre l'influence du pH sur la cinétique de la biosorption et éventuellement sur la capacité de fixation des cations Cu(II), les expériences de la biosorption ont été réalisés dans les conditions suivantes : concentration de la solution métallique = 200 mg/L, vitesse d'agitation =150 tr/min ; température : 25°C ; teneur en biosorbant : 10g/L ; Granulométrie: [0.315 - 0.4] mm ; pH varie entre 2 et 6.

e/ Optimisation de temps de contact

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques du cuivre sur RVC et ECM sont : concentration de la solution métallique = 200mg/L; vitesse d'agitation = 150 tr/min; température ambiante moyenne de 25°C ; teneur en biosorbant 10 g/L ; granulométrie : [0.315 - 0.4] mm, pH = 5 .

f/ Optimisation de la vitesse d'agitation

Dans le système solide-liquide, le rôle de l'agitation consiste à homogénéiser les particules en phase liquide et d'augmenter la diffusion autour des particules (Tassist et al., 2010) Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse d'agitation optimale, nous avons étudié l'effet de la vitesse d'agitation qui varie entre 150 et 800 tr/min sur la biosorption des ions de cuivre par ECM et RVC sous les conditions suivants : concentration de la solution métallique =200 mg/L ; température ambiante moyenne de 25°C ; teneur en biosorbant 10 g/L ; granulométrie: [0.315,0.4] mm, pH = 5.

g/ Optimisation de la concentration initiale de la solution métallique du cuivre

La concentration initiale fournit une force motrice importante pour vaincre toute résistance du métal au transfert de masse entre les deux phases aqueuses et solides (Abbas et al., 2014).

Dans cette partie l'effet de la concentration de la solution métallique du cuivre sur les capacités de fixation de ce dernier sur ECM et RVC a été étudié. Les expériences de la biosorption ont été réalisées sous les conditions opératoires suivants (Gong et al., 2012 ; Ning-Chuan et al., 2009): concentration de la solution métallique : [200 - 1000 mg/L], vitesse d'agitation = 150tr/min ; température : 25°C; teneur en biosorbant : 10 g/L ; granulométrie : [0.315 - 0.4] mm ; pH = 5.

II.6.2. Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode continu (dynamique)

Pour tester l'adéquation des biosorbants à une utilisation dans des systèmes à grande échelle, les études sur colonnes constituent l'une des premières étapes à suivre. Les résultats de ces études sont généralement décrits par une courbe de percée qui montre l'historique de l'effet de la concentration (Figure II.8). Cela permet d'estimer la capacité de sorption et d'optimiser les paramètres de processus et de conception (Crini et Lichtfouse, 2018).

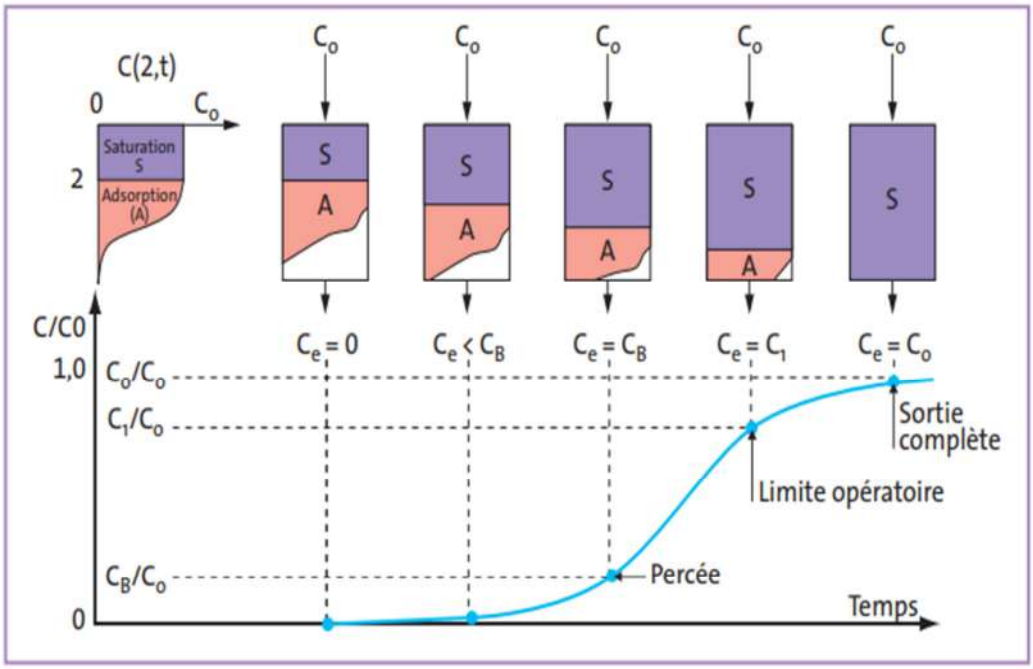


Figure II.8. Courbe de percée

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe sont effectuées dans une colonne simple en verre (longueur de 12.5 cm, diamètre interne de 1 cm, diamètre externe de 1.2 cm) remplie d'une quantité fixe de RVC de granulométrie comprise entre 0.31 et 0.4 mm de diamètre sélectionnés en fonction des meilleurs résultats obtenus lors des expériences en mode batch. L'alimentation en solution de cuivre est réalisée par une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de 0.75, 1 et 2.65 mL/min. Des prises d'échantillons sont effectuées à la sortie de la colonne pour mesurer les absorbances à la longueur d'onde (610 nm) après l'ajout de l'ammoniac. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante égale à 25°C et pour un pH de solution maintenue à 5. Les effets de plusieurs paramètres opératoires ont été évalués.

II.6.2.1. Optimisation des paramètres

a/ Effet de la concentration initiale des ions de cuivre

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption dynamique des ions de cuivre sue le biosorbant dans la même colonne citée précédemment, est réalisée en faisant varier la concentration initiale : 169 et 229 mg/L. Les paramètres suivants sont maintenus constants : hauteur du lit = 7 cm, une température ambiante de 25 °C et un débit d'alimentation Q de 1mL/min

b/ Effet de la hauteur du lit

Dans ce cas, l'adsorption des ions de cuivre sur le biosorbant a été faite pour deux différentes hauteurs du lit, 8.5, 7 et 3.5 cm. Le débit et la concentration de la solution métallique sont maintenus constants à 1 mL/min et 169 mg/L, respectivement.

c/ Effet de débit d'alimentation

Dans cette étude, nous avons étudiés l'influence du débit d'alimentation en solution métallique pour deux valeurs : 2.65, 1 et 0.75 mL/min. Les autres paramètres opératoires ont été maintenus constants : C_0 = 169 mg/L, Z = 7 cm et une température de 25 °C.

II.6.3. Analyse statistique

L'ANOVA est une méthode paramétrique permettant de comparer les moyennes de plusieurs groupes (Origin Lab tutorial, 2013). Ce test permet de vérifier la différence entre les moyennes lorsqu'on a trois groupes ou plus dans l'étude de recherche.

L'ANOVA permet de déterminer si les différences entre les échantillons sont simplement dues à une erreur aléatoire (erreurs d'échantillonnage) ou s'il existe des effets de traitement

systématiques qui font que la moyenne d'un groupe diffère de la moyenne d'un autre (Quirk, 2018). Origin peut effectuer une ANOVA à partir d'un mode de données indexées ou d'un mode de données brutes.

Les données de la biosorption en mode batch ont été soumises à un test d'analyse à variance (ANOVA). La séparation des moyens ou des comparaisons significatives de tous les paramètres ont été testées par le test de Tukey. Le niveau de signification utilisé pour tous les tests statistiques était de 5%. Pour réaliser cette méthode, on a utilisé le logiciel OriginPro 9 (Origin LAB tutorial).

II.6.4. Analyse d'erreurs

En raison du biais inhérent à la transformation qui conduit à une forme diversifiée d'erreurs d'estimation de paramètres et de distorsions d'ajustements, plusieurs fonctions d'erreur mathématiquement rigoureuses ont récemment été sérieusement examinés et confrontés (Kumar et al., 2008).

Si les données expérimentales concordent avec les données calculées à partir du modèle, les erreurs seront minimes. La procédure générale pour trouver un modèle adéquat à l'aide des fonctions d'erreur consiste à calculer la fonction d'erreur pour toutes les isothermes et à comparer les valeurs obtenues par différentes fonctions d'erreur pour chaque isotherme (Bhatti et al., 2016). Parmi les fonctions d'erreur les plus connus on peut citer les fonctions suivantes **:**

a/ Ecart type normalisée

L'écart type normalisée (Δq (%)) est utilisée, pour comparer quantitativement les applications de chaque modèle (Lin et Wang, 2009).

$$\Delta q(\%) = 100 * \sqrt{\frac{\sum[(q_{t,exp} - q_{t,cal})/q_{t,exp}]^2}{(n-1)}} \quad \text{(II.20)}$$

Où $q_{t,exp}$et $q_{t,cal}$ sont la quantité d'adsorption expérimentale et calculée à l'instant t et n est le nombre de points de données.

b/ Somme des carrés des erreurs

La somme des carrés des erreurs (SSE), c'est la fonction d'erreur la plus couramment utilisée (Eq. II.21). Plus le modèle est approprié plus la valeur de SSE est petite.

$$SSE = \sum_{i=1}^{m} (X_{calc} - X_{meas})_i^2 \quad \text{(II.21)}$$

Où x_{exp} est le point experimental, x_{cal} est l'estimation obtenue par le modèle, m est le nombre des experiences.

c/ Erreur relative moyenne

La fonction d'erreur ARE (Eq.II.22) est la tendance à sous-estimer ou à surestimer les données expérimentales, tente de minimiser la distribution d'erreur fractionnelle sur toute la plage de concentrations étudiée (Foo et Hameed, 2009).

$$ARE = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{q_{t,exp}-q_{t,cal}}{q_{t,exp}}\right| \quad \text{(II.22)}$$

d/ Chi carré non linéaire

Le chi carré non linéaire (χ^2) est un outil statistique nécessaire au meilleur ajustement d'un système d'adsorption (Foo et Hameed, 2009 ; Boulinguiez et al., 2008). Il est obtenu en jugeant les différences des carrés des sommes entre les données expérimentales et calculées, chaque différence au carré étant divisée par sa valeur correspondante (calculée à partir des modèles). Une petite valeur en χ^2 indique ses similitudes alors qu'un nombre plus grand représente la variation des données expérimentales.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n}\frac{(q_{t,calc}-q_{t,exp})^2}{q_{t,exp}} \quad \text{(II.23)}$$

e/ Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination représente le pourcentage de la variabilité de la variable dépendante (Variance autour de la moyenne) ; il est utilisé pour analyser le degré d'adaptation des modèles des isothermes et cinétiques aux données expérimentales. Sa valeur peut varier de 0 à 1 (Lin et Wang, 2009).

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, une caractérisation physico chimique et structurale des biomasses utilisées a été effectuée. Aussi, une étude de la biosorption des ions de cuivre par les deux supports (écorces de citrange modifiés (ECM) et résidus du vinaigre de cidre (RVC)) a été réalisée. Pour chaque biomasse, une étude expérimentale a été menée en évaluant l'influence des paramètres physicochimiques comme la granulométrie, la teneur en biomasse, la vitesse d'agitation, la concentration initiale des ions métalliques et le pH sur la capacité de biosorption des ions de cuivre. Une étude cinétique et des isothermes de la biosorption a été également effectuée en utilisant les modèles les plus connus.

Pour évaluer la rentabilité et l'efficacité des résidus de vinaigre de cidre (RVC) en tant que nouveau biosorbant à l'échelle industrielle, on a procédé à une étude comparative en étudiant la biosorption en dynamique des ions de cuivre par RVC sur colonne.

III.2. Caractérisation des biosorbants

III.2.1. Caractérisation physico chimique

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de l'ECM et RVC utilisés sont regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Propriétés physiques et chimiques des écorces de citrange modifiés (ECM) et les résidus du vinaigre de cidre (RVC)

	ECM	RVC
TH(%)	20.17	13.65
d_r (g/cm^3)	1.82	1.21
d_{app} (g/cm^3)	0.69	0.55
Porosité totale	0.40	0.36
Matière organique(%)	69.3	66.7
Matière minérale(%)	10.6	17.2
volume poreux total VPT (cm^3/g)	0.89	0.99
pH	4.74	4.20
Granulométrie (mm)	[0.31-0.4]	[0.31-0.4]

Les résultats obtenus montrent que :

- les écorces de citrange modifiés (ECM) et les résidus du vinaigre de cidre (RVC) sont moyennement hygroscopiques avec une valeur d'humidité moyenne de l'ordre de 20 et 13% respectivement. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Dutta et al. (2011) qui ont utilisé les écorces d'agrumes**.**
- les ECM sont plus denses que les RVC, le volume poreux total devient donc plus faible avec une valeur de l'ordre de 0.89 et 0.99 pour ECM et RVC. Des résultats similaires ont été obtenus pour le charbon actif.
- les densités apparentes sont de l'ordre de 0.6 et 0.5 pour ECM et RVC. Il faut souligner que Bhatnagara et Sillanpää (2015) ont trouvé que la densité apparente de pelures de pois verts est égale à 0.67, une valeur proche de la densité réelle de la biomasse ECM.
- la matière organique représente la proportion la plus importante correspondant à la fraction supposé être impliquée dans le phénomène d'adsorption (Bhatnagar et Sillanpää, 2015).
- la porosité des biomasses ECM et RVC a été trouvée aux environs de 0.41, une valeur proche de celle trouvée par Phatak et al. (2017) qui ont utilisé dans leur étude de biosorption des écorces d'orange.

III.2.2. Détermination du point de charge nulle pH_{pzc}

Le pH d'une suspension aqueuse d'un solide poreux est un paramètre important qui permet une première approximation des groupes fonctionnels présents à la surface d'un solide. Les groupes acides de Bronsted ont tendance à donner leurs protons aux molécules d'eau et la surface est donc chargée négativement (et le pH diminue), tandis que les groupes de bases de Lewis adsorbent les protons dans la solution et sont chargés positivement. La charge est en fonction du type d'ions présents, de la caractéristique de la surface, de la nature du solide et du pH de la suspension (Rodríguez-Estupiñán et al., 2018). Le pH avec lequel la charge de la surface pleine est nulle est désigné par le point de charge nulle (pH_{pzc}). C'est-à-dire que tous les groupes présents à la surface atteignent leur équilibre de dissociation et d'association.

Les valeurs de pH_{pzc} de RVC, EC et ECM sont de l'ordre de 3.25, 4.15 et 6.5 respectivement (Figure III.1). Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Izquierdo et Marzal (2013) pour ECM et EC. Les valeurs de pH_{PZC} changent systématiquement avec la modification chimique de la surface des écorces de citrange par l'hydroxyde de sodium.

Les valeurs de pH_{PZC} trouvées au niveau des travaux ultérieurs sont comparables ou similaires aux valeurs de pH_{pzc} de cette recherche pour les trois types de biomasses (Tableau III.2).

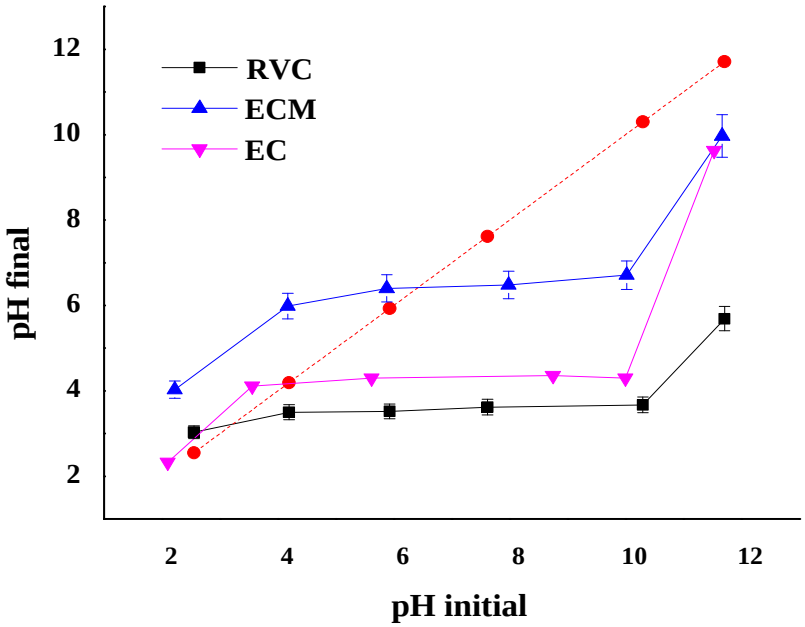


Figure III.1 Détermination de point nulle de charge (pH_{pzc})

Tableau III.2. Comparaison des valeurs de pH_{pzc}

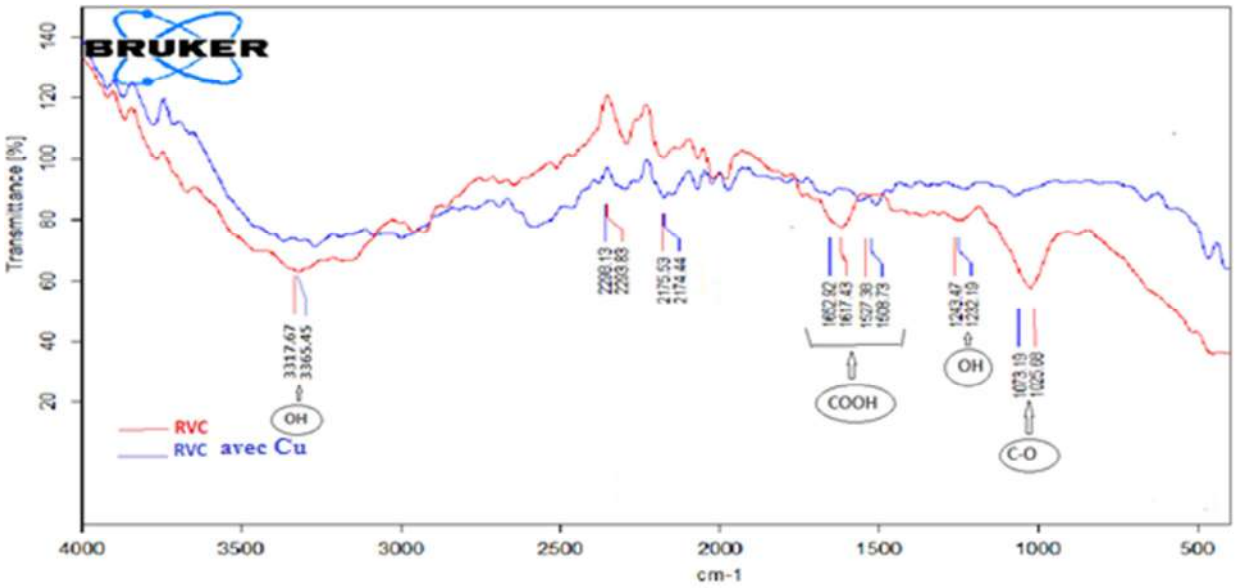
Biomasse	pH_{PZC}	Références
Ecorces de banane	5.36	Pathak et al., 2017
Ecorce d'orange	4.1	Pathak et al., 2017
Ecorces de citron	3.66	Pathak et al., 2017
Ecorces d'orange modifiés par NaOH	6.52	Izquierdo et al., 2013
Ecorces d'orange	3.39	Izquierdo et al., 2013
Ecorces d'orange modifiés	6.78	Gupta et Nayak., 2012
Ecorces de citrange	5	Khormaei et al., 2007
RVC	3.25	Cette étude
ECM	6.5	Cette étude
EC	4.15	Cette étude

III.2.3. Caractéristiques structurales et morphologiques

III.2.3.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR de RVC et ECM avant et après l'utilisation en biosorption sont regroupés dans la Figure III.2 (a,b). Ces résultats montrent que l'analyse spectroscopique infra-rouge a permis d'identifier des groupements fonctionnels constituant les deux types de biomasse et qui sont en parfaite conformité avec la composition chimique donnée par la littérature pour les écorces de citrange modifiés (Khormaei et al., 2007) .

(a)



(b)

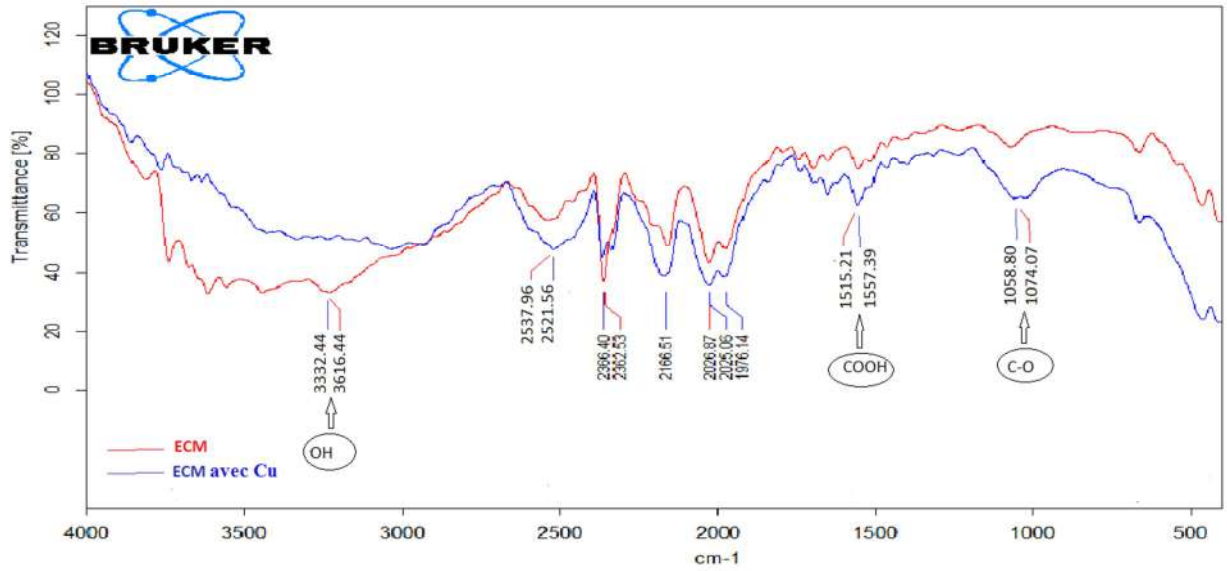


Figure III.2 Spectres FT-IR de RVC et ECM avant et après l'adsorption de Cu(II)

L'analyse des spectres montre clairement que les biomasses possèdent les principaux pics caractéristiques des polysaccharides qui sont les groupements hydroxyles et carboxyliques (Ali et Hamad, 2016).

Les spectres d'ECM et de RVC présentent une large bande dans la région de 3200-3500 cm^{-1}, qui est assignée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles O-H due à la liaison inter- et intramoléculaire d'hydrogène de composés polymères (associations macromoléculaires), tels que les alcools, les phénols et les acides carboxyliques, comme la pectine, la cellulose et la lignine (Lugo-Lugo, 2009). Des bandes à 2850-3000 cm^{-1} sont apparues ; elles caractérisent généralement les vibrations d'élongation CH aliphatique.

La bande apparaissant sur les spectres à 1500-1640 cm^{-1} a été attribuée à la liaison C=O de groupement carboxylique (Amin et al., 2018)**.**

Après la sorption, on constate un changement dans la largeur des pics (Tableau III.3) correspondant aux groupements CH, R-COOH, R-COOR', donc le changement significatif de ces pics, suggère que les interactions chimiques entre les ions métalliques et les groupements hydroxyle (OH) et carboxyliques se produisent sur la surface de la biomasse.

Les changements de pics observés entre 1375 et 1300 cm^{-1} reflètent les vibrations des liaisons symétriques ou asymétriques des groupements carboxyliques (-COOH) et de la pectine. Ces groupements fixés sur l'acide uronique offrent la capacité de l'échange ionique entre la pectine et les solutés (Wahab et al., 2010) .

Ces résultats indiquent que les groupements fonctionnels mentionnés sont principalement impliqués dans l'adsorption de cuivre sur les deux types de biomasse. Les mêmes résultats ont été enregistrés par Ning-chuan et al., (2010) et Lasheen et al., (2012).

L'analyse des spectres montre clairement que les biomasses possèdent les principaux pics caractéristiques des polysaccharides qui sont les groupements hydroxyles et carboxyliques (Ali et Hamad, 2016).

Tableau III.3 Les caractéristiques des spectres FTIR de RVC et ECM avant et après l'adsorption de Cu(II)

Langueur d'onde (cm^{-1})	RVC		ECM		Attribution
	Avant la biosorption	Après la biosorption	Avant la biosorption	Après la biosorption	
3500-3200	3317.67	3365.45	3616.84	3332.44	-OH alcool
3000-2850	2963 .1	2817.90	-	-	Alkyle CH
1720-1774	1743	1739	1793.09	1737.24	C=O de groupement carboxylique
1640-1500	1617.43	1652.92			Carboxylique groups
	1527.38	1508.73	1515.21	1557.39	
1375-1300	1362.88	1346.82	Absent	1315.78	C-O de COOH
1350-1000	1243.47	1232.19	1234.61	1235.20	O-H alcools (primaires et secondaires) et esters aliphatiques
1300-1000	1025.68	1073.19	1074.07	1058.8	C-O de COOH

III.2.3.2. Caractérisation par MEB/ EDS des adsorbants

Les images MEB du RVC et des ECM sont présentées dans les Figures III.3 et III.4. L'examen de ces figures montre l'existence de surfaces irrégulières et poreuses.

On peut donc en déduire que les deux biosorbants présentent une morphologie adéquate pour la sorption des éléments traces métalliques.

Après avoir été traité avec de l'hydroxyde de sodium pour les écorces de citrange, ECM a une structure plus irrégulière et poreuse. Ces mêmes observations ont été rapportées dans les travaux de Ning-Chuan et al. (2010).

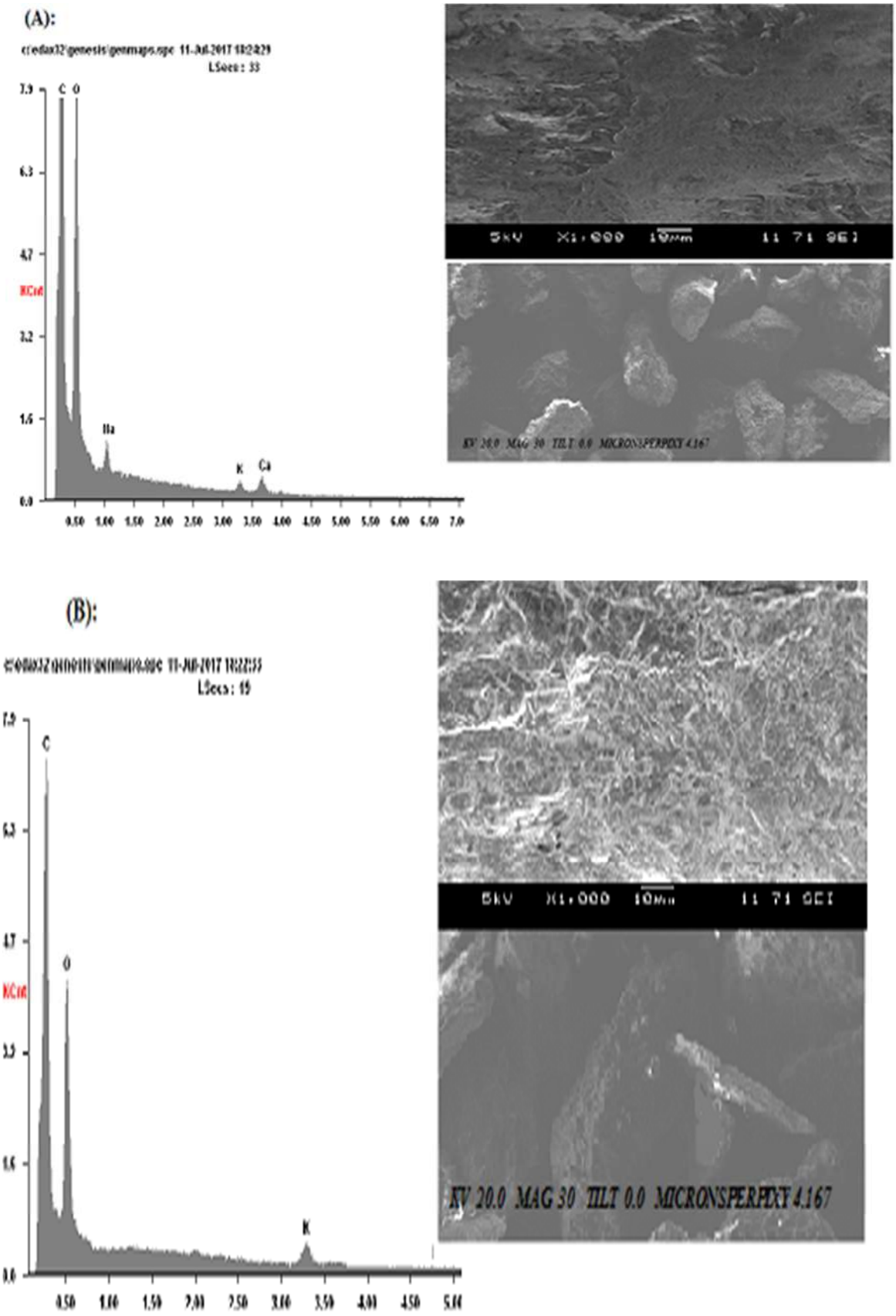


Figure III.3. Spectres EDS avant l'adsorption:**(A) :**ECM **, (B) :** RVC

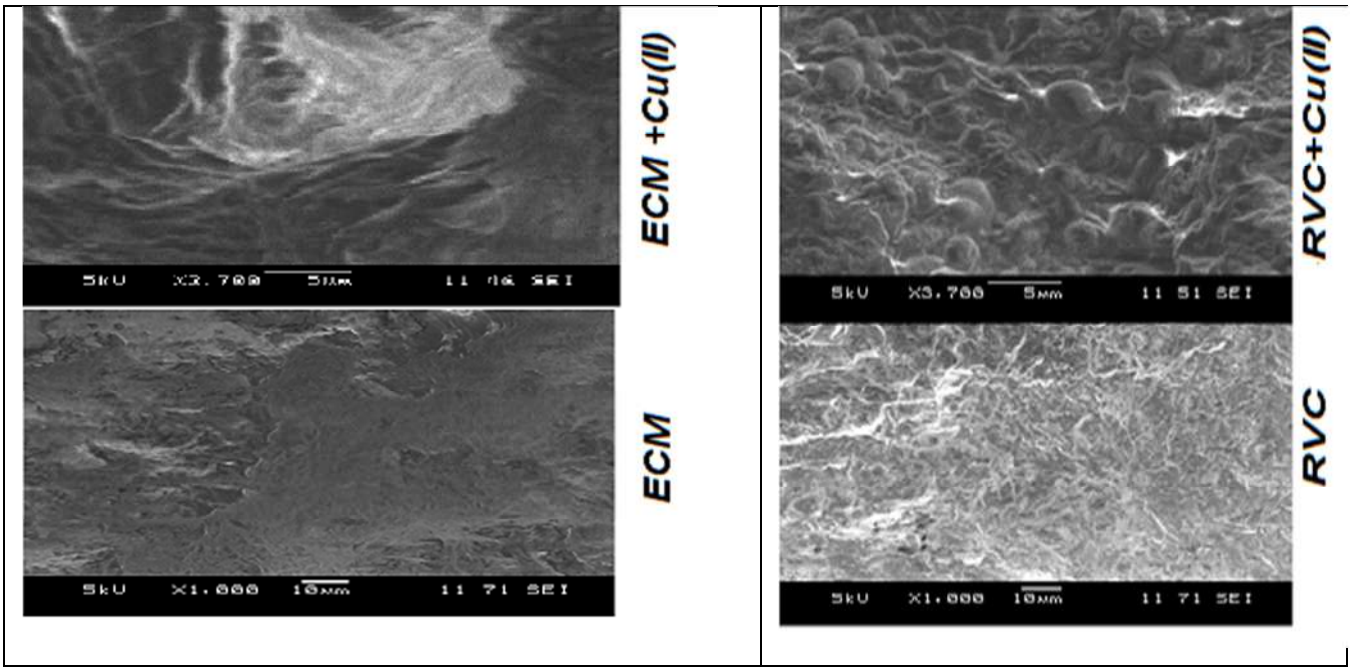


Figure III.4. Images de MEB pour les deux types de biosorbants avant et après l'adsorption de Cu(II)

Les biomasses ECM et RVC avant la sorption semblent très similaires aux biomasses ECM et RVC après le processus de sorption, mais avec des bords lumineux à la surface, cela correspond au cuivre (Khan et al., 2017). Les pourcentages massiques de la composition chimique disponible sur la surface des écorces d'ECM et les résidus de RVC sont rassemblés dans le Tableau III.4.

Il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide des deux matériaux, des résultats similaires sont obtenus par Li et al. (2008).

Tableau III.4. Composition élémentaire des biomasses

Eléments	ECM	RVC
C (%, en g.)	58.41	59.55
O (%, en g.)	39.27	39.24
Na (%, en g.)	1.60	-
K (%, en g.)	0.22	1.21
Ca (%, en g.)	0.50	-

III.2.3.3. Calcul de la surface spécifique

Les valeurs de la surface spécifique, volume total et diamètre des pores pour ECM et RVC sont indiqués dans le Tableau III.5. Elles sont proches des autres valeurs rapportées dans certaines publications pour les écorces d'orange. Le calcul des surfaces de BET est décrit dans les Figures III.5 et III.6.

Tableau III.5. Comparaison des valeurs de la surface spécifique, volume totale et diamètre des pores pour RVC et ECM

Biomasses	Surface spécifique (m^2/g)	Volume total des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (°A)	Références
RVC	0.28	0.000044	6.04	Cette étude
ECM	0.55	0.000218	15.56	Cette étude
Ecorces d'orange modifiées	1.4	0.000206	20.61	Ali et abdel-Satar (2017)
Ecorces d'orange modifiées	0.45	-	-	Khalfaoui et al. (2014)
Résidus d'orange	2.97	0.0026	21.1	Fiorentin et al. (2010)

Parmi les conditions expérimentales de la méthode BET, on trouve le dégazage préalable à 200 °C au minimum des biomasses utilisées ; ce dernier peut causer une destruction de la structure des biosorbants qui pourrait empêcher la pénétration des molécules d'azote dans les pores du biosorbant. Donc, la méthode de BET est une méthode non adéquate pour les sorbants à base de composés organiques instables thermiquement (cellulose, végétaux en général...). Elle l'est cependant pour les poudres solides stables thermiquement (Lowell et al., 2004).

Donc la méthode chimique reste la plus adéquate dans le cas de calcul de la surface spécifique de RVC et ECM.

Sample: RVC
Operator: DTC
Submitter:
File Name: C:\...\OLDDAT~1\000-556.SMP

Started: 07/03/2017 9:38:47 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 07/03/2017 12:25:37 Analysis Bath: 77.30 K

BET Surface Area Report

BET Surface Area:	0.2883	±	0.0012 m²/g
Slope:	14.706847	±	0.063605
Y-Intercept:	0.390732	±	0.008605
C:	38.639241		
VM:	0.066236		cm³/g STP
Correlation Coefficient:	9.999252e-01		
Molecular Cross-section:	0.1620		nm²

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm³/g STP)	1/ [VA*(Po/P - 1)]
0.080475034	0.0552	1.584598
0.090309254	0.0578	1.718572
0.100179823	0.0598	1.863049
0.110045927	0.0617	2.003231

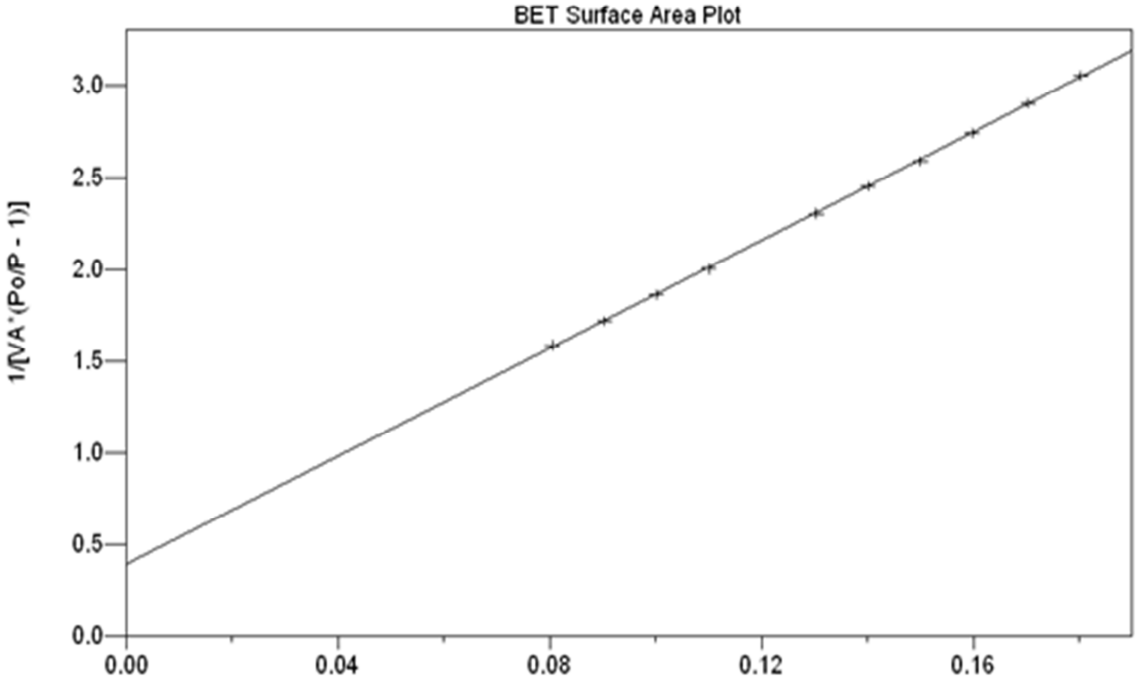


Figure III.5. Calcul de la surface spécifique par BET pour ECM

Sample: EcM
Operator: DTC
Submitter:
File Name: C:\...\OLDDAT~1\000-557.SMP

Started: 08/03/2017 7:40:40 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 08/03/2017 10:10:46 Analysis Bath: 77.30 K

BET Surface Area Report

BET Surface Area:	0.5595	±	0.0025 m²/g
Slope:	7.580709	±	0.033855
Y-Intercept:	0.200340	±	0.004833
C:	38.839249		
VM:	0.128517	cm³/g STP	
Correlation Coefficient:	9.999202e-01		
Molecular Cross-section:	0.1620	nm²	

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm³/g STP)	1/ [VA*(Po/P - 1)]
0.045145407	0.0863	0.547572
0.068518570	0.1017	0.723487
0.080109931	0.1080	0.806262
0.100017956	0.1161	0.957414

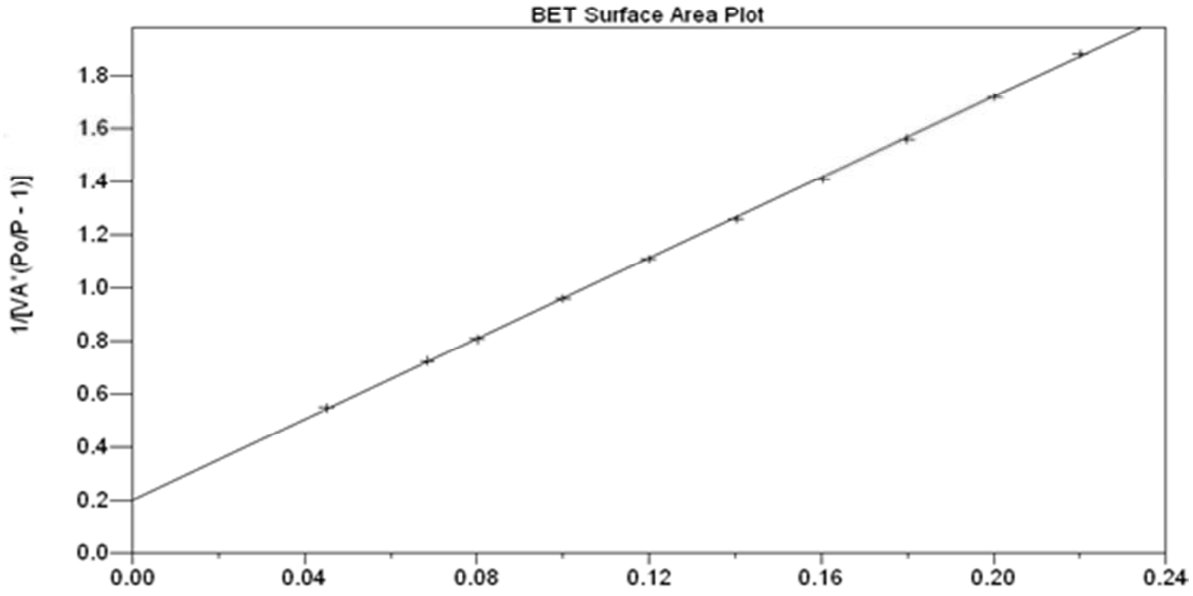


Figure III.6. Calcul de la surface spécifique par BET pour RVC

III.3. Etude de la biosorption des ions de cuivre

III.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre

Tout d'abord, un balayage a été effectué pour trouver la longueur d'onde maximale λ_{max} afin de mesurer les densités optiques de toutes les solutions.

Après l'étude de ce spectre à des longueurs d'onde comprises entre 480 et 800 nm, on a obtenu une longueur d'onde maximale égale à 610 nm. On a établi la courbe d'étalonnage donnant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration (Figure III.7).

La construction de la courbe d'étalonnage consiste à préparer, à partir d'une solution mère de concentration de 10 mM, des solutions filles de concentrations comprises entre 0.5 mM et 10 mM par des dilutions successives. Celles-ci sont analysées par UV. Le traçage de leurs densités optiques en fonction de leurs concentrations donne une courbe d'étalonnage sous forme d'une droite obéissant à la loi de Beer Lambert.

Les concentrations inconnues de différentes solutions de cuivre sont déterminées directement par extrapolation de la courbe d'étalonnage correspondante.

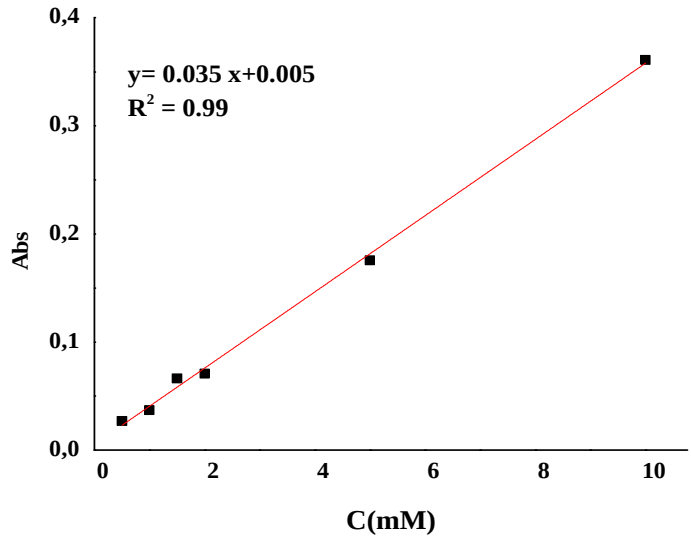


Figure III.7. Courbe d'étalonnage du cuivre

III.3.2. Effet des différents paramètres sur la biosorption des ions de cuivre en mode batch

III.3.2.1. Effet de la modification chimique

Dans cette étude, le traitement des écorces de citrange (EC) par NaOH a été choisi puisque c'est le traitement le plus efficace et le plus utilisable pour augmenter la rétention des ions métalliques du cuivre (Romero-Cano., 2017 ; Fomina et Gadd, 2014).

L'effet de la modification chimique par NaOH sur la capacité de fixation et le rendement de biosorption des ions de cuivre est représenté sur la Figure III.8.

La capacité de sorption est significativement améliorée, passant de 1.27 mg/g pour les écorces de citrange non modifiées (EC) à 11.07 mg/g pour les écorces de citrange modifié (ECM).

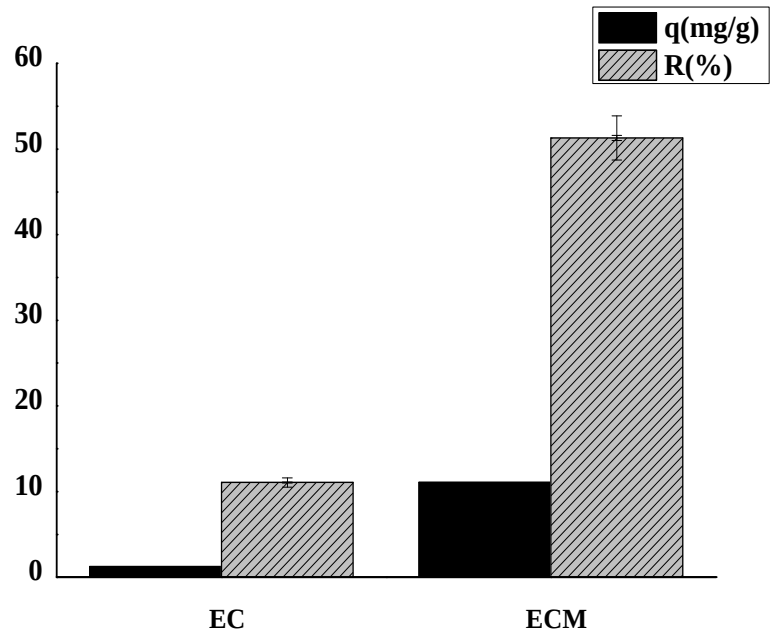


Figure III. 8. Effet de la modification chimique

La cellulose, la pectine, l'hémicellulose et la lignine, qui sont les principaux constituants de l'EC et l'ECM, contiennent des esters méthyliques qui ne se lient pas de manière significative aux ions métalliques. Cependant, ces esters méthyliques peuvent être modifiés en traitant la biomasse avec une base telle que l'hydroxyde de sodium, augmentant ainsi la capacité de liaison de la biomasse au métal.

Par conséquent, la modification chimique de la biomasse augmente le nombre de ligands carboxylates, ce qui peut augmenter la capacité de liaison de la biomasse (Ning-Chuan et al., 2009).

III.3.2.2. Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie sur la capacité de fixation des ions de cuivre est représenté sur la Figure III.9.

Les résultats expérimentaux des valeurs de q_e et R(%) de chaque classe de la granulométrie pour les deux types de biomasses sont regroupés dans le Tableau III.6. L'adsorption effectuée pour les deux classes de la granulométrie [0.08-0.1] et [0.16-0.2] mm a été moins efficace que la classe de la granulométrie [0.315-0.4] mm pour les deux types de biomasses.

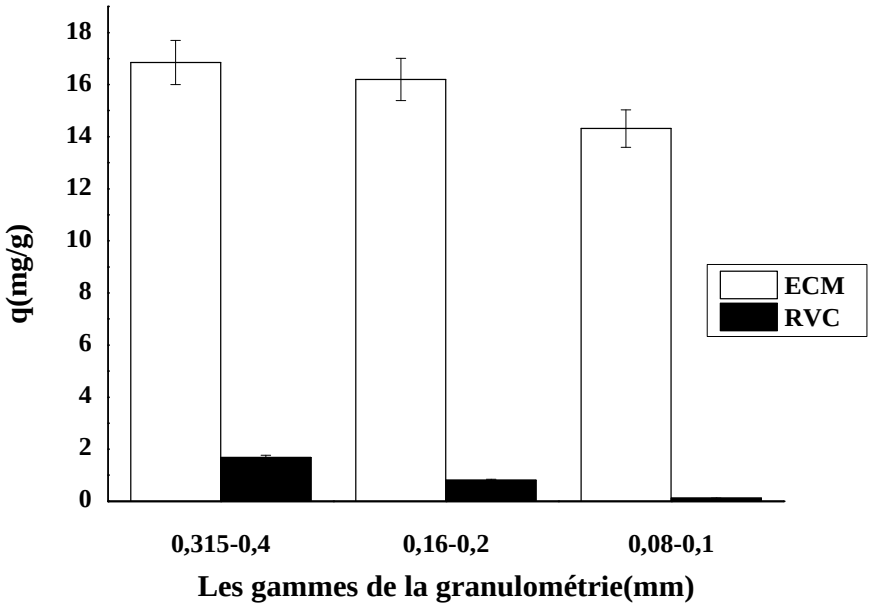


Figure III.9. Influence de la granulométrie sur
La capacité de fixation de Cu(II) par ECM et RVC

Tableau III.6. Effet de la granulométrie sur la capacité de fixation q (mg/g) et le rendement d'adsorption R(%)des ions de cuivre par RVC et ECM .

Classes de la granulométrie (mm)		[0.08-0.1]	[0.16-0.2]	[0.315-0.4]
RVC	q(mg/g)	0.11±0.01 a	0.80 ± 0.19 b	1.68 ±0.08 c
	R(%)	0.58± 0.06 a	4.015±0.95 b	8.35±0.44 c
ECM	q(mg/g)	14.31±0.10 a	16.19±0.21 b	16.85±0.01 c
	R(%)	62.04±0.44 a	70.18±0.95b	85.87±0.06c

Chaque valeur c'est la moyenne des expériences répété ±erreur absolue. Les moyens suivis par différentes lettres dans la même ligne sont significativement différents à P <0,05

L'impact de la modification de la granulométrie des adsorbants sur la compétence d'élimination montre une élimination dominante du Cu (II) par les grosses particules (Figure III.9).

Selon la nature du RVC, cette efficacité remarquable de la classe de taille de particules [0.315-0.4] est attribuée à la formation d'agrégats qui semblent empêcher la migration des ions Cu (II) vers les sites actifs.

Pour ECM, la plupart des sites anioniques sont situés à l'intérieur des pores et des canaux et des cavités de l'ECM. Par conséquent, la diminution de la taille des grains entraîne une diminution de l'adsorption. Les mêmes résultats ont été apportés par Ramos et al. (2004). Ces auteurs ont constaté que la surface totale de la zéolite prend en compte à la fois la surface externe de la particule et sa surface interne. Cette dernière zone est due aux pores et aux canaux de la zéolite. Lors de la réduction de la taille des particules, la surface externe est augmentée considérablement mais pas la surface interne. Dans les matériaux poreux, la contribution de la surface externe à la surface totale est très faible et, pour cette raison, la réduction de la taille augmente très légèrement la surface totale. Donc, ils ont supposé que la capacité d'échange ne dépend pas du diamètre des particules puisque la plupart des sites cationiques sont situés à l'intérieur des pores de la roche zéolithique et des canaux et cavités de la structure de la zéolite.

Selon Marin et al. (2009), la réduction de la taille des particules de *citrus cinensis* a un effet négligeable sur l'augmentation de la surface totale. De plus, dans ce type de matériau l'élimination du métal peut être contrôlée par échange ionique, et donc indépendante de la surface accessible.

Donc la gamme de la granulométrie [0.31, 0.4] sera retenue lors des essais sur le cuivre.

III.3.2.3. Effet de la teneur en biomasse

Les résultats expérimentaux des valeurs de R(%) de chaque teneur en biomasse pour ECM et RVC sont regroupés dans le Tableau III.7. Les différences entre les moyennes de R(%) pour les différents teneurs sont significatives à 5% pour ECM et RVC.

Tableau III.7. Effet de la teneur en biomasse sur la capacité de fixation q(mg/g) et le rendement d'adsorption R(%)des ions de cuivre par RVC et ECM .

La teneur en biomasse (g/L)		2	5	10	12
ECM	R(%)	50.27± 0.91a	54.99± 0.38b	85.87±0.06 c	71.15 ±0.19d
RVC	R(%)	6.66±0.70a	13.93±0.24b	24.09±0.19c	19.18±0.45d

Chaque valeur c'est la moyenne des expériences répété ±erreur absolue. Les moyens suivis par différentes lettres dans la même ligne sont significativement différents à P <0,05.

La Figure III.10 montre l'efficacité de l'élimination du métal en fonction du dosage. L'efficacité de la biosorption augmente rapidement avec l'augmentation de la dose de biomasse à partir de 6.66 et 50.27% jusqu'à 24.09 et 85.87% lorsque la teneur en biomasse

augmente de 2 à 10 g/L pour RVC et ECM, respectivement. Ceci est vraisemblablement dû à la surface de contact mise en jeu, où plus la teneur en biosorbant augmente, plus la surface de contact offerte est grande et donc on a une augmentation progressive des sites d'adsorption pour les ions métalliques.

Des résultats similaires ont trouvés par Guler et Sarioglu (2013)**.** Par conséquent, la teneur de 10 g/L est choisie comme teneur optimale dans toutes les autres expériences.

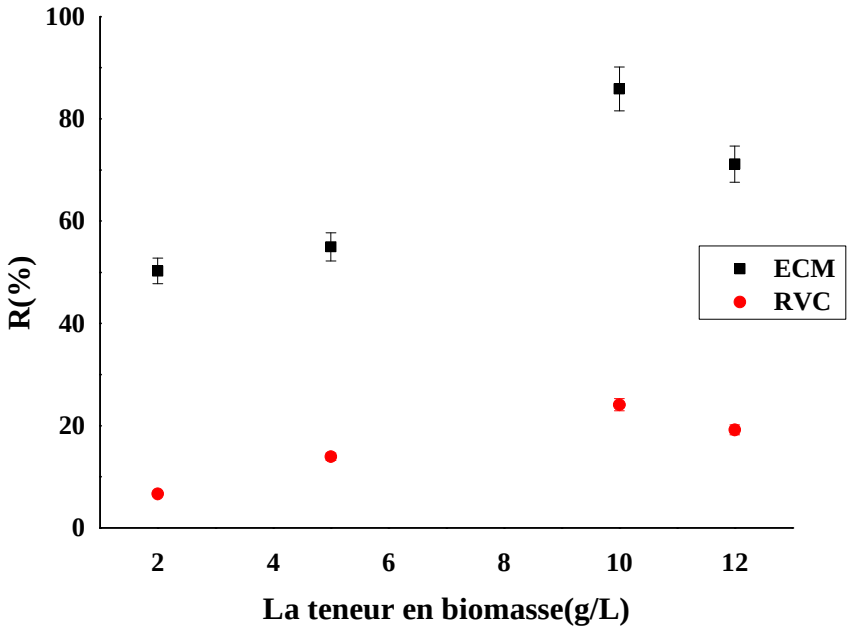


Figure III.10. Influence de la teneur en biosorbant sur

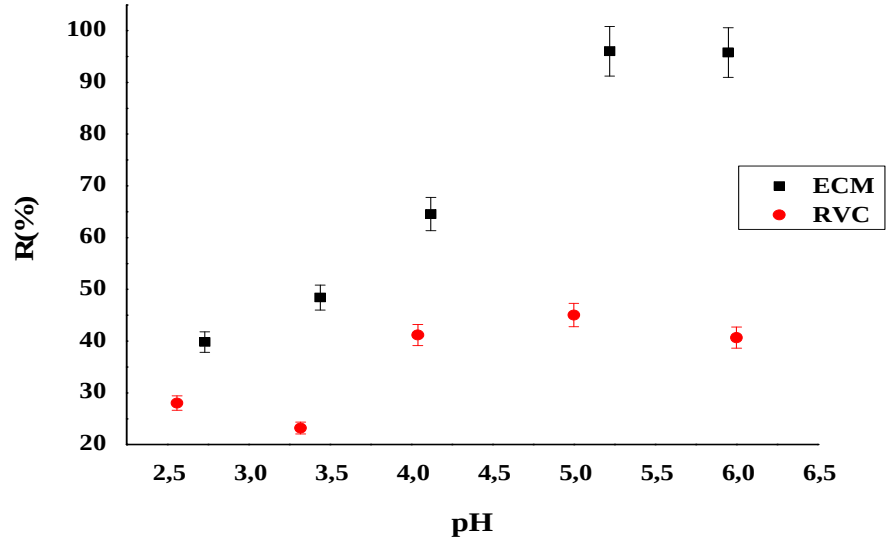
Le rendement de la biosorption de Cu(II) par ECM et RVC (Concentration de la solution métallique=200 mg/L , vitesse d'agitation =150 tr/min, T = 25 °C, t=24h, granulométrie : [0.31, 0 ,4] mm)

III.3.2.4. Effet du pH

Le pH de la solution est l'un des facteurs qui affectent considérablement le processus d'adsorption et les variations de pH affectent la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation des ions des éléments traces métalliques adsorbants (O'Connell et al., 2008 ; Al Ghouti et al., 2010) .

Dans cette partie, on a étudié l'effet du pH sur le rendement d'adsorption des ions de cuivre par les deux types de biomasse (ECM et RVC). Les résultats sont présentés sur la Figure III.11.

(A)



(B)

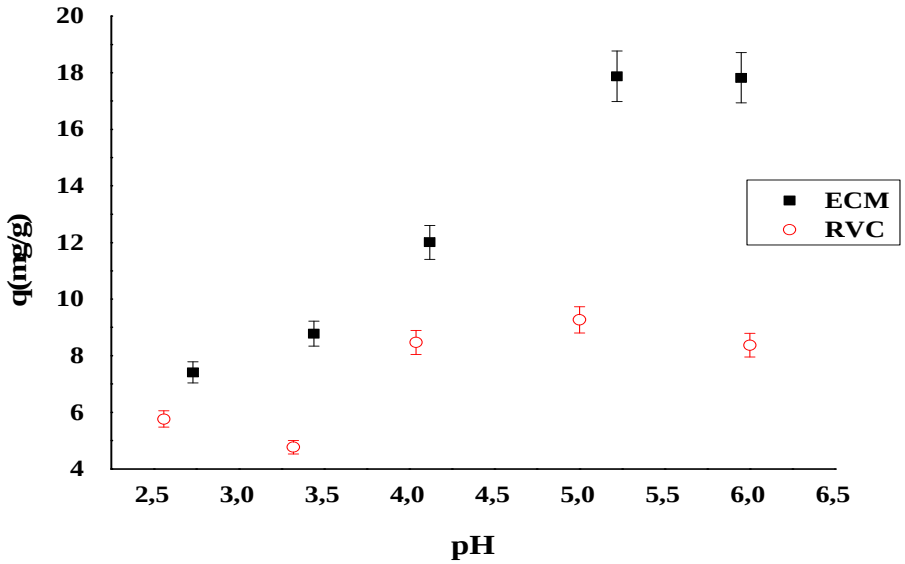


Figure III.11 (A) : Effet du pH sur le rendement d'adsorption, (B) : Effet du pH sur la capacité de fixation des ions métalliques (Concentration de la solution métallique = 200mg/L ; vitesse d'agitation =150 tr/min ; T=25°C, teneur en biomasse = 10g/L, Granulométrie : [0.31, 0.4] mm, t= 24h)

Les résultats expérimentaux des valeurs de R(%) et q (mg/g) de chaque pH pour ECM et RVC sont regroupés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8. Effet du pH sur la capacité de fixation q (mg/g) et le rendement d'adsorption R(%) des ions de cuivre par RVC et ECM.

pH		2.56-2.73	3.32-3.44	4.04-4.12	5-5.22	5.95-6
RVC	q(mg/g)	5.76± 0.03 a	4.77± 0.51a	8.47±2.14a	9.27 ±0.70a	8.37± 1.23a
	R(%)	28.02±0.18b	23.21±2.5b	41.17±10.42b	45.05±3.42b	40.68±5.98b
ECM	q(mg/g)	7.41± 0.38 a	8.78± 0.62a	12.01±0.07b	17.87 ±0.01c	17.82± 0.23c
	R(%)	39.83±2.07a	48.43±2.07b	64.56±0.37c	96.04±0.07d	95.8±1.24d

Chaque valeur c'est la moyenne des expériences répété ±erreur absolue. Les moyens suivis par différentes lettres dans la même ligne sont significativement différents à P <0,05.

Pour chaque pH, les valeurs mesurées sont très proches. Les petites différences constatées (environ 5%) semblent statistiquement non significatives pour RVC et ECM, respectivement.

Pour ECM la capacité de fixation des ions métalliques trouvée pour pH = 2.73 est similaire à la capacité de fixation des ions métalliques trouvé pour pH = 3.44 et la capacité de fixation des ions métalliques trouvée pour pH = 5.22 est similaire à la capacité de fixation des ions métalliques trouvée pour pH = 5.95.

Il ressort du Tableau III.8, qu'une augmentation du pH de la suspension de 2 à 5 a un effet significatif sur la biosorption du cuivre. Le pourcentage d'élimination des ions métalliques augmente de 23% à 45% pour RVC et de 48% à 96% pour ECM lorsque le pH augmente de 3 à 5, mais diminue par la suite en raison de la précipitation du cuivre et de la formation de $Cu(OH)_2$.

En effet, en milieu acide (pH bas), les groupes fonctionnels existent sous une forme protonée alors que la charge de la surface des biosorbants est positive, ce qui empêche la fixation des cations (Cu^{2+}) et donc une diminution de la capacité de fixation. Cependant, à des valeurs de pH de 4 et 5, les groupes fonctionnels deviennent déprotonés (libération progressive de protons) et le nombre de sites anioniques est donc plus important qui conduit à une amélioration de la capacité de biosorption. Par conséquent, lorsque le pH augmente, la surface totale du sorbant se charge négativement. Donc, l'attraction électrostatique entre les espèces positives (ions Cu^{2+}) et les charges négatives des sites de surface du biosorbant entraînerait une augmentation de la sorption des ions métalliques (Amin et al., 2018 ; Lasheen et al., 2012).

Des études sur les espèces prédominantes d'ions métalliques Cu^{2+} en fonction de la solution pH montrent qu'à pH inférieur à 6, Cu^{2+} sont les espèces prédominantes de la solution (Figure III.12). A une valeur de pH> 6, d'autres espèces d'ions métalliques telles que $Cu(OH)_2$ qui sont des espèces peu solubles sont formées (Demiral et Güngör, 2016).

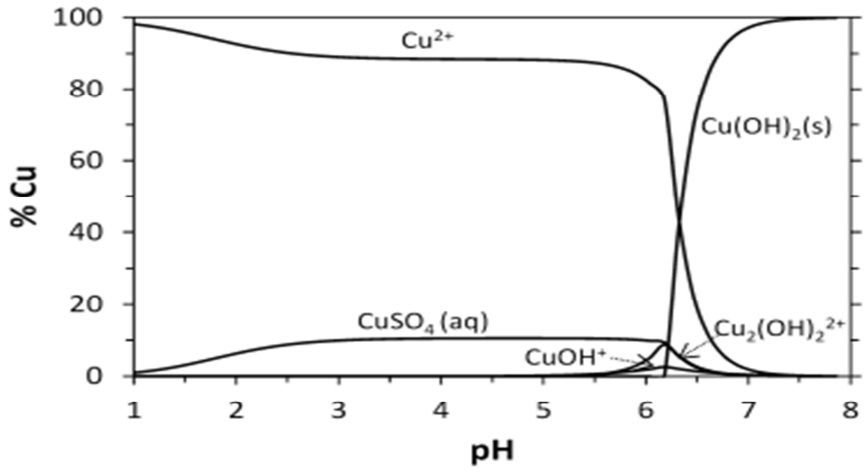


Figure III.12: Diagramme de répartition des espèces de cuivre (Izquierdo et al., 2012).

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés sur les différents types de biomasses (Jiang et al., 2018 ; Lu et al., 2008 ; Iram et al., 2015).

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons supposer que le mécanisme d'adsorption des ions métalliques M^{2+} par ECM et RVC est dû à un échange ionique comme le montre la Figure III.13 (Pavan et al., 2006)**.**

Donc, un pH optimal de 5 pour RVC et ECM, a été établi et utilisé pour les autres expériences.

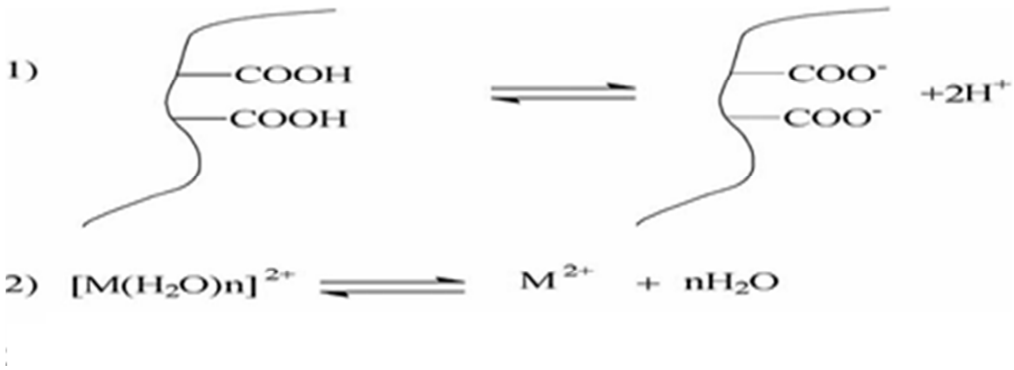


Figure III.13. Réactions relatives à l'adsorption des ions métalliques

III.3.2.5. Effet de la vitesse d'agitation

Les résultats expérimentaux des valeurs de R(%) et q (mg/g) de chaque vitesse d'agitation pour ECM et RVC sont regroupés dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation q(mg/g) et le rendement d'adsorption R(%) des ions de cuivre par RVC.

Vitesse d'agitation (tr/min)		150	250	600	800
RVC	q(mg/g)	9.27± 0.7a	8.85± 0.12a	5.16±0.09b	5.96 ±0.02b
	R(%)	45.05±3.42a	40.92±0.53a	23.88±0.41b	27.55±0.14b
ECM	q(mg/g)	17.87±0.01a	11.07±0.73b	9.77±0.1bd	8.95±0.13cd
	R(%)	96.04±0.07a	51.3±3.39b	45.28±0.48bd	41.49±0.59cd

Chaque valeur c'est la moyenne des expériences répété ± erreur absolue. Les moyens suivis par différentes lettres dans la même ligne sont significativement différents à $p < 0.05$.

Pour les RVC, les capacités de fixation et le rendement d'adsorption des ions métalliques trouvés pour les vitesses d'agitation 150 et 600 tr/min sont similaires aux q(mg/g) et R(%) trouvés pour les vitesses d'agitation 250 et 800 tr/min, respectivement.

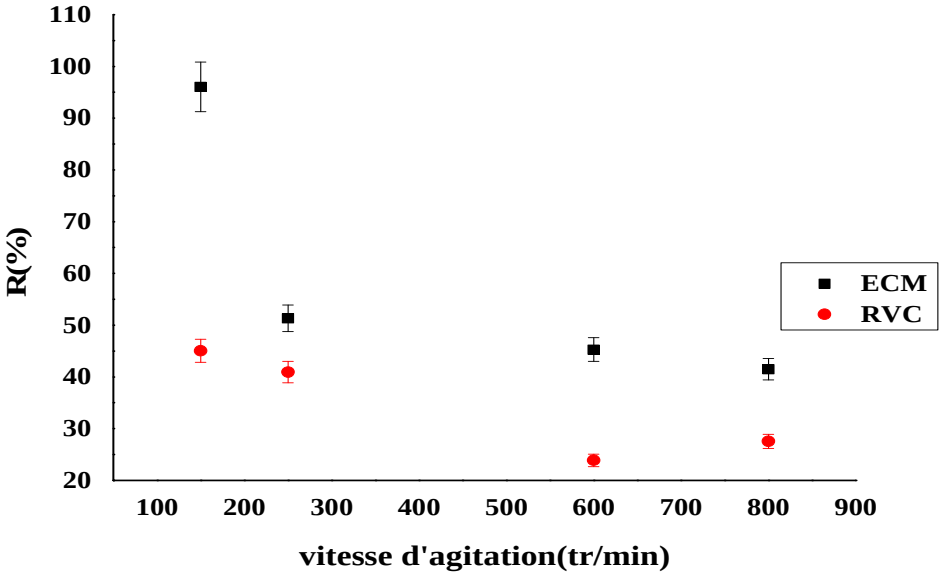
Pour ECM, les différences entre les moyennes des vitesses d'agitation 250, 150 et 800 tr/min ne sont pas significatives à 5%, mais la différence entre les moyennes des vitesses d'agitation 250 et 600 tr/min, et entre 600 et 800 tr/min est significative à 5%.

Les résultats d'effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption de Cu (II) par RVC et ECM sont représentés sur la Figure III.14.

La diminution de la sorption des ions de cuivre à très haute vitesse d'agitation peut être due à l'agitation excessive des ions sorbates dans le vaisseau de sorption, de sorte que les forces de répulsion prédominent sur les sites de sorption sur la surface absorbante, ce qui réduit finalement l'attraction entre les ions de cuivre et le biosorbant.

Ces résultats indiquent que le contact entre le solide et le liquide est plus efficace à l'agitation modérée (150 tr/min) et cela pour RVC et ECM, ce qui donne la meilleure homogénéité pour la suspension du mélange et a donc été choisi pour le travail ultérieur. Ce même résultat a été signalé dans des travaux similaires pour l'élimination de divers métaux lourds (Shroff et Vaidya, 2011).

(A)



(B)

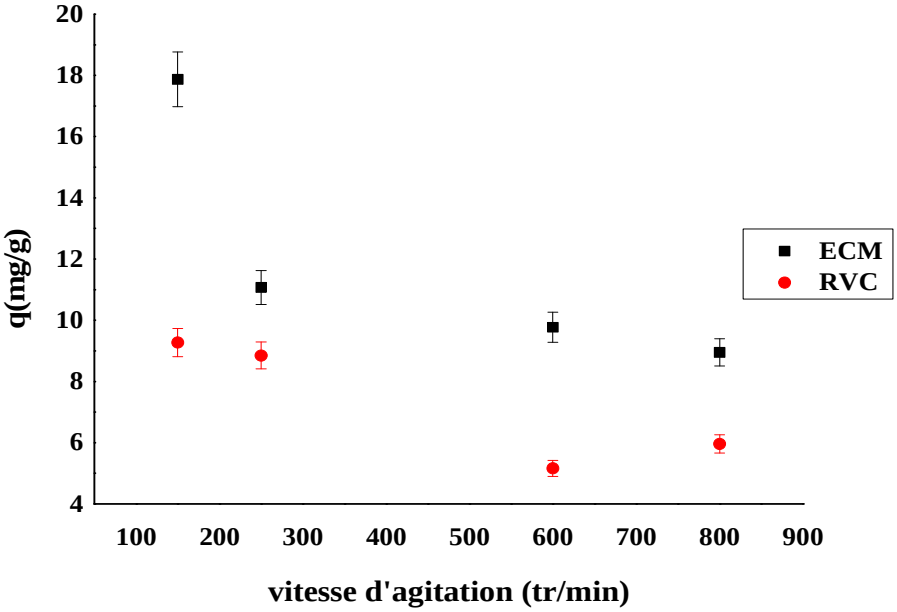


Figure III.14. (A) : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation des ions métalliques, (B) : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption (Concentration de la solution métallique =200 mg/L ; pH $_{initiale}$ =5 ±0.1, T = 25 °C, teneur en biomasse = 10g/L, granulométrie : [0.31, 0.4] mm, t= 24h)

III.3.2.6. Effet de la concentration initiale de la solution métallique du cuivre

Les résultats d'effet de la concentration initiale de la solution métallique du cuivre sur la biosorption sont représentés sur la Figure III.15.

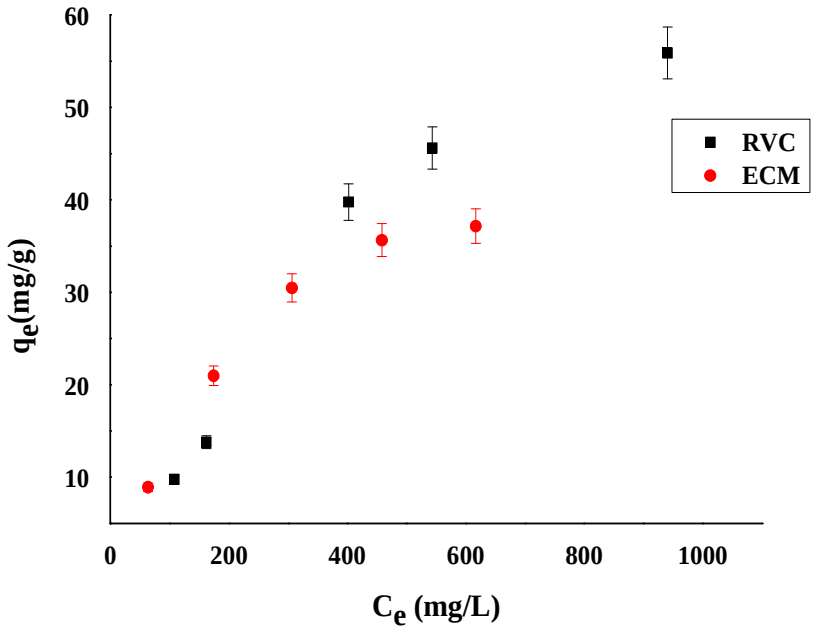


Figure III.15. Effet de la concentration initiale des ions de cuivre sur la capacité de fixation de Cu(II) (pH $_{initiale}$ = 5*±0.1*, T=25°C, teneur en biomasse =10 g/L, granulométrie= [0.31, 0.4] mm, vitesse d'agitation = 150tr/min, t=3h)

D'après les résultats obtenus, on conclut que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions métalliques, donc la capacité de la biosorption est directement proportionnelle à la concentration initiale du cuivre. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Feng et al. (2010).

III.3.3. Cinétiques de la biosorption

La cinétique de la biosorption reflète l'évolution du processus de biosorption en fonction du temps. Ce dernier est un paramètre important qui doit être pris en compte (Moussout et al., 2018).

Dans le traitement des solutions aqueuses, le processus d'adsorption dépend intimement des autres paramètres expérimentaux, tels que le pH, la vitesse d'agitation, la dose de biosorbant et, la texture des biosorbants qui affectent la cinétique de biosortion. Par

conséquent, lorsque le processus de biosorption se rapproche d'un véritable équilibre, le temps de contact doit être déterminé en fonction de ces paramètres.

La Figure III.16 présente l'effet de temps de contact de chaque adsorbant sur la capacité d'adsorption du cuivre.

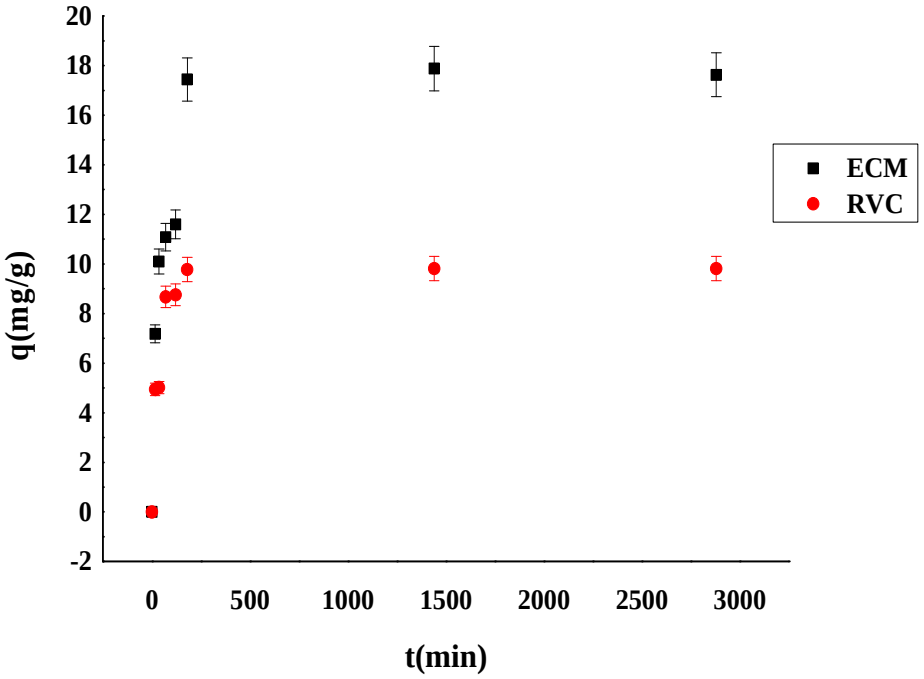


Figure III. 16 Effet de temps de contact sur la cinétique de biosorption (concentration de la solution métallique = 200 mg/L , vitesse d'agitation = 150 tr/min , T = 25°C, granulométrie : [0.31,0.4] mm, pH $_{initiale}$=5*±0.1*)

L'analyse de la Figure III.17 montre que la cinétique de la biosorption des cations Cu(II) par les R.V.C et ECM est rapide au début de processus (pendant la première et la deuxième heure). L'obtention du palier à partir de la 40ème et 70ème minute pour ECM et RVC respectivement indique la saturation des sites impliqués dans le phénomène de biosorption. De plus, la capacité d'adsorption maximale enregistrée après 1440 mn de contact est de l'ordre de 18 mg/g, 10 mg/g pour ECM et RVC, respectivement. Les mêmes résultats sont obtenus par Mohammed et Ibrahim (2016).

III.3.3.1. Ordre de la cinétique

La modélisation des cinétiques de la biosortion permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de la biosorption et pour les adapter aux résultats expérimentaux (Benmaamar et al., 2017).

Les modèles pseudo premier ordre (PPO) et pseudo second ordre (PSO) ont été largement utilisés pour décrire le taux de sorption lors d'interactions solides-liquides (Tien and Ramarao, 2016).

Les modèles linéaires et non linéaires ont été utilisés pour décrire les courbes cinétiques. Leur validité a été déterminée par le calcul de l'écart type normalisé Δq (%), erreur relative moyenne ARE et le chi carrée non linéaire χ^2 (Benmaamar et Al., 2017).

III.3.3.2. Régression linéaire

La régression linéaire des deux modèles cinétiques est testée en traçant la courbe de log (q_e-q_t) en fonction de t pour le modèle de pseudo premier ordre et t/q_t en fonction de t pour le modèle de pseudo second ordre (Figure III.17).

Les paramètres cinétiques et les données d'erreur calculés pour chaque modèle pour la régression linéaire (pour les deux types de biosorbants) sont récapitulés dans les Tableaux III.10 et III.11, respectivement.

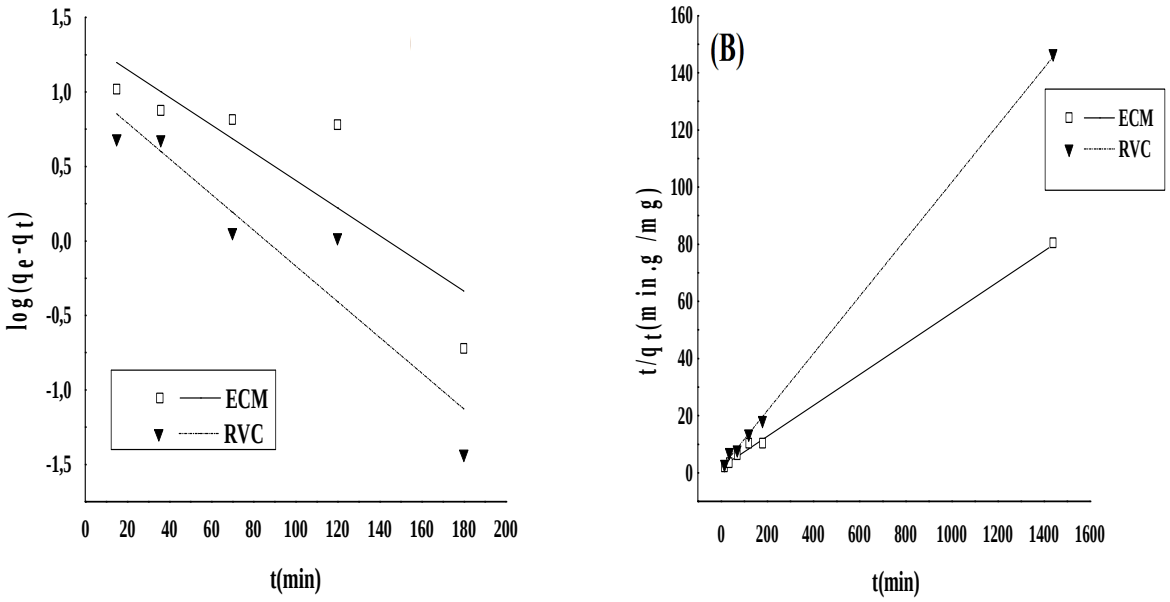


Figure III.17. Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » (A) et du modèle de pseudo second ordre « PSO » (B) pour la biosorption du cuivre par RVC et ECM

Tableau III.10. Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption de Cu(II) par RVC et ECM du PPO et PSO

Forme linéaire					
Biosorbant	$q_{e\ exp}$	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
	mg/g)	$K_1(mn^{-1})$	q_e (mg/g)	K_2(L/(mg.mn))	q_e(mg/g)
ECM	17.88	0.021	21.72	0.0015	18.50
RVC	9.81	0.027	10.78	0.0061	10

Tableau III.11. Données d'erreur liées à la biosorption de cuivre sur ECM et RVC pour les modèles cinétiques obtenus par régression linéaire

Fonction d'erreur	ARE		Δq (%)		χ^2	
Biomasse	ECM	RVC	ECM	RVC	ECM	RVC
Forme linéaire de pseudo premier ordre	0.31	0.17	22.72	18.69	9.95	1.41
Forme linéaire de pseudo second ordre	0.14	0.11	12.08	17	1.55	0.77

D'après les résultats obtenus dans le Tableau III.10, les valeurs des fonctions d'erreur comme l'écart type normalisé Δq (%), l'erreur relative moyenne ARE, et le Chi carré non-linéaire χ^2 pour le modèle de pseudo –second ordre sont plus réduites que celles du premier ordre pour RVC et ECM.

En effet Les valeurs de la capacité de fixation obtenues par le modèle de pseudo –second ordre qui vaut 18.50, 10 mg/g pour ECM et RVC respectivement sont plus proches aux résultats expérimentaux qui valent 17.88, 9.81 mg/g pour ECM et RVC, respectivement (Tableau III.10).

Ces résultats montrent que la biosorption de Cu(II) ne suit pas le modèle cinétique du pseudo premier ordre. Elle est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Donc l'étape limitant de la réaction de biosorption de Cu(II) par ECM et RVC est une chimisorption.

Des résultats similaires ont été rapportés par Maaloul et al. (2018) pour la biosorption de cuivre par les perles de cellulose, et par Amin et al. (2019) et Lasheen et al. (2012) pour la biosorption de cuivre par les écorces d'orange.

III.3.3.3. Régression non-linéaire

Les résultats de traitement des données cinétiques en utilisant la régression non-linéaire sont représentés sur la Figure III.18. Les tableaux III.12 et III.13 regroupent les paramètres cinétiques et les données d'erreur calculées pour chaque modèle pour la régression non linéaire (pour les deux types de biosorbants), respectivement. Pour faire une comparaison entre les deux modèles cinétiques, nous avons utilisé trois types d'erreur mais on s'est basé sur l'écart type normalisé qui se concentre sur l'écart entre la quantité biosorbée expérimentale $q_{t,exp}$ et la quantité biosorbée calculée $q_{t,\,calc}$ (mg/g) (Lin et Wang, 2009) .

Tableau III.12. Paramètres cinétiques non-linéaires de la biosorption de Cu(II) par RVC et ECM du PPO et PSO

Forme non-linéaire					
Biosorbant	$q_{e\,exp}$ (mg/g)	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
		$K_1(mn^{-1})$	q_e (mg/g)	K_2(L/(mg.mn))	q_e(mg/g)
ECM	17.88	0.021	17.58	0.0015	19.78
RVC	9.81	0.029	9.55	0.0038	10.36

Tableau III.13. Données d'erreur liées à la biosorption de cuivre sur ECM et RVC à l'aide des fonctions les plus utilisées

Fonction d'erreur	ARE		Δq (%)		χ^2	
Biomasse	ECM	RVC	ECM	RVC	ECM	RVC
Forme non linéaire de pseudo premier ordre	0.17	0.11	16.54	10.75	3.2	0.83
Forme non linéaire de pseudo second ordre	0.13	0.10	11.60	10.48	1.5	0.70

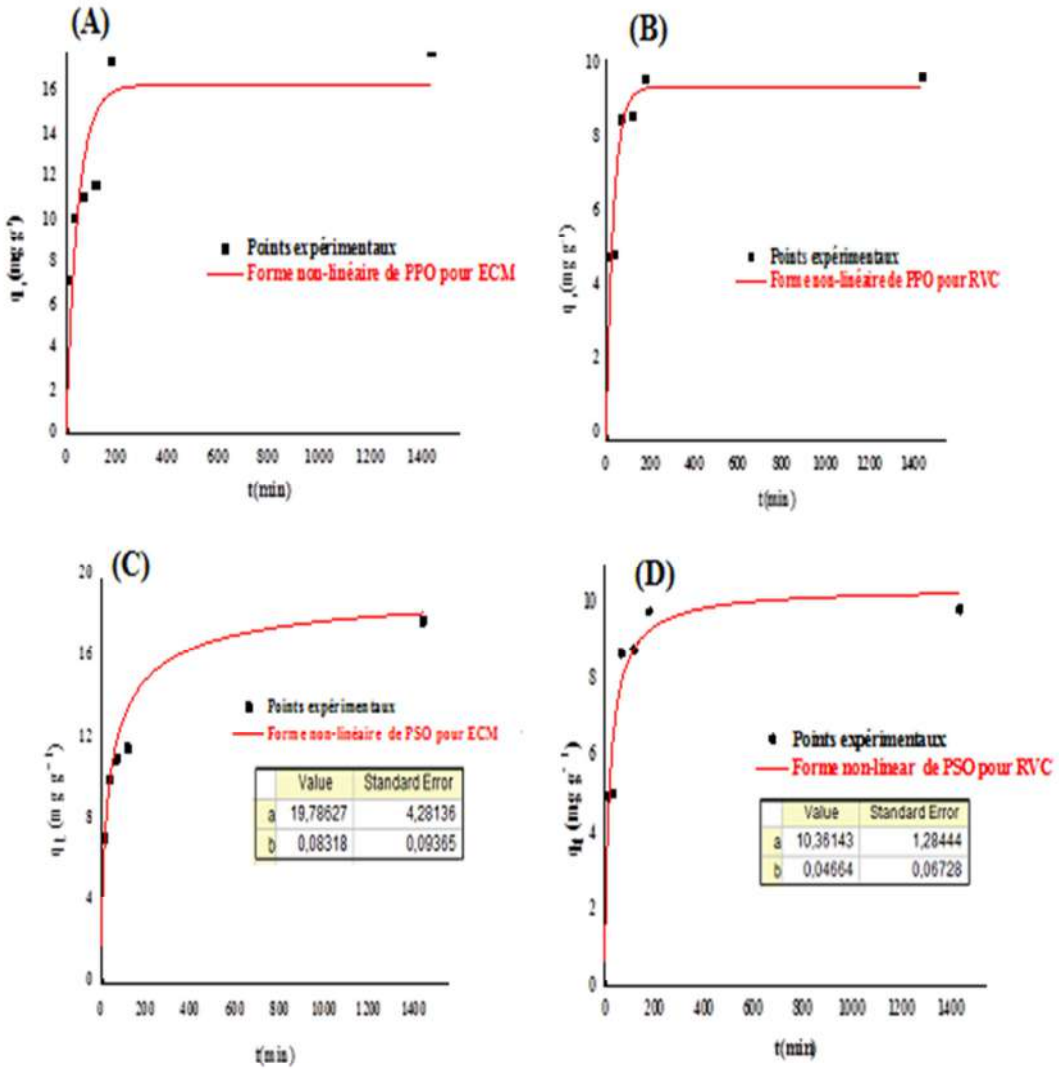


Figure III.18. Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » (A) et du modèle de pseudo second ordre « PSO » (B) pour la biosorption du cuivre par RVC et ECM

Il a été observé comme pour la régression linéaire que la forme non linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre est plus adéquate avec des valeurs inférieures des fonctions d'erreur. Pour cela, on s'est basé sur l'écart type normalisé (10.48% pour RVC et 11.6% pour ECM) par rapport aux valeurs obtenues par le modèle de pseudo-premier ordre. (10,75% pour RVC et 16,54% pour ECM).

Les quantités fixes d'ions Cu^{2+} obtenues par le modèle de pseudo-second ordre atteignent des valeurs de 10.36 et 19.78 mg/g pour RVC et ECM (Tableau III.12). Ces valeurs s'approchent des résultats expérimentaux qui sont de l'ordre de 9.81 et 17.88 mg/g obtenus

respectivement avec RVC et ECM. Des observations similaires ont été enregistrées par El-Hamidi et al. (2012) pour la biosorption de cuivre par le phosphate de calcium.

Les valeurs des fonctions d'erreur obtenues pour la régression non-linéaire sont plus réduites que celles de la régression linéaire du modèle de pseudo second ordre pour les deux types de biosorbant RVC et ECM (Tableau III.11 et III.12). Donc, on conclut que ces valeurs confirment le bon ajustement des données expérimentales avec le modèle de pseudo-second ordre par régression non linéaire plus qu'avec la régression linéaire.

III.3.3.4. Modèle de diffusion intra-particulaire

Dans les systèmes d'adsorption en mode batch, plusieurs modèles décrivant la diffusion de solutés à la surface et dans les pores de l'adsorbant ont été développés (modèle de diffusion de film, modèle de diffusion intra-particulaire, modèle de diffusion extra-particulaire) pour expliquer la cinétique d'adsorption.

Les courbes du modèle de diffusion intra- particulaire sont présentées dans la Figure III.19.

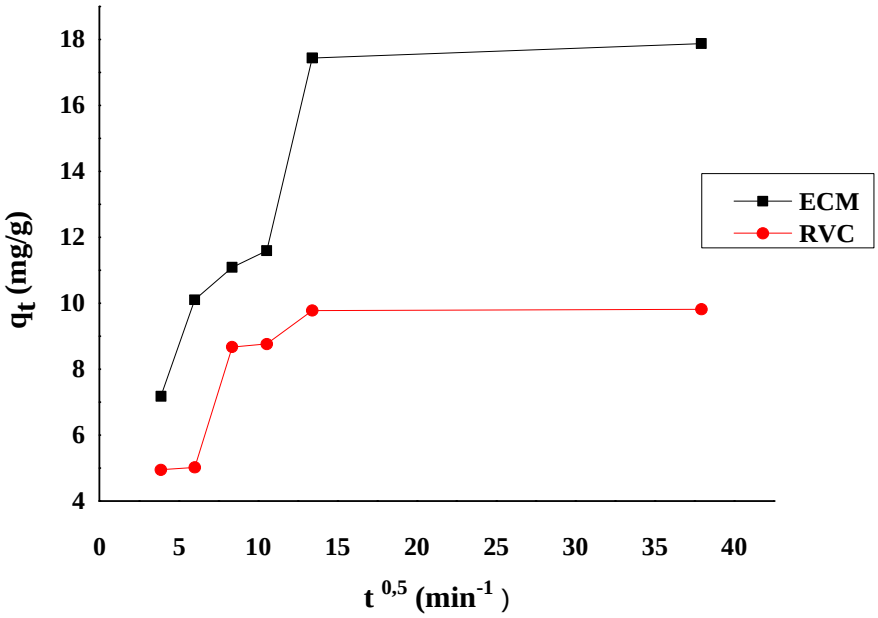


Figure III.19. Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption de Cu(II) sur ECM et RVC

Les courbes de la Figure III.19 montrent une multi-linéarité pour ECM et RVC, ce qui suggère que plus d'une étape est impliqué dans l'enlèvement de Cu(II) par ces deux biosorbants. On peut en conclure que la biosorption de Cu(II) sur ECM et RVC est constitué

de deux étapes: adsorption sur la surface du biosorbant, suivie par la diffusion intraparticulaire. Des observations similaires sont rapportées par Kazemi et al. (2011).

III.3.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la masse d'adsorbat, fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e).

La Figure III.16 présente les isothermes d'adsorption des ions de cuivre sur ECM et RVC. Cela montre que la courbe est compatible avec l'isotherme de type L (Langmuir normal), avec des quantités expérimentales maximales d'adsorption estimée à 55.89 et 37.16 mg/g pour RVC et ECM, respectivement. Ce résultat indique que l'adsorption des ions de cuivre se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

Les différents paramètres des modèles d'isothermes fournissent souvent des informations à la fois sur le mécanisme de la réaction d'adsorption, les propriétés de surface, l'affinité de sorption, ainsi que sur la nature du processus d'adsorption (Bulgariu et al., 2007).

Dans la présente étude, quatre isothermes d'équilibre à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ont été utilisées. La détermination des paramètres de ces isothermes a été réalisée par la régression non-linéaire en utilisant le logiciel Origin Pro09.

La validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur de coefficient de corrélation R^2. Ainsi, plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré.

III.3.4.1. Isotherme de Langmuir

La forme non-linéaire de l'isotherme de Langmuir a été présentée à partir de l'Eq (I.6) de chapitre I. La Figure III.20 présente l'isotherme de Langmuir non-linéarisée pour les deux types de biosorbants étudiées (ECM et RVC). Les valeurs des paramètres équationnels sont données dans le Tableau III.14.

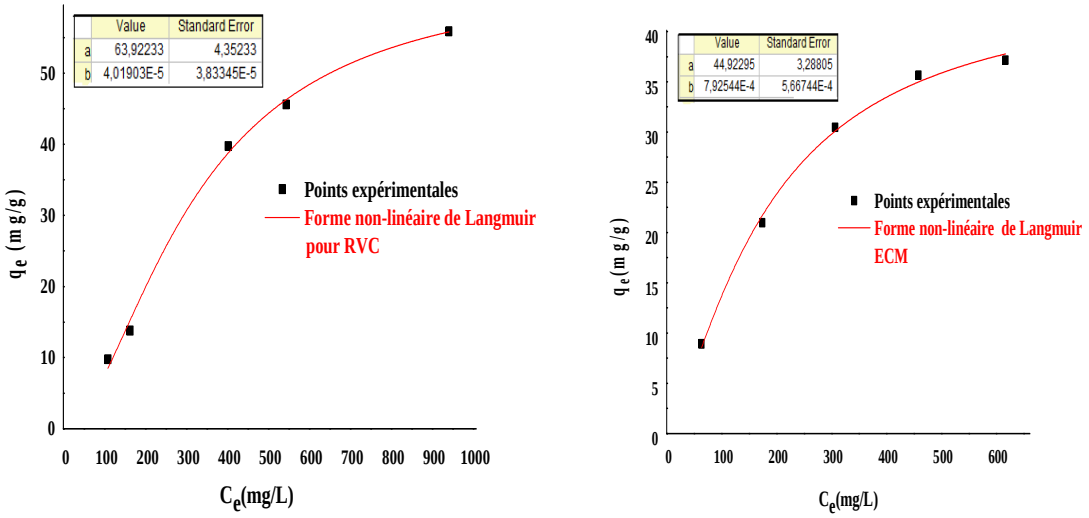


Figure III.20 Forme non-linéaire d'isotherme de Langmuir pour les deux types de biosorbants: (a : q_{max} (mg/g), b : K_L (L/mg))

(C_0 = [200-1000] mg/L, *pH* = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, *T* = 25 °C, teneur en biomasse 10 g/L, Granulométrie: [0.31, 0.4] mm, *t*= 3h)

Tableau III.14: Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire

Isothermes	biosorbants	constants			
		q_m (mg/g)	$K_L.10^4$ (L/mg)	R^2	R_L
Langmuir	ECM	44.92	7.92	0.99	0.8
	RVC	63.92	0 .4	0.99	0.9
Freundlich		K_F (mg/g)	n	R^2	
	ECM	53.38	-0.04	0.98	
	RVC	75.75	-0.01	0.98	
Temkin		K_t.(L/mg)	ΔQ (kJ/mol)	R^2	
	ECM	0.03	8.43	0.99	
	RVC	0.03	11.31	0.83	
Dubinin-Radushkevich (D-R)		q_m (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2	
	ECM	34.81	19.38	0.84	
	RVC	53.08	9.64	0.93	

Selon les résultats obtenus, on note un coefficient de corrélation R^2 élevé pour les deux biosorbants, il est aux environs de 0.99 (Tableau III.14). De plus, les valeurs de la capacité de sorption maximale déterminées par le modèle de Langmuir sont égales à 63.92 et 44.92 mg/g pour le RVC et ECM (Figure III.21). Ces valeurs sont proches des capacités expérimentales de sorption qui sont égale à 55.89 et 37.16 mg/g pour RVC et ECM, respectivement et correspondent étroitement au plateau d'isotherme d'adsorption. L'isotherme de Langmuir est donc bien adaptée aux données d'équilibre. Ces résultats justifient l'utilisation de ce modèle.

Le facteur de séparation non dimensionnel R_L est inférieur à l'unité (R_L <1) pour les deux biosorbants utilisés (R_L = 0.9 pour RVC et 0.8 pour ECM), ce qui favoriserait donc la biosorption.

Les capacités maximales d'adsorption (q_m) du RVC et ECM obtenues dans cette présente étude, ont été comparées avec celles obtenues dans d'autres travaux comme le montrent le Tableau III.15. Ces valeurs montrent de façon claire que les RVC et ECM présentent des pouvoirs d'adsorption des ions métalliques de cuivre Cu(II) comparable à ceux rapportés pour d'autres biosorbants.

Tableau III.15 Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption (q_{max}) de RVC et ECM vis-à-vis de différents adsorbants**.**

Adsorbant	q_{max}(mg/g)	pH	Références
Feutre carboxylé	63.32	5	Loiacono et al. (2017)
Ecorces d'orange modifiés	72.99	5.5	Amin et al., 2019
Ecorces d'orange modifiés	41.99	5	Lugo-Lugo., 2009
Ecorces d'orange modifiés par NaOH	43.16	5	Romero-Cano., 2017
Ecorces d'orange modifiés	15.27	5	Lasheen et al., 2012
Algues	27.78	4	Thi Tran et al., 2016
Chlamydomonas microsphaera	57.3	5	Jiang et al., 2018
Chitosane modifiées	46.51	5	Bensaha et Slimane , 2016
Hydrogels de pectine de betterave	43.7	5	Mata et al., 2009
ECM	44.92	5	Cette étude
RVC	63.92	5	Cette étude

III.3.4.2. Isotherme de Freundlich

Les données de sorption pour l'isotherme de Freundlich non-linéarisée sont tracées (Eq.I.9, chapitre I), où q_e est représenté en fonction de C_e pour les deux types de biosorbants (Figure III.21). Les valeurs des paramètres équationnels sont données dans le Tableau III.14.

Les valeurs de R^2 ont été trouvées égales à 0.98 pour les deux biosorbants. En outre, les valeurs d'erreur standard pour chaque paramètre obtenu à l'aide de l'isotherme de Freundlich sont supérieures à celles obtenues par le modèle de Langmuir.

Par conséquent, l'isotherme de Freundlich ne peut générer un ajustement satisfaisant aux données expérimentales (Chen, 2015).

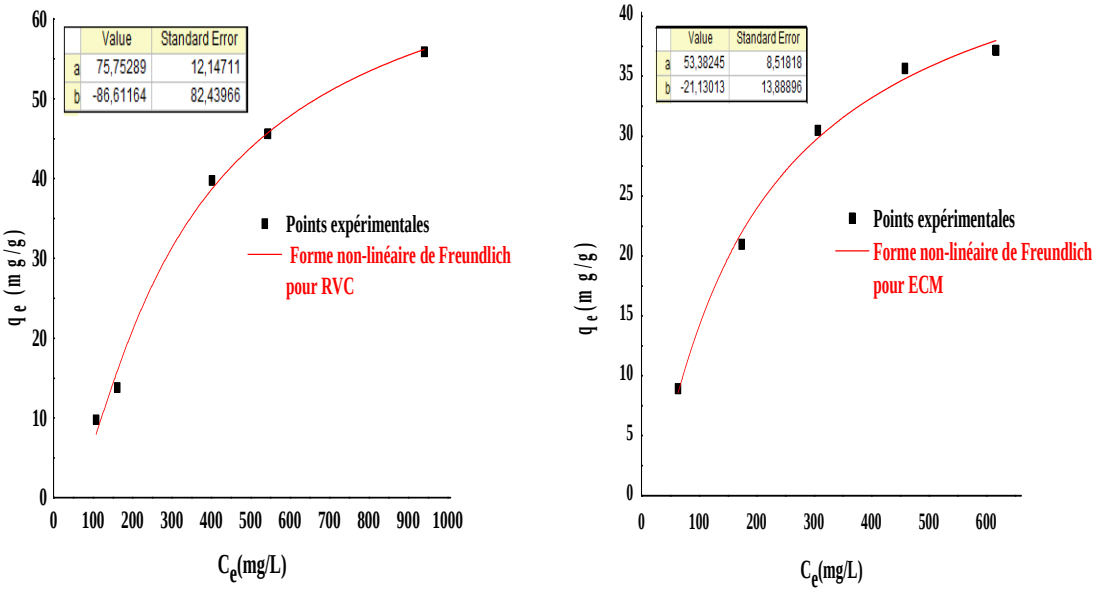


Figure III.21. Forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich pour les deux types de biosorbants: (a : K_F (mg $^{(1-n)}L^n$ g^{-1}), b: (1/n))
(C_0 = [200-1000] mg/L, pH = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, T = 25 °C, teneur en biomasse 10 g/L, Granulométrie : [0.31, 0.4] mm, t=3h)

III.3.4.3. Isotherme de Temkin

Les résultats de la non-linéarisation du modèle de Temkin, sont présentés sur la Figure III.22. Les paramètres de l'équation de Temkin sont consignés dans le Tableau III.14.

Les coefficients de régression calculés pour les deux types de biosorbant (RVC et ECM) sont de l'ordre de 0.99 et 0.83, respectivement. Ces résultats montrent que le modèle de Temkin peut décrire l'adsorption. La variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la non-linéarisation du modèle de Temkin est positive (ΔQ = 8.43 et 11.31 kJ/mol pour ECM et

RVC, respectivement) (Tableau III.14). Cette valeur positive montre que la réaction d'adsorption des ions de cuivre par les deux types de biosorbants est endothermique. Les mêmes observations ont été apportés par Ho et al. (2002) pour la biosorption de cuivre par la tourbe.

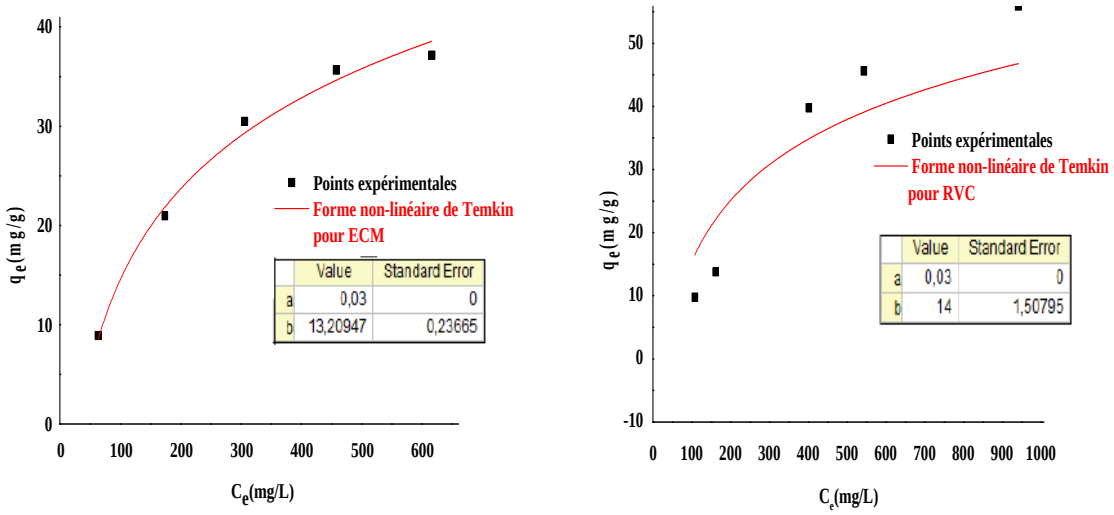


Figure III.22. Forme non-linéaire de l'isotherme de Temkin pour les deux types de biosorbants: (a: K_T (L mg^{-1}), b: $\frac{RT}{\Delta Q}$)

(C_0 = [200-1000] mg/L, pH = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, T = 25 °C, teneur en biomasse 10g/L, Granulométrie: [0.31, 0.4] mm, t=3h)

III.3.4.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Les données de sorption pour l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) non-linéarisée sont tracées (Figure III.23). Les paramètres de D-R sont présentés dans le Tableau III.14.

Les résultats expérimentaux étaient également compatibles avec le modèle de D-R (R^2= 0.93 pour RVC et 0.84 pour ECM). Le paramètre B permet de déduire l'énergie de sorption (E). Selon la littérature (Hu et al., 2009), les phénomènes suivants se produisent :

- E est compris entre 1-8 kJ/mol, la physisorption domine le mécanisme de sorption,
- E est entre 8 à 16 kJ/mol, l'échange ionique est le facteur dominant.
- E est supérieur à 16 kJ/mol, la sorption est dominé par diffusion de particules

Dans les cas sous examen, les valeurs de l'énergie sont positives et elles sont de l'ordre de 9.64 et 19.38 kJ/mol pour RVC et ECM, respectivement. Ceci indique que la biosorption de Cu(II) sur ECM et RVC est endothermique et de type chimisorption ; l'échange ionique et la diffusion des particules sont les facteurs dominant pour RVC et ECM, respectivement.

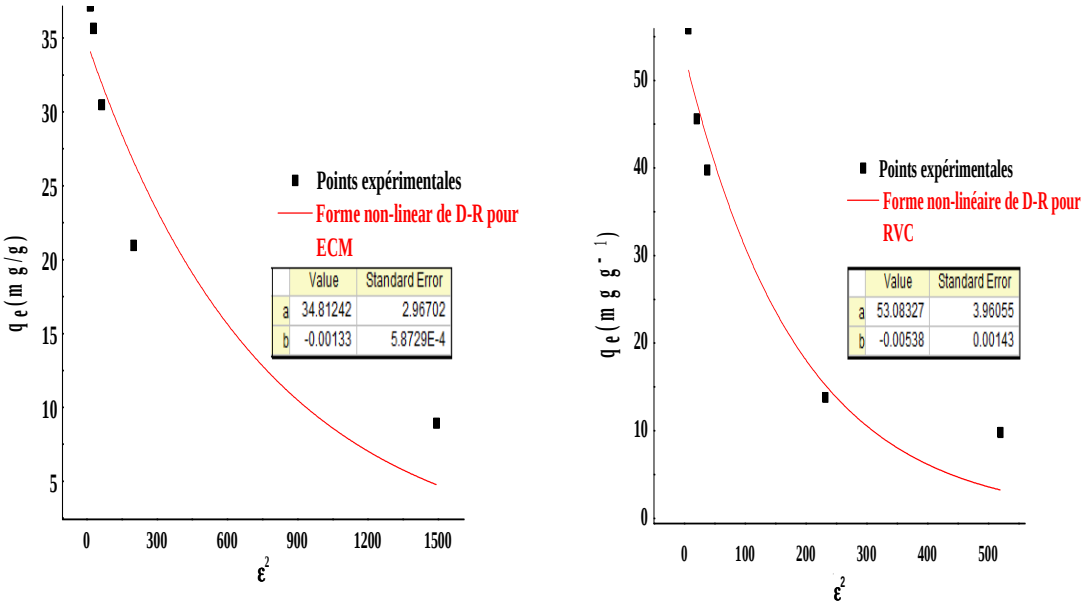


Figure III.23. Forme non-linéaire del'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour les deux types de biosorbants : (a: q_{mDR} (mg g^{-1}), b: *B)*

(C_0 = [200-1000] mg/L, *pH* = 5, vitesse d'agitation= 150 tr/min, T = 25 °C, teneur en biomasse10 g/L, Granulométrie: [0.31, 0.4] mm, t = 3h)

III.4. Etude de la biosorption des ions de cuivre en mode continu

L'utilisation de la colonne pour la biosorption en mode continue qui est plus utile dans le traitement des eaux usées à grande échelle a des avantages par rapport au traitement en mode discontinu. Le fonctionnement en colonne continue est une opération plus simple et moins onéreuse par rapport à la biosorption en mode batch et peut être facilement étendu à partir d'une procédure en laboratoire (Long et al., 2013). Par conséquent, nous nous sommes intéressés à l'efficacité de ces biosorbants ECM et RVC dans l'adsorption dynamique en réacteur continu (Figure III.24) avec l'étude d'effet des différents paramètres opératoires.

Les essais préliminaires effectués sur la biosorption des ions de cuivre Cu (II) par ECM n'ont pas donnés des bons résultats à cause du gonflement des grains de ce biosorbant lors des expériences. Par conséquent, nous avons retenu uniquement les biosorbants RVC pour l'étude

de la biosorption en mode continu. Pour cela, nous avons sélectionné la fraction de diamètre moyen compris entre 0.31 et 0.4 mm qui est avérée la plus performante en réacteur discontinu envers la biosorption de cuivre et le pH de la solution métallique est fixé à la valeur de 5.

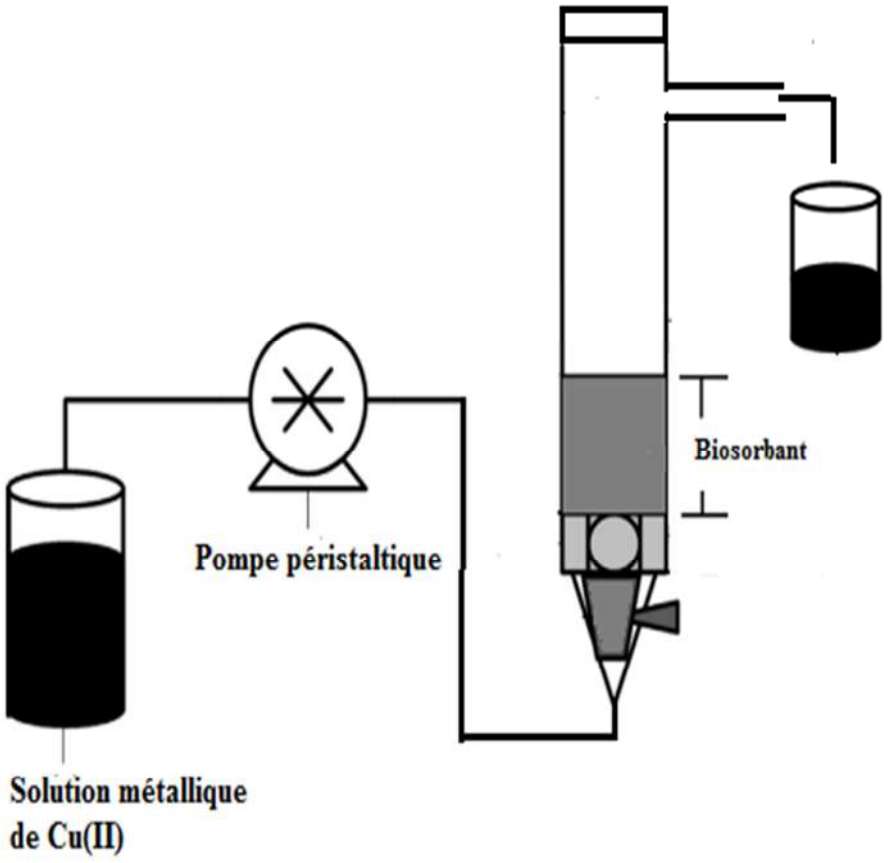


Figure III.24 Schéma de montage utilisé pour la biosorption en mode continu

III.4.1. Présentation de la courbe de percée de la biosorption du cuivre sur RVC

Afin de de déterminer le temps nécessaire pour une saturation totale de l'adsorbant, on a utilisé une seule concentration des ions métalliques de cuivre de 169 mg/L que nous avons suivie en fonction du temps. La courbe de percée obtenue pour cette expérience est présentée sur la Figure III.25.

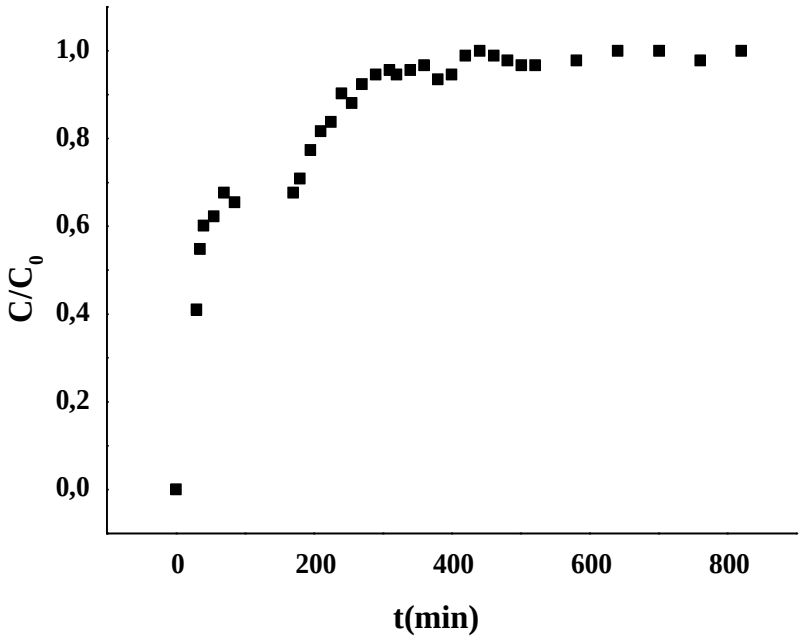


Figure III.25. Représentation de la courbe de percée du Cu(II) sur RVC

(Concentration initiale = 169 mg/L)

D'après l'examen de la courbe $C/C_0 = f(t)$, on peut constater que la biosorption des ions de cuivre est relativement lente et qu'il faut environ 441 min pour que les grains de RVC se saturent. Les différentes données calculées selon Cruz-Olivars et al. (2013) obtenues à partir de la courbe de percée sont rassemblés dans le Tableau III.16.

Tableau III.16. Paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour une concentration du Cu(II) de 169 mg/L.

t_{total} (min)	V_{ef} (mL)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	q_e (mg/g)	R (%)	C_e (mg/L)
441	441	40.33	74.52	13.48	54.11	77.52

Afin d'obtenir un modèle mathématique qui représente les processus d'adsorption en continu, les données expérimentales ont été ajustées à deux modèles d'adsorption dynamique à lit fixe ; il s'agit du modèle de Thomas et celui de Yoon et Nelson.

Les résultats obtenus pour chacun des modèles sont regroupés dans le Tableau III.14 et représentés dans la Figure III.26.

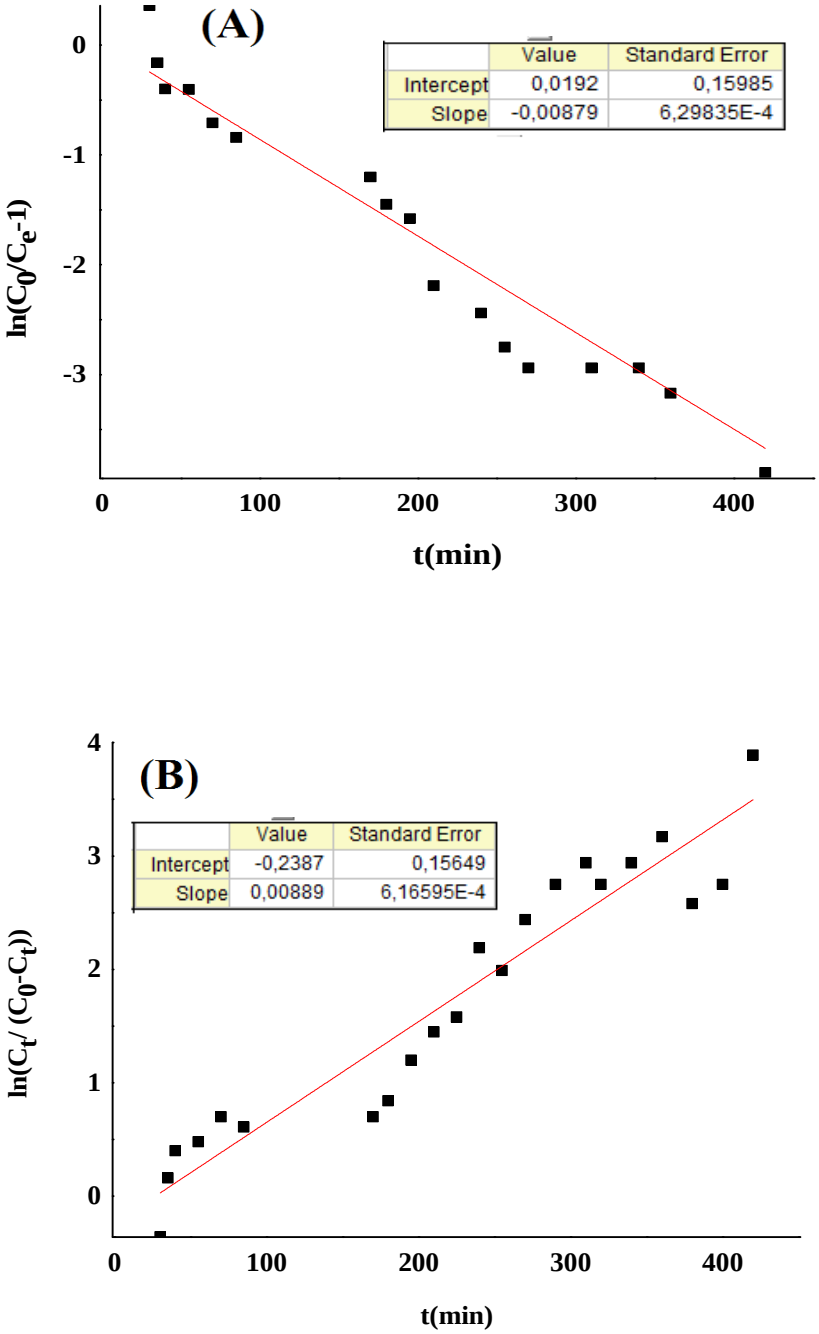


Figure III.26. Représentation de la régression linéaire du modèle du Thomas (A) et Yoon-Nelson (B) pour l'adsorption de Cu(II) sur RVC

L'examen de la Figure III.26 montre un bon accord entre les points expérimentaux et les résultats prédits par le modèle de Thomas et par le modèle de Yoon Nelson.

Les résultats obtenus montrent que les deux modèles (Thomas et Yoon -Nelson) décrivent bien le processus avec des coefficients de corrélations R^2 de l'ordre de 0.9 (Tableau III.17), ce

qui confirme que ces modèles sont applicables à l'adsorption du cuivre sur RVC et que le taux probable de diminution de l'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la percée de l'adsorbant. Les mêmes résultats ont été trouvés pour la biosorption de cuivre en mode continue par d'autre type de biomasse (Hasfalina et al., 2012).

Tableau III.17: Résultats de modélisation par les modèles de Thomas et Yoon-Nelson

Thomas				Yoon-Nelson			
$k_{Th}*10^6$ (mL/mg min)	q_e (mg/g)	R^2	ERRSQ	k_{YN} (min^{-1})	τ (min)	R^2	ERRSQ
47.33	135.22	0.90	2.65	0.008	28.75	0.90	2.54

III.4.2. Effet des différents paramètres

III.4.2.1. Influence de la concentration initiale des ions de cuivre

L'étude de l'influence de la concentration initiale de la quantité de cuivre à traiter sur l'adsorption dynamique est présentée sur la Figure III.27.

L'examen des courbes de percée de cette figure montre que pour une concentration initiale élevée de Cu(II) (229 mg/L), le temps de percée en soluté ainsi que l'équilibre de la biosorption apparaissent plus rapidement. Dans ce cas et en raison du transfert de masse plus élevée, les sites actifs des grains adsorbants se saturent plus rapidement (Ji et al., 2013).

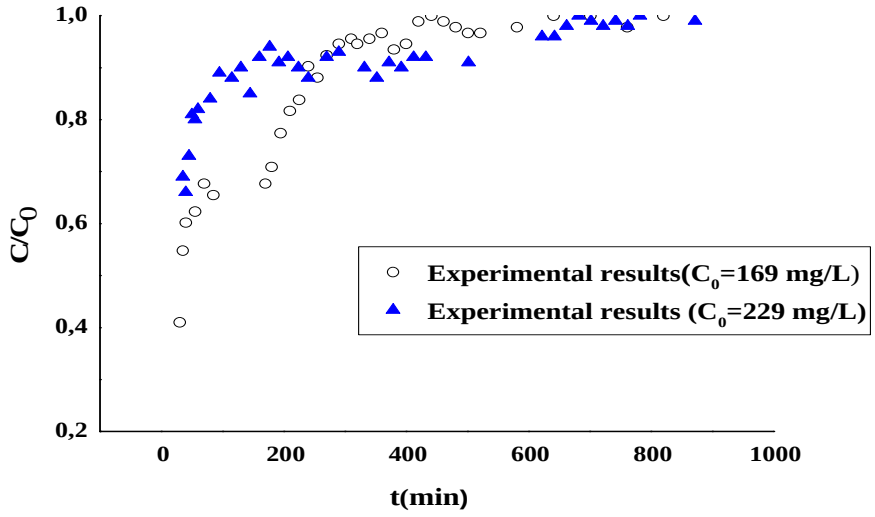


Figure III.27. Influence de la concentration initiale des ions métalliques sur la courbe de percée de l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC

III.4.2.2. Influence de la hauteur du lit

L'étude de l'influence de la hauteur du lit sur l'adsorption dynamique des ions de cuivre est présentée sur la Figure III.28.

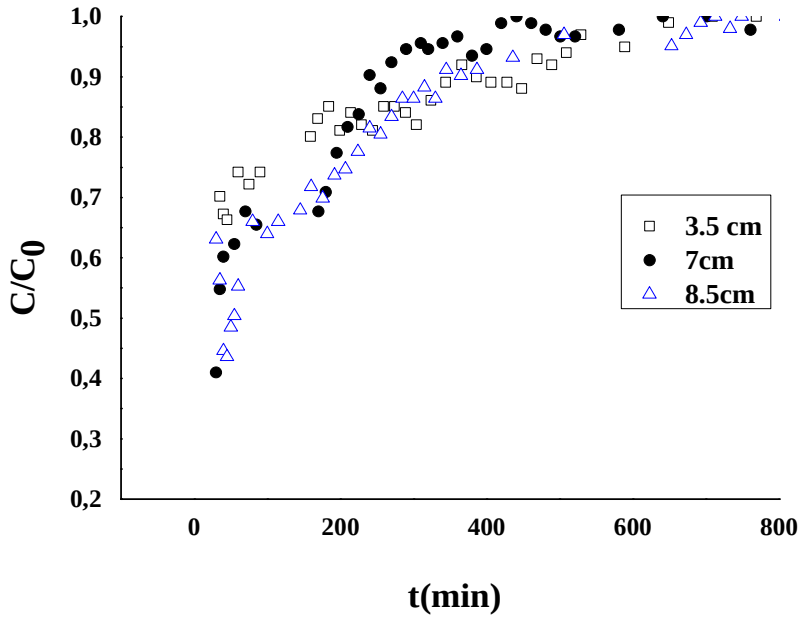


Figure III.28. Influence de la hauteur de lit sur la courbe de percée de l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC

L'adsorption des ions de cuivre dans la colonne à lit fixe dépend en grande partie de la quantité d'adsorbant dans la colonne. Au fur et à mesure que la profondeur du lit augmentait, le volume de la solution métallique traitée et la quantité de métaux lourds éliminés augmentaient à cause de l'augmentation de la surface du biosorbant qui fournit plus de sites d'adsorption dans la colonne (Hasfalina et al., 2012).

L'analyse des courbes de la Figure III.28 montre que les pentes des courbes de percée diminuent en fonction de la hauteur du lit. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus la hauteur du lit est grande plus le temps de contact est long entre l'adsorbat et l'adsorbant (Simate et al., 2015).

III.4.2.3. Influence du débit

Le débit est un paramètre important car il détermine le temps de contact du sorbate avec le biosorbant dans la colonne d'adsorption (Long et al., 2014). Les courbes de percée à trois débits différents (0.75, 1, 2.65 mL/min) illustrées sur la Figure III.29 ont montré que le temps

de saturation diminuait de 927 à 441 et 221 min avec l'augmentation du débit de 0.75 à 1 et 2.65mL/min.

Donc pour un débit faible, les molécules de la solution métallique ont un temps suffisant pour la diffusion intra-particulaire. En effet, pour un débit élevé de 2.65 mL/min, la solution métallique n'a pas assez de temps de contact avec les grains de RVC, ce qui implique une élimination réduite des ions métalliques par rapport au débit de 0.75 mL/min et une saturation du lit rapide. Les mêmes observations ont été enregistrées par Amin et al. (2017) pour la biosorption de cuivre par les biomasses naturelles.

Compte tenu des résultats obtenus, le débit de 1.0 mL/min a été choisi pour les expériences suivantes.

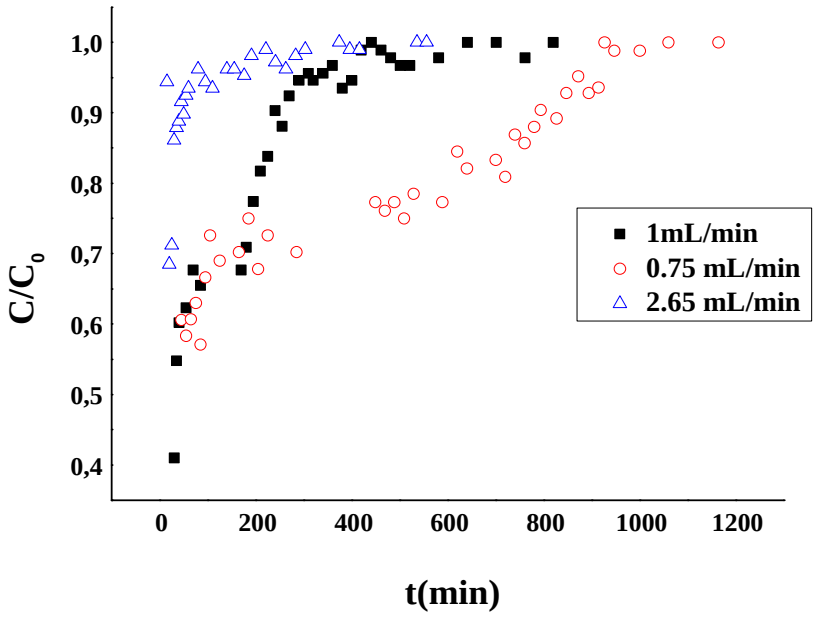


Figure III.29. Influence du débit sur la courbe de percée de l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC.

III.5. Conclusion

L'efficacité de deux biosorbants préparés (RVC et ECM) pour l'élimination des ions Cu(II) des solutions aqueuses a été examinée en mode discontinu.

Une évaluation des paramètres influençant la biosorption a permis l'optimisation des paramètres suivants: taille des particules (0.31- 0.40 mm), teneur en biomasse (10 g/L), pH de la suspension (pH = 5.0), vitesse d'agitation (150 tr/min) et temps de contact (3 h).

Plusieurs modèles mathématiques ont été utilisés pour décrire l'équilibre et la cinétique de biosorption des ions cuivre sur la surface des biosorbants. Il a été montré que dans les conditions optimales, la capacité de sorption maximale obtenue par la forme non linéaire du modèle de Langmuir a été trouvée égale à 63.92 mg/g pour RVC contre une valeur de 44.92 mg/g enregistrée pour ECM. Dans les mêmes conditions, la variation de l'énergie de biosorption (ΔQ) résultant de la non-linéarisation du modèle Temkin a été trouvée positive et l'énergie de sorption calculée par l'isotherme D-R a été trouvée dans l'ordre de 9.64 kJ/mol pour RVC et de 19.38 kJ/mol pour ECM, ce qui indique que la biosorption de Cu(II) sur ces biosorbants est endothermique. Cela indique également que les interactions sont de type échange ionique pour RVC et de type de diffusion de particules pour ECM.

Dans le but d'étudier l'efficacité de RVC à l'échelle industrielle, une dernière partie a été consacrée à l'étude de la sorption des ions de cuivre en mode continu en optimisant certains paramètres notamment la concentration initiale (169 mg/L), le débit d'alimentation (1 mL/min) en solution du Cu(II) et la hauteur du lit fixe (7 cm). Les résultats de la modélisation de courbe de percée par les modèles mathématiques de Thomas et celui de Yoon-Nelson montrent que les deux modèles décrivent bien le processus de biosorption en mode dynamique avec des coefficients de corrélations R^2 de l'ordre de 0.9, ce qui confirme que ces modèles sont applicables à l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC.

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce manuscrit avait pour objectif la valorisation de deux types de biomasses, les résidus du vinaigre de cidre(RVC) et les écorces de citrange (EC) dans le domaine de traitement des eaux chargés en cuivre. Les écorces de citrange ont été activées chimiquement par l'hydroxyde de sodium afin de préparer des écorces de citrange modifiés (ECM) en vue d'obtenir une meilleure capacité de sorption.

Nous avons procédé, lors du premier volet de ce travail, à la caractérisation structurale et morphologique des deux supports utilisés avant et après la biosorption pour illustrer les principaux groupements correspondants au phénomène de biosorption.

Les résultats obtenus ont montré après la sorption, un changement dans la largeur des pics correspondant aux groupements CH, R-COOH, R-COOR'. Ainsi, le changement significatif de ces pics suggère que les groupements hydroxyles (OH) et carboxyliques sont impliqués dans le phénomène de biosorption des ions de cuivre.

En deuxième lieu, la biosorption des ions de cuivre par les deux supports ECM et RVC en mode batch a été réalisée dans le but d'évaluer l'effet des différents paramètres opératoires sur le rendement et la capacité de la biosorption des ions de cuivre.

Les résultats obtenus ont montré que des rendements de l'ordre de 45.05% pour RVC et 96.04% pour ECM pouvaient être obtenus dans les conditions suivantes : une granulométrie de [0.315,0.4 mm], un pH de la suspension de 5, une vitesse d'agitation de 150 tr/min, une teneur en biomasse de 10g/L, un temps de biosorption de 3 h. Ces conditions ont été considérées comme optimales pour la suite du travail.

Plusieurs modèles mathématiques ont été utilisés pour décrire l'équilibre et la cinétique de biosorption des ions cuivre sur la surface des biosorbants. Il a été démontré que dans les conditions optimales, la biosorption de Cu(II) est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Donc l'étape limitant la réaction de biosorption de Cu(II) par ECM et RVC est une chimisorption.

La capacité de sorption maximale obtenue par la forme non linéaire du modèle de Langmuir a été trouvée égale à 63.92 mg/g pour RVC contre une valeur de 44.92 mg/g enregistrée pour ECM. Dans les mêmes conditions, la variation de l'énergie de biosorption (ΔQ) résultant de la non-linéarisation du modèle Temkin a été trouvée positive et l'énergie de

sorption calculée par l'isotherme D-R a été trouvée dans l'ordre de 9.64 kJ/mol pour RVC et de 19.38 kJ/mol pour ECM, ce qui indique que la biosorption de Cu(II) sur ces biosorbants est endothermique. Cela indique également que les interactions sont de type échange ionique pour RVC et de type de diffusion de particules pour ECM.

Dans le but d'étudier l'efficacité de RVC à l'échelle industrielle, une dernière partie a été consacrée à l'étude de la sorption des ions de cuivre en mode continu (colonne) en optimisant certains paramètres notamment la concentration initiale (169 mg/L), le débit d'alimentation (1 mL/min) en solution du Cu(II) et la hauteur du lit fixe (7 cm). Les résultats de la modélisation des courbes de percée par les modèles mathématiques de Thomas et celui de Yoon-Nelson ont montré que les deux modèles décrivent bien le processus de biosorption en dynamique avec des coefficients de corrélations R^2 de l'ordre de 0.9, ce qui confirme que ces modèles sont applicables à l'adsorption du cuivre Cu(II) sur RVC.

Ainsi, plusieurs perspectives peuvent dégagées et proposées pour la poursuite de ce travail de recherche :

- Utiliser d'autres types de modifications chimique et physique pour améliorer la capacité de biosorption pour les deux types de biosorbants,
- Etudier la désorption des ions de cuivre,
- Réaliser d'autres caractérisations physicochimiques sur les biomasses utilisés notamment de surface (DRX) et, thermiques (TGA),
- Procéder à d'autres modélisations à l'aide de logiciels récents pour faire avancer cette recherche,
- Appliquer ces méthodes pour d'autres polluants ou traces métalliques en utilisant les deux supports préparés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostefa, T.M., Sulaymon, A.H., Biosorption of heavy metals: a review, Journal of Chemical Science and Technology, 4 (2014) 74-102.

Adamson, A.W. Gast, A.P., Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed., Wiley Interscience, New York, 1997.

Aharoni, C., Tompkins, F.C., Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), Advances in Catalysis and Related Subjects, 21 (1970) 1–49.

Ainane, T., Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*, Thèse Doctorat, Université Hassan (II), Marroc (2011).

Al-Ghouti, M.A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., Ahmad, M.N.M., Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 176 (2010) 510-520.

Ali, M.H.H, Abdel-Satar, A.M., Removal of some heavy metals from aqueous solutions using natural wastes orange peel activated carbon, Journal of Applied Science, 3 (2017) 13-25.

Ali, R.M., Hamad, H. A., potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions : adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, Ecological Engineering, 91 (2016) 317-332.

Al-Senani, G. M., Al-Fawzan, F.F., Study on adsorption of Cu and Ba from aqueous solutions using nanoparticles of *Origanum*(OR) and *Lavandula*(LV), Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering, 8 (2018) 1-8.

Altenor, S., Gaspard, S., Biomass for water treatement: biosorbent, coagulants and flocculants, Biomass for sustainable Application: Pollution Remediation and Energy, (2014) 1-45.

Amin, M.T., Alazba, A.A., Shafiq, M. Application of the biochar derived from orange peel for effective biosorption of copper and cadmium in batch studies: isotherm models and kinetic studies, Arabian Journal of Geosciences, 12 (2019) 12-46.

Amin, M.T., Alazba, A.A., Shafiq, M., Batch and fixed-bed column studies for the biosorption of Cu(II) and pb(II) by raw and treated date palm leaves and orange peel, Global NEST Journal, 19/3 (2017) 464-478.

Amin, M.T., Alazba, A.A. , Shafiq, M., Removal of Copper and Lead using Banana Biochar in Batch Adsorption Systems: Isotherms and Kinetic Studies, , Arabian Journal for Science and Engineering, 43 (2018) 5711–5722.

Amin, M.T., Alazba, A.A., Shafiq, M., Removal of copper and lead using Banana Biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies, Arabian Journal of Science and Engineering, 43 (2018) 5711–5722.

Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z., Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae, Journal of Molecular Liquids, 209 (2015) 77–86.

Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W-u., M.Salman , Dar, A., Anwar, S., Removal of Pb(II) and cd(II) from water by adsorption on peels of banana, Bioresource Technology, 101 (2010) 1752-1755.

Apiratikul, R., Pavasant, P., Batch and column studies of biosorption of heavy metals by Caulerpa lentillifera, Bioresource Technology, 99 (2008) 2766-2777.

A.P.P.L., Agence pour la Promotion et la Protection du Littoral Algérois. Dans le site internet : www.appl.dz/spip.php?rubrique .

Araujo, C.S.T., Carvalho, D.C., Rezende, H.C., Almeida, I.L.S., Coelho, L.M., Coelho, N.M.M., Bioremediation of waters contaminated with heavy metals using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent, Applied Bioremediation: Active and Passive Approaches, (2013) 227–55.

Balaria, A., Schiewer, S., Assessement of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin, Separation and Purification Technology , 63 (2008) 577–581.

Bandosz, T., Ania, C., Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: Activated carbon surfaces in environmental remediation activated carbon surfaces in environmental remediation. Elsevier, New York, (2006) pp. 160–229.

Baret, J.F., Kinetics of adsorption from a solution. Role of the diffusion and of the adsorption-desorption antagonism, Journal of Physics and Chemistry, 72 (1968) 2755-2758.

Basha, S., Murthy, Z.V.P., Jha, B., Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto *Carica Papaya* : application of isotherms, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 980-986.

Bayramoğlu, G., Celik, G., Yalcin, E., Yilmiz, M., Arica, M.Y., Modification of surface properties of Lentinus sajor-caju mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr^{6+} removal efficiencies from aqueous medium, Journal of Hazardous Materials, 119 (2005) 219-229.

Behera, S., Ghanty, S., Ahmad, F., Santra, S., Banerjee, S., UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation, Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques, 3 (2012) 1-6.

Belaid, K.D., Kacha, S., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Revue des sciences de l'eau, 24 (2018) 131-144.

Benedetto, D., Breuil, P., Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. Technique d'ingénieur, P2795v2(2007).

Benmaamar, Z., Hamitouche, H., Boutoumi, H., Benmaamar, H., Ould Baba Ali, S., Benmaamar, A., Aggoun, A., A batch study of adsorption equilibrium and kinetic for methylene blue onto synthesized zeolite, Journal of Materials and Environmental Sciences, 8 (2017) 539-550.

Bensaha, S., Slimane, K., Acomparative study on the chitosan membranes prepared from acetic acid and glycine hydrochloride for removal of copper, Russian Journal of Applied Chemistry, 89 (2016) 1991-2000.

Berger, A.H., Bhown , A. S., Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO2 from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption, Energy Procedia, 4 (2011) 562–567.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A., Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification- A review, Chemical Engineering Journal, 270 (2015) 244-271.

Bhatti ,H.N., Zaman, Q ., Kausar,A. , Noreen, S., Iqbal,M., Efficient remediation of Zr(IV) using citrus peel waste biomass : kinetic,equilibrium and thermodynamic studies. Ecological Engineering. 95(2016) 216-228.

Bilal, M., Rasheed, T., Sosa-Hernandez, J. E., Raza, A., Nabeel, F., Iqbal, H.M.N., Biosorption : An interplay between Marine Algae and potentially toxic elements-A review, Marine Drugs, 16 (2018) 16-65.

Boulinguiez, B., Le Cloirec, P., Wolbert, D., Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon, Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 24 (2008) 6420–6424

Bradl, H.B., Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, Journal of Colloid and Interface Science, 277 (2004) 1–18.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) 1723–1732.

Bruanuer, S., Emett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-316.

Bulgariu, L., Cojocaru, C., Robu, B., Macoveanu, M., Equilibrium isotherms studies for sorption of lead ions from aqueous solutions using Romanian peat sorbent, Environmental

Engineering and Management Journal, 6 (2007) 425-430.

Chanda, S., Baravalia, Y., kaneria, M., Rakholiy, K., Fruit and vegetable peels –Strong Natural Source of Antimicrobics, FORMATEX, Spain, 2010.

Chen, X., Modeling of experimental adsorption isotherm data, Information, 6 (2015) 14–22.

Chitour, S.E., Physico Chimique des surfaces. Edition OPU, Volume II, Alger, 1987.

Chowdhury, S., Das Saha, P., Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of Cu(II)by Tamarindus indica fruit shell, Korean Journal of Chemical Engineering, 30/2 (2013) 369-378.

Crini. G., Lichtfouse. E., Green adsorbents for pollutant removal, Environmental Chemistry for a Sustainable World 19 (2018) 35-86; doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4_2.

Crini, G., Lichtfouse. E., Wilson. L.D., Morin-Crini. N., Adsorption –oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, In Environmental Chemistry for a Sustainable World book Series, 18 (2018) 23-71.

Crini, G., Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer, Bioresource Technology, 90 (2003) 193–198.

Cruz-Olivars., J, Perez-Alonso,C., Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Chaparro-Mercado, M.C., Bilyeu, B., Modeling of lead(II) biosorption by residue of allspice in a fixed- bed column, Chemical Engineering Journal, 228(2013)21-27.

Cuivre, INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France (2013).

Czikkely, M., Neubauer, E., Fekete, I., Ymeri, P., Fogarassy, C., Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters , Journal of Water, 10 (2018) 1377-1392.

Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk, Journal of Applied Chemistry, 3/1 (2012) 38-45.

Davidson, A.G., Ultraviolet-visible absorption spectrophotometry. In BeckettAH, Stenlake JB, (4thedn), Practical Pharmaceutical chemistry. CBS Publishers and distributors, New Delhi, (2002)275-278.

De Dardel, F., Echange d'ions, Principes de base, Techniques de l'ingénieur, J 2783, 2015.

Deiana, A.C., Gimenez. M.G., Romoli. S., Sardella. M.F., Sapag.K., Batch and column studies for the removal of lead from aqueous solutions using activated carbons from viticultural industry wastes, Adsorption Science and Technology, 32 (2014) 181-194.

Del Bosco, S. F .,Napoli , E., Mercati, F., Abbate, L., Carimi, F., Ruberto, G., Somatic cybridization for Citrus: polyphenols distribution in juices and peel essential oil composition of a diploid cybrid from Cleopatra mandarin (Citrus reshni Hort. ex Tan.) and sour orange (Citrus aurantium L.), Genetic Resources and Crop Evolution, 64 (2017) 261–275.

Demiral, H., Güngör, C., Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse, Journal of Cleaner Production , 16 (2016) 959–6526

DSA, Direction de statistique d'agronomie de la Wilaya de Médéa, Médéa 2018.

Dubinin, M.M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, Chemical Reviews, 60 (1960) 235-266.

Dupont, R.R., Eisenberg, T.N., Middlebrooks, E.J., Reverse osmosis in the treatement of drinking water, Water Quality Series UWRL/Q-82/05 (1982).

Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S., Basu, S., Application of response surface methodology for preparation of low cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of methylene blue, Desalination, 275 (2011) 26-36.

El-Hamidi, A., Arsalane, S., Halim, M., Kinetics and isotherm studies of copper removal by Brushite calcium phosphate: Linear and non-linear regression comparison, E-Journal of Chemistry, 9/3 (2012) 1532-1542

Escudero, L.B., Quintas, P.Y., Wuilloud, R.G., Dotto, G.L., Biosorption of metals and metalloids In Environmental Chemistry for a Sustainable World, 19 (2018) https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4_2

Escudero, L.B., Quintas, P.Y., Wuilloud, R.G., Dotto, G.L., Recent advances on elemental biosorption, Environmental Chemistry Letters, (2018), https://doi.org/10.1007/s10311-018-0816-6.

Farnane, M., Machrouhi, A., Elhalil, A., Abdennouri, M., Qourzal, S., Tounsadi , H., Barka, N., New Sustainable Biosorbent Based on Recycled Deoiled Carob Seeds: Optimization

of Heavy Metals Remediation, Hindawi Journal of Chemistry, 2018, https://doi.org/10.1155/2018/5748493

Febrianto, J., Natasia Kosasih, A., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent : A summary of recent studies, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 616–645

Feng, N.-C., Gue, X.-Y., Liang, S., Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide, Transactions of Nonferrous Metals Society of China , 20 (2010) s146-s152.

Fiorentin, L.D., Trigueros, D.E.G., Modenes, A.N., Espinoza-Quinones, Pereira, N.C., Barros, S.T.D., Santos, O.A.A., Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling, Chemical Engineering Journal, 163 (2010) 68-77.

Fomina, M., Gadd, G.M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, Bioresource Technology, 160 (2014) 3-14.

Fontana, K.B., Lenzi, G. G. , Watanabe, E.R. L. R., Lenzi, E. K., Pietrobelli, J.A. M. T., Chaves, E. S., Biosorption and Diffusion Modeling of Pb(II) by Malt Bagasse, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering, (2016) 1-11, http://dx.doi.org/10.1155/2016/4210561

Foo, K.Y., Hameed, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 2–10.

Fourest, E., Canal, C., Roux, J.-C., Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*) : pH control and cationic activation, FEMS Microbiology Reviews, 14 (1994) 325-332.

Funk, J.E., Predictive process control of crowded particulate suspensions , Kluwer Academic publishers , 1994.

Gadd, G.M., Journal of Chemical Technology and Biotechnology , 84(2009)13–28

Gaetke, L.M., Chow-Johnson, H.S., Chow, C.K., Copper: Toxicological relevance and mechanisms, Archives of toxicology, 88/11(2014)1929-1938.

Ghislaine Djemmoe, L., Njanja, T.E., Deussi, M.C.N., Tonle, K.I., Assessment of copper(II) biosorption from aqueous solution by agricultural and industrial residues, Comptes Rendus Chimie, 19 (2016) 841-849.

Gong, J.L. , Wang, X.Y., Zeng, G.M., Chen, L., Deng, J.H., Zhang, X.R.,Niu, Q.Y., Copper (II) removal by pectin–iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent. Chemical Engineering journal, 185-186 (2012) 100-107.

Gregg, SJ., Sing, KSW., Salzberg, HW., Adsorption surface area and porosity, Journal of Electrochemical Society, 114 (1967) 279C–279C.

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

Gupta, V.K., Nayak, A., Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe_2O_3 nanoparticles, Chemical Engineering Journal, 180(2012) 81-90.

Hadj Salah, N., Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de Doctorat en chimie, Université de Constantine, Algérie (2012).

Halsey, G., Physical adsorption on non-uniform surfaces, The Journal of Chemical Physics , 16 (1948) 931-937.

Hanbali, M., Holail, H., Hammud, H. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies, Green Chemistry Letters and Reviews, 7 (2014) 342–358.

Harkin, W.D ., Jura, E.J., The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms ; and the existance of two condensed phases in films on solids, The Journal of Chemical Physics, 12 (1944) 112-113.

Hasfalina, C.M., Maryam, R.Z., Luqman, C.A., Rashid, M ., Adsorption of copper(II) from aqueous medium in fixed-bed column by kenaf fibres, APCBEE Procedia, 3 (2012) 255-263.

Hefnawy , A. E., El-khaiat ,H.M., The Importance of Copper and the Effects of Its Deficiency and Toxicity in Animal Health, 5/12 (2015)1-20.

Hill, T.L., Theory of physical adsorption, Advances in.Catalysis , 4 (1952) 211-258.

Ho, Y.S., Porter, J.F., Mckay, G., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat : copper, nickel and lead single component systems, Water, Air, and Soil Pollution, 141 (2002) 1–33.

Ho, Y.S., Review of second-order models for adsorption systems, Journal of Hazardous Materials, B136 (2006) 681–689.

http://www.atctoxicologie.fr/images/Dossier/CUIVRE/Cuivre_des_benefices_aux_risques.compressed.pdf.

Hu, J., Wang, S.W., Shao, D.D., Dong, Y.H., Li, J.X., Wang, X.K., Adsorption and reduction of chromium (VI) from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes, The Open Environmental Pollution and Toxicology Journal, 1 (2009) 66–73.

Iram, S., Shabbir, R., Zafar, H., Javaid, M., Biosorption and Bioaccumulation of Copper and Lead by Heavy Metal-Resistant Fungal Isolates, Arabian Journal for Science and Engineering, 40 (2015) 1867–1873.

I.T.A.F, Institut Technique de l'Arboriculture Fruitière et de la Vigne , Algérie, 2018

Izquierdo, M., Carmen Gabaldo´n, C., Marzal, P., Modeling of the effect of EDTA on copper (II) biosorption onto Posidonia oceanica waste in batch and fixed-bed systems, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45(2014)665-673.

Izquierdo, M., Marzal, P., Lens, P.N.L., Effect of organic ligands on copper(II) removal from metal plating waste water by orange peel based biosorbents, Water Air Soil Pollution, 224 (2013) 1507-1522.

Ji, F., Li, C., Xu, J., Liu, P., Dynamic adsorption of Cu(II) from aqueous solution by zeolite/cellulose acetate blend fiber in fixed-bed, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 434 (2013) 88-94.

Jiang, X., Zhou, X., Li, C., Wan , Z., Yao, P., Adsorption of copper by flocculated chlamydomonas microsphaera microalgae and polyaluminium chloride in heavy metal-contaminated water,Journal of Applied Phycolgy, (2018), https://doi.org/10.1007/s10811-018-1636-6

Jones, B.O., John, O.O., Luke, C., Ochieng, A., Bassey, B.J., Application of mucilage from *Dicerocaryum eriocarpum* plant as biosorption medium in the removal of selected heavy metal ions, Journal of Environmental Management, 177 (2016) 365-372.

Joshi, N.C., Biosorption : A green approach for heavy metal removal from water and waste waters. Research Journal of Life Sciences, Bioinformatics, Pharmaceutical and Chemical Sciences, 4/1(2018) 59.

Jossens, L., Prausnitz, J.M., Fritz, w., Schlunder, E.U., Myers, A.L., Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions , Chemical Engineering Science, 33(1978) 1097-1106.

Juang, R.S., Chen, M.L., Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins, Industrial and Engineering Chemistry Research, 36 (1997) 813–820.

Kazmi, M., Feroze, N., Naveed, S., Javed, S.H., Biosorption of copper(II) on prunus amygdalus shell: characterization, biosorbent size analysis, kinetic, equilibrium and mechanistic studies, Korean Journal of Chemical Engineering, 28 (2011) 2033–2040.

Kefford , J.F., The chemical constituents of citrus fruits, Advances in food research, 9 (1960) 285-372.

Khalfaoui, A., Bendjamaa, I., Bensid, T., Hassen Meniai, A., Derbal, K., Effect of calcination on orange peels characteristics: Application of an industrial dye adsorption, Chemical Engineering Transactions, 38 (2014) 2283-9216.

Khalfaoui, A., Meniai, A. H., Application of chemically modified orange peels for removal of copper(II) from aqueous solutions, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 46(2012)732-739.

Khan, T.A., Mukhlif, A.A., Khan, E.A., Uptake of Cu^{2+} and Zn^{2+} from simulated wastewater using muskmelon peel biochar: Isotherm and kinetic studies, Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, 4 (2017) 236–248.

Khormaei ,M., Nasernejad , B., Edrisi , M., Eslamzadeh, T., Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 269–274.

Kiran, B., Kaushik, A., chromium binding capacity of Lyngbya putealis exopolysaccharides, Biochemical Engineering Journal, 38 (2008) 47-54.

Kumar, K.V., Porkodi, K., Rocha, F., Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon : comparison of various error functions, Journal of Hazardous Materials , 151(2008) 794-804.

Larous, S., Meniai, A-H., Adsorption of diclofenac from queous solution using activated carbon prepared from olive stones, International journal of hydrogen energy, 41(2016)10380-10390.

Lasheen, M.R., Ammar, N. S., Ibrahim, H.S., Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, Solid State Sciences, 14 (2012) 202-210.

Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A., Acosta-Rodriguez, I., Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob, Separation and purification technology , 45(2005) 41-49.

Li, W. C., Law, F. Y., Chan, Y. H. M., Biosorption studies on copper (II) and cadmium(II) using pretreated rice straw and rice husk, International Journal of Environmental Science and Pollution Research , 24 (2015) 8903-8915.

Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., Shao, W., Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, Colloid Surfaces A, 317 (2008) 512–521.

Liang, Y.,Chen, J. Q. , Mei, J.,. Chang,J. J., Wang, Q. Y. , Wan, G. S. , Yin, B. Y. , Characterization of Cu and Cd biosorption by Pseudomonas sp. strain DC-B3 isolated from metal mine soil, International Journal of Environmental Science and Technology, (2018). https://doi.org/10.1007/s13762-018-2011-5

Lin, J., Wang, L., Comparison between linear and non-linear forms of pseudo –first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, Frontiers of Environmental Science and Engineering in China, 3 (2009) 320-324.

Long, Y., Lei, D., Ni, J., Ren, Z., Chen, C., Xu, H., Packed bed column studies on lead(II) removal from industrial wastewater by modified Agaricus bisporus, Bioresource Technology, 152 (2014) 457-463.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density, Kluwer Academic Publishers , 2004

Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F., Shao, W., Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents , Hydrometallurgy , 95 (2009) 145–152.

Lugo-Lugo, V., Hernandez-Lopez, S., Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Bilyeu, B., A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for pb(II) adsorption under batch and continuous mode, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 1255-1264.

Maaloul, N., Oulego, P., Rendueles, M., Ghorbal, A., Diaz, M., Synthesis and characterization of eco-friendly cellulose beads for copper (II) removal from aqueous solutions, Environmental Science and Pollution Research, (2019), https://doi.org/10.1007/s11356-018-3812-2.

Marquardt, D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11 (1963) 431-441.

Martin Martinez, J.M., General information on physical adsorption of gases and vapors in coals. In: Physical adsorption of gases and vapors by coals, University of Alicante publications, pp 5-40.

Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F. Muñoz, J.A., Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics, Chemical Engineering Journal, 150 (2009) 289-301.

McBride, MB., Environmental chemistry of soils, Oxford University Press, Oxford, UK, 1994.

Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., State of the art for the biosorption process- a review, Applied Biochemistry and Biotechnology, 170 (2013) 1389-1416.

Mohammed, T.J., Ibrahim, R. I., Remediation of Cu(II) from well water of Iraq by using cortex of fruits and agricultural waste, Arabian Journal for Science and Engineering, 41(2016) 345–355.

Morales Futulan, C., Kan,CC., Dalida,M.L.,Pascua, C., Wan, WW., Fixed- bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite,Carbohydr, Polym, 83(2011) 697-704.

Moreira, V.R., Lebron, Y.A.R., Freire, S.J., Santos, L.V.S., Palladino, F., Jacob, R.S., Biosorption of copper ions from aqueous solution using *Chlorella pyrenoidosa*: optimisation, equilibrium, and kinetics studies, Microchemical Journal, 145 (2019) 119-129.

Morosanu, I., Teodosiu , C., Paduraru, C., Ibanescu , D., Tofan, L., Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass, New Biotechnology, 39 (2017) 110-124.

Moussout, H., Ahlafi,H., Aazza, M., Maghat, H., Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, Karbala International Journal of Modern Science, 4 (2018) 244-254.

Ning-chuan, F., Xue-yi, G., Enhanced Cu(Ċ) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide , Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20 (2010) s146-s152.

Ning-chuan, F., Xue-yi, G., Sha, L., Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 1286-1292.

Nurchi, G. Crisponi, Villaescusa, I., Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass. Coordination Chemistry Reviews, 254 (2010) 2181-2192.

O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F., Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review, Bioresource Technology, 99 (2008) 6709-6724.

Origin Lab tutorial, 2013

Ouakouak, A., « Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux », Thèse Doctorat, Univ.Mohamed Khider, Biskra, 2017.

Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M., The past, present, and future trends of biosorption, Biotechnology and Bioprocess Engineering , E15 (2010) 86–102.

Pathak, P.D., Mandavgane, S.A., Kulkarni, B.D., Fruit peel waste: characterization and its potential uses, Current Science, 113 (2017) 444-454.

Pavan, F.A., Lima, I, S., Lima, E.C., Airoldi, C., Gushikem, Y., Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials B, 137 (2006) 527–533.

Pérez Marín, A.B., Aguilar, M.I., Meseguer, V.F., Ortuno, J.F., Sáez, J., Lloréns, M., Biosorption of chromium (III) by orange (Citrus cinensis) waste: Batch and continuous studies, Chemical Engineering Journal, 155 (2009) 199–206.

Putra,W.P., Kamari, A., Mohd Yusoff, S.N., Ishak, C.F., Mohamed, A., Hashim, N., Isa , I.Md., Biosorption of Cu(II) , Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions using selected waste materials : Adsorption and characterisation studies, Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 24 (2014) 25-35.

Quirk, T.J., One-way analysis of variance (ANOVA), Excel 2016 in Applied Statistics for High School Students, (2018) PP169-185.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of copper (II) onto different adsorbents, Journal of Dispersion Science and Technology, 31 (2010) 918-930.

Ramos, R.L., Armenta, G.A., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79 (2004) 651–657.

Ramrakhiani, L., Ghosh, S., Majumdar, S., Surface Modification of Naturally Available Biomass for Enhancement of Heavy Metal Removal Efficiency, Upscaling Prospects, and Management Aspects of Spent Biosorbents: A Review, Applied Biochemistry and Biotechnology, 180 (2016) 41–78.

Ramrakhiani, L., Khowala, S., Effect of pretreatment on hexavalent chromium biosorption and multimetal biosorption efficiency of Termitomyces clypeatus biomass. International Journal of Integrative Sciences, Innovation and Technology, Section B – Applied and Technological Sciences, 1/1 (2012) 7–15.

Ringot, D., Lerzy, B., Chaplain, K., onhoure, J.P.B ., Auclaire , E., Larondelle. Y., In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products : comparison of isotherm models, Bioresource Technology, 98 (2007) 1812-1821.

Rodriguez-Estupinan, P., Giraldo, L., Moreno-Pirajan, J.C., Carbonaceous porous materials for the adsorption of heavy metals : chemical characterization of oxidized activated

carbons, In Green adsorbents for pollutant removal, Environmental Chemistry for a Sustainable World, Chapter 5, pp 163-191.

Romero-Cano, L.A., García-Rosero, H., Gonzalez-Gutiérrez, L.V., Baldenegro-Pérez, L.A., Carrasco-Marin, F., Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution, Journal of Cleaner and Production, 17 (2017) 959-6526.

Rouessac, F., Rouessac, A., Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modern, Edition Masson, 2016.

Rouquerol , F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, London. 1999.

Rouse□, R., Perez-Cacho, P. R., 2007. Flavours and fragrances, Chemistry, Bioprocessing and sustainability, (Ed.) Berger, XVI, pp. 648.

Schiewer, S., Patil, S. B., Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal : Equilibrium and kinetics, Bioresource Technology, 99 (2008) 1896–1903.

Seghairi, N., Mimeche, L., Debabeche, M., Hamzaoui, A., Elimination du cuivre present dans les eaux usees industrielles sur un filtre plante de TAMARIX, Courrier du Savoir, 15 (2013) 53-57.

Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H., Nazemi, A., Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for Zn(II) and Cu(II) sorption on kaolinite, , Arabian Journal of Geosciences, 8 (2015) 397–402.

Shroff, K.A. , Vaidya, V.K., Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of Mucorhiemalis, , Chemical Engineering Journal, 171 (2011) 1234–1245.

Simate, G.S., Ndlovu, S., The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 (2015) 635-643.

Singh Dhillon, G., Kaur, S., Brar, S.K., Perspective of apple processing wastes as low-cost substrates for bioproduction of high value products: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27 (2013) 789-805.

Srivastava, S., Agrawal, S.B., Mondal, M.K., A review on progress of heavy metal removal using adsorbents of microbial and plant origin, Environmental Science and Pollution Research, 22 (2015) 15386–15415.

Srivastava, V. C., Swamy , M.M., Indra , D. M., Prasad, B., Mishra, I.M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and

thermodynamics , Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 272 (2006) 89–104.

Sun, L-M., Meunier, F., Adsorption aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur, J2370, 2003.

Tassist, A., Lounici, H., Abdi, N., Mameri, N., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass(*Streptomyces rimosus*), Journal of Hazardous Materials, 183 (2010) 35–43.

Tassist, A., Valorisation d'une biomasse mycelienne dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, (2003).

Thi Tran, H., Vu, N.D., Masatsukawa, M., Okajima, M., Kaneko, T., Ohki, K., Yoshikawa, S., Heavy metl biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice paddies in Vitnam, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4 (2016) 2529-2535.

Tseng, R.L., Wu, F.C., Juang, R.S., Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, Carbon, 41 (2003) 487–495.

Tsezos, M., Biosorption: A mechanistic approach, Geobiotechnology , 141 (2013) 173-209.

Vasanth, K.K., Sivanesan, S., Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon .Journal of Hazardous Materials, B123 (2005) 288-292.

Vijayaraghavan , K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M., Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii : application of two-parameter and three parameter isotherm models, Journal of Hazardous Materials, B133 (2006) 304-308.

Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M., Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass, Process. Biochemistry, 41 (2006) 853–859.

Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S., Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances, 26 (2008) 266–291.

Wahab, M. A., Jellali, S., Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling, Bioresource Technology, 101 (2010) 5070–5075.

Wang, J., Chen, C., Biosorbents for heavy metals removal and their future, Biotechnology Advances, 27 (2009) 195–226.

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

Worch, E., Adsorption technology in water treatment. Edition Hubert and Co. GmbH and Co.KG, Gottingen, Germany, (2012).

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., Adsorption of dyes and humic acid from water using chitosan encapsulated activated carbon, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77 (2002) 1269–1279.

Wu, F-C., Tseng, R-L., Juang , R-S., Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. Chemical Engineering Journal 150 (2009) 366–373

www.atctoxicologie.fr Dernière date de consultation 10 /11/2018

Xing, C., Lipu, Y., Hongyu, Z., Junyou, L., Xiaohui, L., Xianbin, A., Kai, H., Efficient removal of lead from washing effluent of lead- contaminated soil with garlic peel, Chemical Research in Chinese Universities ,(2018) doi: 10.1007/s40242-018-8019-Z.

Yaro. A.S., Al-Hassani. M.H., Rasheed. H. A.K., Copper biosorption using local Iraqi natural agents, Desalination and water treatment, 54 (2015) 533-539.

Yildiz, S., Çekim, M., Dere, T., Biosorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from Synthetic Waters, Applied Biochemistry and Biotechnology , 183 (2017) 332–347.

Zubair, A., Nawaz Bhatti, H., Kinetic and equilibrium modeling for Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by citrus reticulata waste biomass, Water Air Soil Pollut, 191 (2008) 305–318.

ANNEXES

Annexe A1 : Fiche résumée toxico chimique

Association Toxicologie-Chimie (ATC, Paris)

Rédacteurs : A. Picot, J. Ducret [1]
Contact : atctoxicologie@free.fr
Site Web : http://www.atctoxicologie.free.fr

N° CAS : 7758-99-8
N° CE (EINECS) : 231-847-6
Formule brute : $CuSO_4$, 5 H_2O
Masse Molaire : 249,6 g/mol^{-1}
Origines :
- Minerai naturel : Chalcanthite (mines de Chuquicamata, nord du Chili),
- Attaque du Cuivre élémentaire (Cu^0) par H_2SO_4

Usages :
- Métallurgie du Cuivre
- Produit phytosanitaire : Fongicide (agriculture conventionnelle ou biologique, sous forme de bouillie bordelaise)
- Multiples applications industrielles,
- Mordant pour textiles,
- Pigment…

RISQUES SPECIFIQUES



R22, R36/38, R50/5 [2] // ATTENTION - H302, H315, H319, H410 [3]
Nocif en cas d'ingestion - Provoque une irritation cutanée et une sévère irritation oculaire - Très toxique pour les organismes aquatiques - Entraîne des effets néfastes à long terme.

VOIES DE PENETRATION

Absorption rapide par la voie orale (55 à 75 %)
Absorption sous forme d'aérosols, par inhalation.
Absorption cutanée négligeable.
Passage placentaire.

METABOLISATION

Après absorption orale au niveau du tractus gastro-intestinal (estomac, duodénum…), le Cation cuivrique (Cu^{2+}) est transporté dans le sang principalement par la Céruloplasmine (95 % chez l'Homme) et secondairement par l'Albumine et l'Histidine. Concentration dans le foie surtout sous forme de Métallothionéine et, secondairement, dans les lysosomes.
Excrétion majoritaire par la bile, dans les fèces et secondairement par les reins dans les urines.

MECANISME D'ACTION

Le Cation divalent (Cu^{2+}) est un oligoélément essentiel que l'on trouve en particulier sous forme de métalloenzymes (Cytochrome-Oxydase, Tyrosinase, Céruloplasmine, Lysyl-oxydase…)
Le Cation Cu^{2+} interfère avec les fonctions thiolates des Protéines, en formant des ponts disulfure :

$$2Pr\text{-}S^{-} + Cu^{2+} \longrightarrow Pr\text{-}S\text{-}S\text{-}Pr + Cu^{+}$$

Catalyseur de réactions de peroxydation de molécules biologiques (Lipides insaturés, Protéines…). Dans les Protéines, l'interaction de la fonction thiolate ($Pr\text{-}S^{-}$) avec Cu^{2+}, forme un complexe insoluble (Pr-S-Cu-S-Pr), entraînant l'inhibition de leur activité, comme dans le cas de la Glucose-6-phosphate-déshydrogènase et de la Glutathion réductase.
Le Cuivre Cu^{2+} accélère l'hémolyse des globules rouges. Il est un cytotoxique pour l'Homme, pour les animaux et les végétaux.

TOXICITE

Toxicité animale

Toxicité aigüe :
- Émétique puissant (vomissements)
- Sensibilité très variable : les plus sensibles, les Moutons : 15 mg/kg^{-1}, les plus résistants les Rats :
  - DL50 (Mouton, voie orale) : 15 mg/kg^{-1}
  - DL50 (Rat, voie orale) : 300 mg/kg^{-1}
  - DL50 (Rat, sous-cutanée) : 43 mg/kg^{-1}
- Irritant :
  - oculaire,
  - des muqueuses respiratoires (spasmes, OAP…)

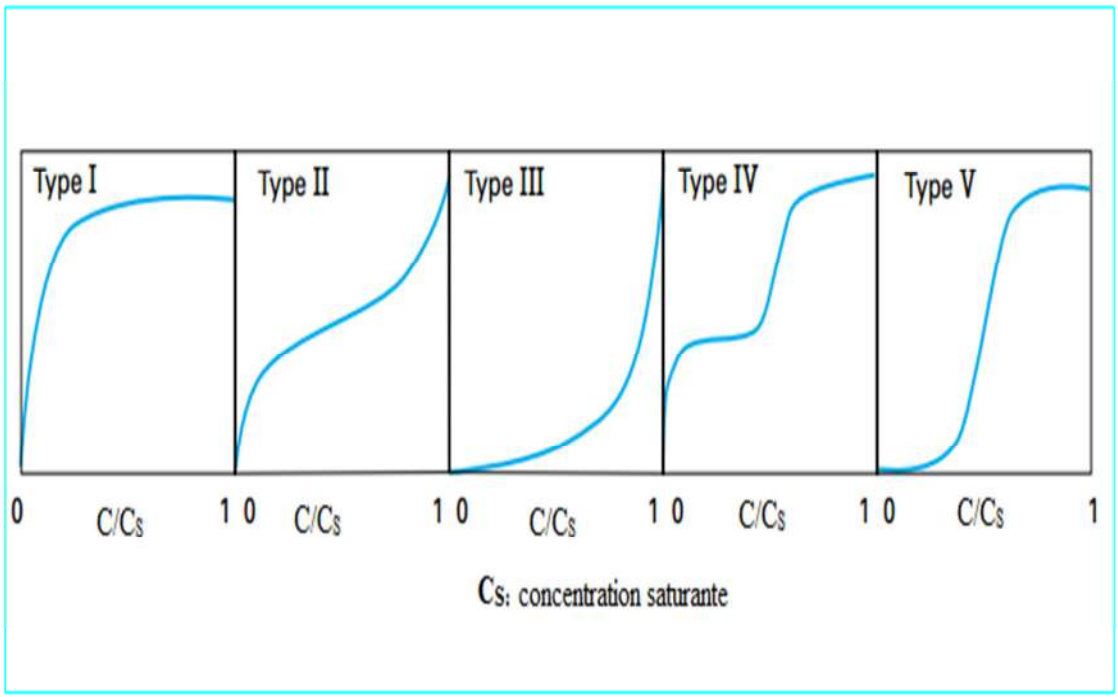
Toxicité à long terme :
Par voie orale chez le Rat (100 mg maximum/20 jours) : Atteinte centrolobulaire hépatique et nécrose tubulaire rénale. Hémolyse…

Toxicité chez l'Homme

Toxicité aigüe :
- Irritations cutanée, oculaire, gastro-intestinale.
- L'ingestion d'Eau, contenant une concentration de Cuivre supérieure à 2 $mg \cdot l^{-1}$, entraîne des troubles gastro-intestinaux : Goût métallique, douleurs épigastriques, diarrhées…

Apparition d'anémie et d'ictère.
Toxicité à long terme :
Possibilité d'intoxication à long terme, à de faibles doses, par voie orale.
Les personnes déficientes en Glucose-6-phosphate-déshydrogénase, ou atteintes par la maladie de Wilson, sont particulièrement sensibles à la toxicité du cation Cu^{2+}.
Méthémoglobinémie, stéatose, cirrhose, néphrite, convulsions.
Possibilité d'anémie hémolytique…
Absence de preuves de génotoxicité et de reprotoxicité.

Annexe A2 : Différents types d'isothermes **(**Brunauer et al., 1940)



Les isothermes de type I : Adsorption favorable sur des solides microporeux. La quantité adsorbée est importante même pour de faibles concentrations de polluant (Brunauer et al., 1940).

Les isothermes de type II et III : Sont observées pour les adsorbants non poreux avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire (Chitour, 1981).

Les isothermes de type IV : Lorsque les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées, on observe les isothermes de type IV (Sun, 2003).

Les isothermes de type V : C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant des diamètres de pore de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV (Brunauer et al., 1940).

Annexe A3

Tableau A3-1: Polyphénols présents dans le jus de citrange (Del Bosco et Al., 2017)

Flavanones–flavones–hydroxycinnamic acids (mg/L)	**Citrange**
Flavanones	283.89
Eriocitrin	5.87 (0.32)
Narirutin	11.06 (0.14)
Naringenin 7-*O*-glucoside	1.03 (0.13)
Naringin	176.33 (0.25)
Hesperidin	0.59 (0.02)
Neohesperidin	89.00 (0.55)
Didymin	0.01 (0.00)
Flavones	61.65
Vicenin-2	39.38 (0.03)
Diosmetin 6,8-di-*C*-glucoside	19.93 (0.60)
Diosmin	2.34 (0.49)
Total flavonoids	345.54
Hydroxycinnamic acids	26.00
Caffeic acid	2.48 (0.02)
Coumaric acid	3.62 (0.06)
Ferulic acid	18.03 (0.13)
Sinapic acid	1.87 (0.11)

Les valeurs représentent les moyennes de trois déterminations, l'écart type (± SD) est indiqué entre parenthèses

Tableau A3-2 : Composition chimique d'huile essentielle d'écorce de citrange trouvé par la méthode Chromatographique en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS) (Del Bosco et Al., 2017).

classe / composé	Citrange	
	Moy	E T
Monoterpene hydrocarbons	95.61	
α-Thujene[d]	0.05	0.00
α-Pinene[d]	0.55	0.00
Camphene[d]	0.01	0.00
Sabinene[d]	0.36	0.01
β-Pinene[d]	1.51	0.03
β-Myrcene[d]	1.63	0.00
α-Terpinene[d]	0.04	0.00
Limonene[d]	89.82	0.08
trans-β-Ocimene	0.27	0.00
γ-Terpinene[d]	1.25	0.04
Terpinolene[d]	0.12	0.00
Oxygenated monoterpenes	3.26	
trans-Linalool oxide	0.08	0.01
Linalool[d]	1.66	0.07
cis-Thujone[d]		
trans-Thujone[d]		
trans-p-Mentha-2,8-dien-1-ol		
cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol		
Camphor[d]	0.01	0.00
Citronellal[d]	0.01	0.00
Terpinen-4-ol[d]	0.10	0.00
Terpineol[d]	0.32	0.02
cis-Dihydro Carvone		
trans-Carveol		
Nerol[d]	0.06	0.01
Neral[d]	0.10	0.01
Carvone	0.03	0.00
Geraniol[d]	0.42	0.01
Geranial[d]	0.12	0.01
Perillaldehyde[d]	0.05	0.00
Limonen-10-ol	0.01	0.00
p-Menth-1-en-9-ol		
Perilla alcohol	0.02	0.00
Myrtenyl acetate		
Citronellyl acetate	0.01	0.00
Neryl acetate	0.07	0.00
Geranyl acetate	0.19	0.00
Sesquiterpenes	0.32	
δ-Elemene	0.02	0.00
β-Elemene		
α-*cis*-Bergamotene	0.01	0.00
β-Caryophyllene[d]	0.04	0.00
α-*trans*-Bergamotene	0.03	0.00
β-Santalene	0.01	0.00
Germacrene D	0.04	0.00
Germacrene B		
Nerolidol *E*[d]	0.11	0.00
Notkatone	0.06	0.02
Others	0.76	
Hexanal[d]		
2-*trans*-Hexenal[d]	0.01	0.00
n-Hexanol[d]		
3-Octanone[d]		
Octanal[d]	0.42	0.02
Hexyl acetate	0.03	0.02
Octanol[d]	0.04	0.00
Nonanal[d]	0.02	0.00
Methyl octanoate		
Ethyl octanoate		
Estragole[d]	0.02	0.01
Decanal[d]	0.11	0.00
Octyl acetate	0.04	0.00
2-*trans*-Decenal[d]	0.02	0.00
2-*trans*-Decenol	0.01	0.00
trans-Anethol[d]		
2*E*,4*E*-Decadienal	0.01	0.00
Dodecanal[d]		
Decyl acetate	0.01	0.00