

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté Des Sciences De l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par :

LACHEBI Samia

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

Filière : Sciences et Génie Des Matériaux

Option : Chimie de la Matière et Environnement

TITRE

**Elimination des métaux lourds par
biosorption sur les péricarpes de glands de
chêne vert (Quercus-Ilex)**

Devant le jury composé de :

Mr KADDOUR	Omar	Professeur	UMBB	Président
Mr NASRALLAH	Noureddine	Professeur	USTHB	Examineur
Mme LEMLIKCHI	Wahiba	MC/A	U-Alger	Examinatrice
Mr BENOTMANE	Benomar	MC/A	UMBB	Examineur
Mr MOUSSAOUI	Yacine	MC/A	UKM-Ouargla	Examineur
Mr HACHEMI	Messaoud	Professeur	UMBB	Directeur de thèse

Année Universitaire 2016/2017

Je dédie ce travail

*A ma défunte, ma très chère Gand mère et mon défunt grand père
Aux deux être les plus chères, mon père et ma mère, pour leurs amours
et leurs sacrifices ; en témoignage de ma grande estime et mon amour
pour eux.*

*A mon mari qui a porté avec moi le poids des difficultés avec tout ce
qu'il pouvait, tout en pensant à moi.*

A mes enfants « Rahil, Mohamed Réda, et Yahia Mahdi »

À mes frères : Ahmed, Djalel, et Yacine.

Et à mes sœurs : Nawel, Zohra, et Amina.

Remerciement

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse Mr HACHEMI Messaoud, Professeur et doyen de la faculté des sciences de l'ingénieur à l'université de Boumerdes, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, en acceptant de m'encadrer, pour sa patience, et sa disponibilité.

Je remercie infiniment Mr TRACHI Mahmoud, maître de conférence/B, université de Boumerdes, pour son soutien particulier, et surtout d'avoir été à côté de moi aux moments délicats, pour ses encouragements m'ont beaucoup aidé à surmonter toutes les difficultés.

Merci à monsieur KADDOUR, professeur à l'Université de Boumerdes(UMBB) d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie vivement monsieur NASRALLAH, professeur à l'Université des sciences et technologie Houari Boumediene (USTHAB) de s'être intéressé à ce travail et pour sa participation au jury.

Je remercie également monsieur BENOUMANE, maître de conférences à l'Université de Boumerdes(UMBB) d'avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à madame LEMLIKCHI, maître de conférences à l'université d'Alger, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer à ce jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements également à monsieur MOUSSAOUI, maître de conférences à l'université d'Ouargla (UKMO) pour avoir accepté de juger ce travail.

Merci à monsieur BENAÏMOUM, chef de département technologie alimentaire à l'université de Boumerdes, pour ses aides personnelles. Qu'il trouve ici l'expression de mes meilleures considérations.

Merci à M^{me} AISSAT Fetta, maître de conférence/FSI à l'université de Boumerdes pour ses encouragements.

Mes remerciements sont adressées aux laborantins et laborantines de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université de Boumerdes surtout ; Djidji, Nabila, Hamida, Farida, Samia, Fatma, Hanane, Hayet, Mlika....

Merci à ma chère sœur Nawel et mon mari Rabah qui ont été toujours derrière ma réussite.

Je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

la présente étude a pour objectif d'étudier la possibilité d'utilisation de déchets naturels comme les péricarpes des glands de chêne issus de l'activité agricole pour le traitement des eaux usées, chargées en polluants métalliques tels que le zinc (II) et le cuivre (II). Le péricarpe de glands de chêne (*Quercus-ilex*) a été utilisé sous sa forme naturelle, brute ou native, sans aucune activation ni carbonisation pour étudier son activité adsorptive dans le traitement d'une solution binaire du zinc et du cuivre.

Une caractérisation de notre adsorbant s'est avérée primordiale. Ainsi toute une gamme d'analyses physico-chimiques a été effectuée dont : la fluorescence X, infra rouge à transformée de Fourier, microscope électronique à balayage, détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller, et l'analyse thermique gravimétrique.

L'adsorption du mélange d'ions Zn (II) et Cu (II) est étudiée en batch système. L'effet du pH de la solution, de la dose de biosorbant, de la concentration initiale du mélange, du temps de contact, et de la température, sur le phénomène d'adsorption a été étudié.

La cinétique d'adsorption a été vérifiée en testant plusieurs modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme de biosorption. Il a été déterminé que le système de biosorption suit incontestablement une loi cinétique d'ordre 2 en tenant compte de la valeur du coefficient de corrélation R qui était supérieur à 0.99.

Les formes linéaires des isothermes de Freundlich, Langmuir, et Temkin ont été appliquées aux données de biosorption, et il a été conclu que le modèle de Freundlich a donné une meilleure adéquation aux résultats expérimentaux selon les analyses statistiques.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés tels que : ΔH , ΔS , et ΔG . Le processus d'adsorption est avéré être endothermique et spontané.

Finalement, il s'est avéré que les péricarpes de glands de chêne vert (*Quercus-ilex*) pourraient être utilisés comme un alternatif biosorbant à faible coût pour l'enlèvement des ions du zinc (II) et du cuivre (II) à partir des solutions aqueuses, lorsque les conditions appropriées sont effectuées.

Mots clés : biosorption, cinétique, glands de chêne, isothermes, métaux lourds.

Abstract

The present study aims to investigate the possibility of using natural waste such as pericarps oak acorns from agricultural activity for the treatment of wastewater laded metal pollutants such as zinc (II) and copper (II).

The pericarps oak acorn (*Quercus ilex*) was used in its natural form, without any activation or carbonization to study its adsorptive activity in the treatment of a binary solution of zinc and copper.

A characterization of our adsorbent proved paramount, thus a range of physico-chemical analysis was carried out which: X-ray fluorescence, infra-red Fourier Transform, scanning electron microscope, determining the specific surface area by the Brunauer, Emmett and Teller, and thermal gravimetric analysis.

The biosorption of Zn (II) and Cu (II) ions in a binary solution onto pericarps Oak acorns from an aqueous solution was studied in a batch system. The effect of pH of the solution, of the biosorbent dose, of the initial concentration of the mixture, the contact time, and temperature on the adsorption was studied.

The adsorption kinetics was verified by testing several kinetic models were used to determine the biosorption mechanism. It was determined that the biosorption system obeyed the pseudo-second-order kinetic model by taking into account the correlation coefficient value ($R \approx 1$).

The linear forms of the Freundlich, Langmuir and Temkin isotherms were applied to the biosorption data, and it was concluded that the model of Freundlich gives a better fit to the experimental results according to statistical analyzes.

Thermodynamic parameters such as ΔH° , ΔS° and ΔG° were calculated. The adsorption process was found to be endothermic and spontaneous.

Finally, it has been found that, pericarps Oak acorns (*Quercus ilex*) could be used as an alternative and low-cost biosorbent for removal zinc (II) and copper (II) ions from aqueous solutions, when suitable conditions are performed.

Keywords: biosorption, heavy metals, isotherm, kinetic, oak acorns.

المخلص

تهدف هذه الدراسة إلى إمكانية استعمال المواد الطبيعية (قشور البلوط) الناتجة عن النشاط الفلاحي من أجل معالجة المياه المستعملة من الملوثات المعدنية: الزنك والنحاس. هذه المادة أستهملت في حالتها الطبيعية الخام بدون تنشيط أو تفحيم من اجل دراسة قدرتها الإمتصاصية في معالجة محلول مائي ثنائي المعدن. تحديد خصائص مادتنا الماصة كان دقيقا، كذلك أجريت مجموعة من التحاليل الفيزيوكيميائية مثل: الأشعة السينية X.

الأشعة تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني الماسح، ... إلخ إمتصاص المزيج درس في نظام دفعة تحت تأثير: درجة الحموضة كمية المادة الماصة، تركيز المزيج، مدة التفاعل ودرجة الحرارة. عدة نماذج حركية إستهملت من أجل تحديد آلية الإمتصاص، وقد أثبت أن نظام الإمتصاص يتبع قانون الحركية درجة 2 وفقا لمعامل الإرتباط. النماذج الخطية الإيزوتارم فراندليش ، لانجمير و تامكين طبقت على معطيات الإمتصاص وأثبت أن إيزوتارم فراندليش هو الأنسب. بعد حساب المؤشرات الترمو ديناميكية تأكد أن تفاعل الإمتصاص ماص للحرارة وعفوي. وفي الأخير يمكننا القول أن قشور البلوط يمكن أن تستعمل كمادة ماصة بديلة منخفضة التكلفة لإزالة أيونات الزنك والنحاس من المحاليل المائية عند توفر الشروط الملائمة.

الكلمات الدالة: إمتصاص طبيعي، معادن ثقيلة، حركية، إيزوتارم، البلوط.

Lexique

OMS : Organisation Mondiale de Santé.

EPA : Agence de Protection de l'Environnement (Environmental Protection Agency)

AFNOR : Association Française de Normalisation

PGC : Péricarpes de Glands de Chêne.

CA : Charbon Actif

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique.

IR-TF : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscope Electronique à Balayage

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

ATG/ATD : Analyse Thermique Gravimétrique/Analyse Thermique Différentielle

q_{max} : quantité maximale adsorbée en (mg/g)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

C₀ : concentration initiale de polluant dans la solution en (mg/l)

C_e : concentration à l'équilibre de polluant dans la solution en (mg/l)

V : volume de la solution (l).

ΔH° : variation d'enthalpie libre standard

ΔS° : variation d'entropie standard

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard

E_a : énergie d'activation de l'adsorption.

K : constante d'équilibre d'adsorption

K_d : constante de dissociation de l'équilibre d'adsorption

K_F : constante relative à la capacité d'adsorption

R_L : constante d'équilibre de Langmuir

θ : taux de recouvrement

R : constante des gaz parfait 8.314j/mol.k

T : température absolue en (°K)

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption

K₀ : constante de Temkin

Cu (II) : cuivre divalent

Zn (II) : zinc divalent

HBRID : fonction d'erreur partielle hybride

MPSD : écart type du pourcentage de Marquard

Ln : logarithme népérien

Log : logarithme décimal

m: masse

H : humidité

g : gramme

cm : centimètre

ms : matière sèche

mh : matière humide.

Liste des figures

Partie I

Figure I.1	Spéciation du zinc en fonction de pH du milieu	6
Figure I.2	Spéciation du cuivre en fonction de pH du milieu	8
Figure I.3	Schéma du gland de chêne vert	17
Figure I.4	Structure de la cellulose	18
Figure I.5	Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose	19
Figure I.6	Structure d'un homogalacturonane (a), et d'un rhamnogalacturonane (b) : chaîne principale d'acide α -D-galacturonique avec insertion d' α -L-rhamnose	20
Figure I.7	Structure des monolignols	21
Figure I.8	Exemple de structure de tanins catéchiques (a) et de gallotanins (b)	22

Partie II

Figure II.1	Mécanisme de la biosorption	34
Figure II.2	Classification des isothermes d'adsorption	35

Partie III

Figure III.1	Différentes parties de la graine du gland (originale)	48
Figure III.2	Préparation des PGC pour l'obtention de l'adsorbant	50

Partie IV

Figure IV.1	Spectre IR-TF des PGC	65
Figure IV.2	Micrographie des PGC à différents agrandissements	67
Figure IV.3	Thermo gramme obtenu par pyrolyse de PGC	68
Figure IV.4	Influence de diamètre des particules sur la capacité de biosorption	70
Figure IV.5	Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des PGC	71

Figure IV.6	Effet du pH sur la capacité d'adsorption de la solution complexe sur les PGC	72
Figure IV.7	Effet de la dose de PGC sur la capacité d'adsorption de la solution complexe	73
Figure IV.8	Effet de la concentration initiale de la solution complexe sur la capacité d'adsorption des PGC	74
Figure IV.9	Effet de la température sur la capacité d'adsorption des PGC	76
Figure IV.10	Evolution de la capacité de biosorption en fonction de la température	77
Figure IV.11	Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures	79
Figure IV.12	Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures	81
Figure IV.13	Modèle cinétique d'Elovich relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures	83
Figure IV.14	Modèle cinétique de diffusion relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures	85
Figure IV.15	Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle pseudo-premier ordre à différentes températures	87
Figure IV.16	Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle pseudo-second ordre à différentes températures	88
Figure IV.17	Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle d'Elovich à différentes températures	89
Figure IV.18	Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle de diffusion à différentes températures	90
Figure IV.19	Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par PGC avec celles obtenues par le modèle pseudo-premier ordre	92
Figure IV.20	Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par PGC avec celles obtenues par le modèle pseudo-second ordre	93
Figure IV.21	Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par PGC avec celles obtenues par le modèle d'Elovich	94

Figure IV.22	Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par PGC avec celles obtenues par le modèle de diffusion	95
Figure IV.23	Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution complexe par les PGC à 20°C	96
Figure IV.24	Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution complexe par les PGC et celui de Langmuir	97
Figure IV.25	Isotherme d'adsorption de Langmuir par les PGC à t=20°C	98
Figure IV.26	Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution complexe par les PGC et celui de Freundlich	99
Figure IV.27	Isotherme d'adsorption de Freundlich par les PGC à t=20°C	100
Figure IV.28	Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution complexe par les PGC et celui de Temkin	102
Figure IV.29	Isotherme d'adsorption de Temkin par les PGC à t=20°C	102
Figure IV.30	Corrélation entre les données expérimentales des PGC et celles calculées par le modèle de Langmuir à 20°C	104
Figure IV.31	Corrélation entre les données expérimentales des PGC et celles calculées par le modèle de Freundlich à 20°C	104
Figure IV.32	Corrélation entre les données expérimentales des PGC et celles calculées par le modèle de Temkin à 20°C	105
Figure IV.33	Détermination des grandeurs thermodynamiques	106
Figure IV.34	Détermination de l'énergie d'activation	109

Liste des tableaux

Partie I

Tableaux I.1	Capacité de rétention du cuivre ou du zinc de quelques biosorbants	24
---------------------	--	----

Partie III

Tableau III.1	Systématique de l'échantillon	49
----------------------	-------------------------------	----

Partie IV

Tableau IV.1	Propriétés physico-chimiques des PGC	62
Tableau IV.2	Composition élémentaire des PGC analysée par fluorescence X	64
Tableau IV.3	Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- premier ordre	80
Tableau IV.4	Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- second ordre	82
Tableau IV.5	Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich	84
Tableau IV.6	Paramètres cinétiques du modèle de diffusion	86
Tableau IV.7	Paramètres de l'isotherme de Langmuir obtenus par l'adsorption d'une solution complexe par les PGC à 20°C	98
Tableau IV.8	Paramètres de l'isotherme de Freundlich obtenus par l'adsorption de la solution complexe par les PGC à 20°C	101
Tableau IV.9	Paramètres de l'isotherme de Temkin obtenus par l'adsorption de la solution complexe par les PGC à 20°C	103
Tableau IV.10	Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de la solution complexe par les PGC	107

Sommaire

Dédicace	I
Remerciement	II
Résumé	IV
Lexique	VII
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XII
Sommaire	XIII
Introduction générale	1
Partie I : Etude bibliographique des aspects liés aux traitements des effluents chargés de métaux lourds	
I.1 Introduction	4
I.2 Définition des métaux lourds	4
I.2.1 Le zinc	5
I.2.1.1 Source du zinc	6
I.2.1.2 Impact du zinc	6
I.2.2 Le cuivre	7
I.2.2.1 Sources de cuivre	8
I.2.2.2 Impact de cuivre	8
I.3. Techniques de traitement des métaux lourds	9
I.4 Les biosorbants	15
I.4.1 Introduction	15
I.4.2 Généralités sur le chêne vert et son fruit	16
I.4.3 Composition chimiques	18
I.4.3.1 Les polysaccharides	18
I.4.3.1.1 La cellulose	18
I.4.3.1.2 Les hémicelluloses	19
I.4.3.1.3 Les pectines	19
I.4.3.2 La lignine	20
I.4.3.3 Les composés extractibles	22
I.4.3.3.1 Les tanins	22
I.4.3.3.2 Autres composés organiques	23

I.4.3.3.3	Les composés inorganiques	23
I.4.4	La performance des matériaux de déchets agricoles comme biosorbants pour l'élimination des métaux lourds	23
I.4.4.1	Élimination de cuivre	25
I.4.4.2	Élimination de zinc	27
I.5	Facteurs de la biosorption	28
I.5.1	Les biosorbants	28
I.5.2	Les adsorbats	29
I.6	Les paramètres influençant la biosorption	29
I.6.1	Les paramètres intrinsèques	29
I.6.2	Les paramètres extrinsèques	30
Partie II : Etude de la théorie d'adsorption –cas de l'adsorption de métaux lourds		
II.1	Introduction	33
II.2	Type d'adsorption	33
II.2.1	Adsorption physique	33
II.2.2	Adsorption chimique	33
II.3	Mécanisme de la biosorption	34
II.4	Isothermes d'adsorption	35
II.4.1	Classification des isothermes d'adsorption	35
II.4.2	Modèles d'isothermes	36
II.4.2.1	Isotherme de LANGMUIR	36
II.4.2.2	Isotherme de FREUNDLICH	38
II.4.2.3	Isotherme de TEMKIN	39
II.4.2.4	Autres modèles mathématiques	39
II.4.2.5	Isothermes d'adsorption de mélanges	40
II.5	La cinétique d'adsorption	41
II.5.1	Modèle pseudo-premier-ordre (modèle Lagergren)	42
II.5.2	Modèle pseudo-second-ordre	42
II.5.3	Modèle de diffusion	43
II.5.4	Modèle d'Elovich	44
II.6	Etude thermodynamique	45

Partie III : Méthodologie d'étude des caractéristiques relatives à l'adsorption d'ions de zinc et de cuivre par les péricarpes de glands de chêne vert

III.1	Présentation des péricarpes de glands de chêne vert	48
III.2	Préparation des PGC	49
III.3	Caractérisation de l'adsorbant	51
III.3.1	Analyse physico-chimique	51
III.3.1.1	La granulométrie	51
III.3.1.2	La masse volumique apparente	51
III.3.1.3	L'humidité	52
III.3.1.4	Le taux de cendres	52
III.3.1.5	Le pH	53
III.3.1.6	Dosage des fibres	53
III.3.1.6.1	Dosage des extractibles	53
III.3.1.6.2	Dosage des hémicelluloses	54
III.3.1.6.3	Dosage des lignines	54
III.3.1.6.4	Dosage de la cellulose	55
III.3.2	Analyse structurale	55
III.3.2.1	Analyse par fluorescence X	55
III.3.2.2	Analyse par infrarouge (FTIR)	55
III.3.2.3	Analyse par BET	56
III.3.2.4	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	56
III.3.2.5	Analyse thermique (ATG/DSC)	56
III.4	Etude de l'adsorption en système batch	57
III.4.1	Préparation de la solution d'adsorbat	57
III.4.2	Étude paramétrique	57
III.4.3	Modélisation à l'équilibre	58
III.4.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption	59
III.4.5	Etude thermodynamique	59
III.4.5.1	Energie d'activation	59
III.5	Méthodes de traitement des résultats d'adsorption	60
III.5.1	Calcul d'erreurs	60
III.5.1.1	La fonction d'erreur partielle hybride (HYBRIDE)	60
III.5.1.2	Ecart type du pourcentage du marquant (MPSD)	60

Partie IV: Résultats et Discussion

IV.1	Résultats de caractérisation des péricarpes de glands de chêne vert	62
IV.1.1	Résultats de caractérisation physico-chimique	62
IV.1.2	Résultats de caractérisation structurale et spectrale	64
IV.2	Résultats de l'étude de la biosorption en système batch sur les PGC	69
IV.2.1	Étude paramétrique	69
IV.2.1.1	Effet de la granulométrie d'adsorbant- choix de la taille optimale	69
IV.2.1.2	Effet du temps	71
IV.2.1.3	Effet du pH	71
IV.2.1.4	Effet de la dose de biosorbant	73
IV.2.1.5	Effet de la concentration initiale	74
IV.2.1.6	Effet de la température	75
IV.2.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption	78
IV.2.3	Les isothermes d'adsorption- modélisation à l'équilibre	96
IV.2.4	Etude thermodynamique	105
IV.2.4.1	Energie d'activation	108
	Conclusion générale	112
	Références bibliographiques	115

Introduction générale

La libération excessive des métaux lourds dans l'environnement en raison de l'industrialisation et de l'urbanisation pose un grand problème dans le monde entier. À la différence des polluants organiques, dont la plupart est sensible à la dégradation biologique, les métaux lourds ne se dégradent pas dans les produits finaux inoffensifs. La présence de ces derniers a un impact dangereux pour l'écosystème, y compris l'être humain, les animaux et la santé des plantes. L'exposition aux métaux lourds peut causer des dommages à de nombreuses parties du corps humain, même à des concentrations très faibles. Par conséquent, son élimination à partir de solutions aqueuses est d'une importance extrême. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) et l'agence de protection environnementale (EPA) ont réglementé le niveau de décharge maximal acceptable dans l'environnement et contrôlant ainsi le niveau de pollution de l'eau. Selon l'agence de protection environnementale (EPA), et l'organisation mondiale de la santé (OMS), les concentrations acceptables maximales recommandées pour le zinc, le cuivre, le chrome et le nickel dans l'eau potable est de (3,00, 2,00, 0,05 et 0,02 mg / L), respectivement.

De nombreuses technologies ont été développées pour la décontamination des métaux lourds. Les procédés traditionnels de traitement comprennent la précipitation, échange d'ions, filtration membranaire, oxydation / réduction, la sédimentation, et des techniques électrochimiques. Cependant, ces méthodes nécessitent davantage de recherche et de développement en raison de leur coût de fonctionnement élevé, de leur faible efficacité d'élimination à faible concentration, et de la production de boues toxiques qui nécessitent un traitement supplémentaire. Tous ces aspects ont motivé les chercheurs à trouver des méthodes économiques alternatives pour le traitement des eaux usées.

Au cours de ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'élimination des métaux lourds des eaux contaminées notamment par l'emploi de méthodes sûres et économiques. En raison de leur faible coût les déchets ou les sous-produits agricoles tels que la bagasse de la canne à sucre, l'enveloppe de riz, la sciure de bois, la coquille de noix de coco, la coquille de palmier à huile,etc., ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination des polluants y compris les ions de métaux lourds. Ceux-ci étant abondants dans la nature ou issues des différentes

industries, possèdent l'intérêt d'être moins coûteux et nécessitant généralement peu de traitement.

Le choix des cations métalliques retenus dans ce travail s'est orienté vers deux éléments :

- Le zinc présentant les caractéristiques physiques d'oligoéléments qui sont essentiels pour la santé humaine. Il est important pour les fonctions physiologiques des tissus vivants et régule de nombreux processus biochimiques. Cependant, trop de zinc peut causer des problèmes de santé éminents, tels que des crampes d'estomac, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et une anémie.

- Le cuivre fait un travail essentiel dans le métabolisme des animaux. Mais l'ingestion excessive de cuivre provoque de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions ou même la mort.

Egalement ces deux éléments constituent un modèle souvent décrit dans la littérature pour caractériser les propriétés des biosorbants.

L'objectif de notre étude vise à donner aux industries algériennes un outil de dépollution des eaux usées polluées par les métaux lourds par un procédé économique et efficace (biosorption) en utilisant des déchets agricoles (péricarpes de glands de chêne vert) et réduire ainsi le caractère polluant de ce sous-produit.

L'étude expérimentale est constituée de deux parties :

- La première concerne la caractérisation physicochimique, structurale et spectrale des péricarpes de glands de chêne vert pour mettre en évidence son caractère adsorbant.
- La deuxième partie est consacrée à l'utilisation des péricarpes de glands de chêne verts à l'état natif ou naturel pour le traitement d'une solution complexe constituée de deux métaux lourds, qui sont le zinc (II) et le cuivre (II), sous différentes conditions expérimentales, telles que : le pH, la température, la dose de biosorbant, le temps de biosorption, et la concentration initiale des ions métalliques.

Partie I

Etude bibliographique des aspects
liés aux traitements des effluents
chargés de métaux lourds

I.1 Introduction

La récupération et la recirculation des métaux sont importantes pour le contrôle de la pollution de l'environnement, la protection des ressources de l'eau et pour la protection de la santé de la population. De graves problèmes environnementaux ont été constatés à la suite de la politique industrielle basée sur une haute productivité dans la période antérieure, et qui n'a pas tenu compte de l'impact sur l'environnement et sur la santé humaine. Les plus graves problèmes sont liés à la qualité de l'eau, à la gestion des déchets et la pollution de l'air et du sol.

Au présent, la surveillance de la qualité de l'eau impose des exigences de plus en plus difficiles à satisfaire parce que l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en économie a engendré l'augmentation du volume d'eau usée restituée à la nature sous forme d'agent polluant majeur.

Ainsi, l'élimination des métaux lourds existant dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocifs, pour l'environnement, à cause de leur toxicité et non biodégradabilité (**Blatt et al., 1999**).

I.2 Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments ayant des masses atomiques entre 63,5 et 200,6 et une masse volumique supérieure à 5,0 g/cm³ (**Srivastava et Majumder, 2008**). Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve : le vanadium, le chrome, le cobalt, le cadmium, le mercure, ...etc. le terme « éléments traces » est souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments car ils se retrouvent souvent à l'état de trace (**Vertigo, 2006**).

Les métaux sont généralement classés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou toxique pour les êtres vivants (**Loué, 1993**):

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportions très faibles dans les tissus biologiques ; certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse certains seuils. C'est le cas du cuivre (Cu), de nickel (Ni), du zinc (Zn) et du fer (Fe).

- Les métaux toxiques, ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration, ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd).

Dans ce qui suit, nous donnerons des informations sommaires sur le zinc et le cuivre faisant l'objet de notre application dans le présent travail.

I.2.1 Le Zinc

Le zinc est un métal moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non métaux, et qui réagit avec les acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation unique du zinc est 2+ (appelé ion zincique), ainsi la géométrie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre (**Mahan, 1987**).

Le cation Zn^{2+} prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous de 8, tandis que l'espèce neutre $ZnCO_3$ (*smithsonite*) est abondante dans les eaux à pH supérieure à 8 (**Callender, 2003**). En outre quand les eaux sont acides, le zinc va être complexé avec les sulfates (SO_4^{2-}) (figure I.1). C'est un métal qui est beaucoup utilisé dans les revêtements anti corrosion ; le processus est connu sous le nom « galvanisation ». La galvanisation consomme 47% du zinc exploité dans le monde. Le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain, auquel parfois on ajoute du zinc) consomment 19%. Les alliages de zinc (automobiles, pièces industrielles.etc.) représentent 14% de sa consommation, les produits chimiques 9%, et autres applications (plaques et pièces pour toiture) 11% (**Stumm et Morgan, 1996**).

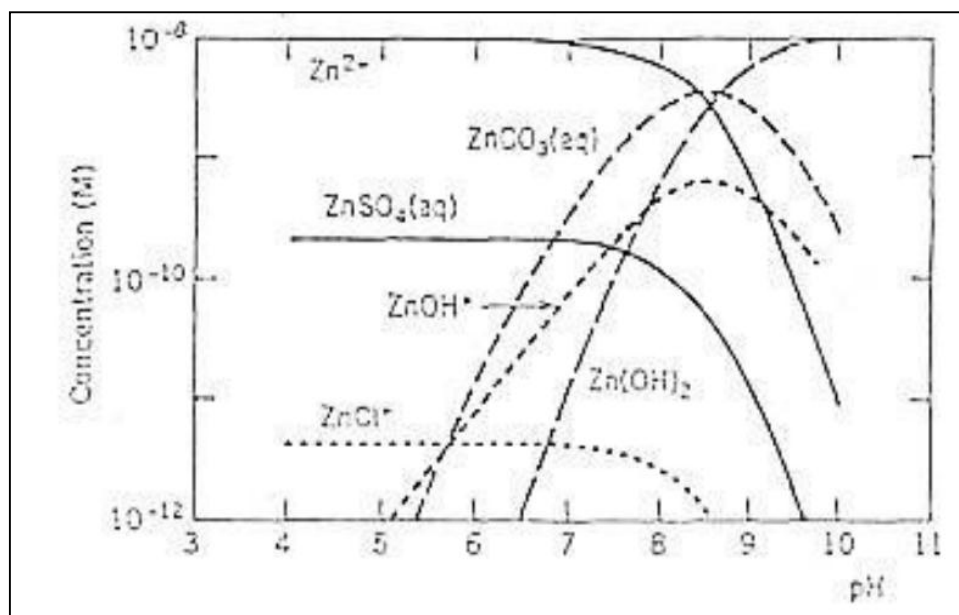


Figure I.1 : Spéciation du zinc en fonction du pH du milieu (Callender, 2003)

I.2.1.1 Source du zinc

Les sources naturelles du zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%) ; le volcanisme (22%), et la végétation (12%) (Lantzy et Kenzie, 1979 ; Phelan et al., 1982, Horowitz, 1985). D'après Nriagu, (1991, 1996) ces sources ne représentent que 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement étant donné que la production de minerai et activités industrielles représentaient 75% et 18% respectivement, des émissions du zinc dans le milieu naturel.

I.2.1.2 Impact du zinc

L'impact du zinc peut avoir un effet :

- **Sur la santé humaine**

Le Zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux métallo-enzymes et les facteurs de transcription qui sont impliqués dans divers processus cellulaires tels que l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication. En revanche un excès de zinc peut causer des problèmes de santé éminents, tels que les crampes d'estomac, les irritations cutanées, vomissement, nausée et anémie (Oyaro et al., 2007).

- **Sur l'environnement**

Des fortes concentrations de zinc nuisent à l'écosystème et interrompent l'activité du sol. elle influent négativement sur l'activité des micro-organismes et de vers de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique (**Olugbenga et al., 2008**). La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poissons, algues, champignons) (**Kanae Matsuzaki, 2011**).

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du zinc en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet le caractère phyto-toxique de zinc a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en zinc (**Giordano et al., 1975 ; Hinesly et al., 1977, Chang et al., 1992**).

I.2.2 Le cuivre

Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ; il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le cuivre est l'un des métaux rares qui existe à l'état natif. Il est présent dans la nature sous forme sulfurée (CuS, Cu₂S, Cu FeS₂ ou oxydé (CuCO₃(OH)₂, CuSiO₃.H₂O et CuSO₄.H₂O). C'est un métal qui est très utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleur. Il est utilisé également dans la fabrication de toitures de canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion (**Sigg et al., 2000**).

Le cuivre reste à l'état d'ions 2+ jusqu'à un pH de 7. Pour la plupart des eaux à pH supérieur à 7 les ions Cu(CO₃)₂²⁻ et CuCO₃⁰ sont également importants. A un pH au-dessus de 8 le complexe d'hydroxyde de cuivre prédomine (figure I.2). Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec les ligands organiques (**Callender, 2003**).

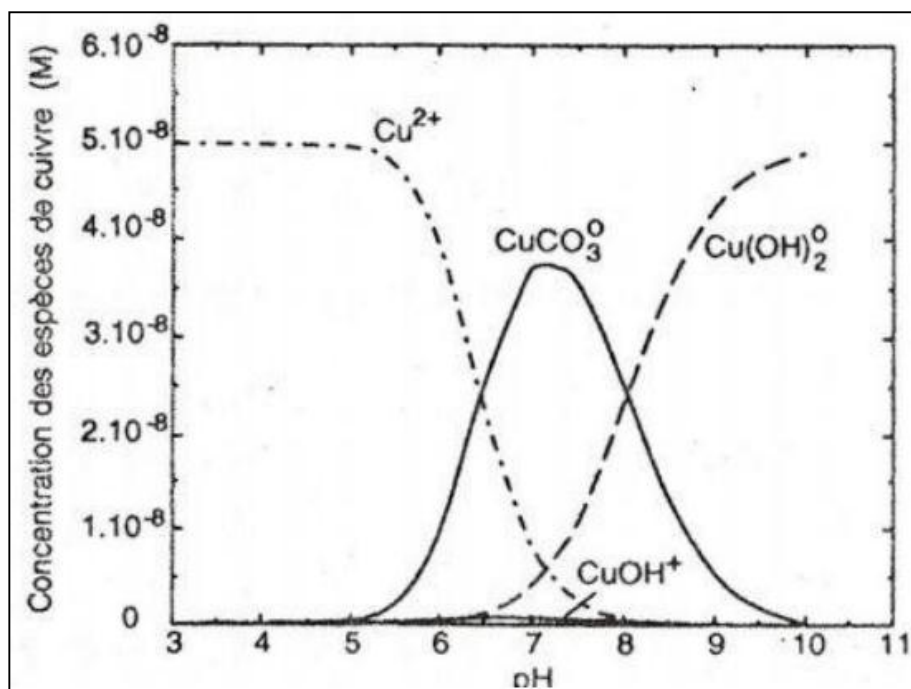


Figure I.2 : Spéciation du cuivre en fonction du pH du milieu (Callender, 2003)

I.2.2.1 Sources de cuivre

Les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %) ; de la contamination par le sulfate de cuivre (13 %) ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement (Callender, 2003).

Les sources industrielles et agricoles de cuivre dans l'environnement sont : les alliages et soudures, les pigments et peintures, les biocides (pesticides, herbicides), les agents de catalyse, et les engrais.

I.2.2.2 Impact du cuivre

L'impact du cuivre peut être réparti comme suit :

- **Sur la santé humaine**

Le Cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure.

Cependant le Cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes (**Pichard, 2003**).

- **Sur l'environnement**

Le cuivre présent dans le milieu aquatique provient en grande partie des sulfates de cuivre, utilisé en agriculture, et des rejets des eaux usées. Des études menées récemment ont montré que la faune et la flore des milieux aquatiques sont menacées en présence de cuivre à une concentration $> 25 \mu\text{g.L}^{-1}$. (**Nga Cheung et al., 2006**). Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) (**Leckie et Davis, 1979**) pour de nombreux organismes : algues, mousses, micro-organismes marin, et champignons microscopiques (**Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997**).

I.3 Techniques de traitement des métaux lourds

Face à la réglementation de plus en plus exigeante, le traitement des effluents chargés de métaux lourds est devenu l'une des préoccupations primordiales et constitue une priorité. En conséquence, ces métaux lourds doivent être retirés des eaux usées afin de protéger les personnes et l'environnement.

De nombreuses méthodes sont utilisées pour éliminer les ions de métaux lourds incluant la précipitation chimique, l'échange d'ion, filtration membranaire, les technologies de traitement électrochimiques (**Ku et Jung, 2001 ; Kang et al., 2004 ; Gode et Pehlivan, 2006**) ; les critères essentiels de choix d'une technique de traitement se résument au coût, souvent élevé, et la capacité d'élimination à partir d'effluents avec de faibles concentrations d'ions.

Dans ce qui suit, nous allons développer les techniques courantes de traitement des effluents chargés d'ions de métaux lourds.

I.3.1. La précipitation chimique

La précipitation chimique est efficace et est de loin le procédé le plus largement utilisé dans l'industrie (**Ku et Jung, 2001**), car il est relativement simple et peu coûteux à exploiter. Dans les procédés de précipitation, les produits chimiques réagissent avec les ions des métaux lourds pour former des précipités insolubles. La formation de précipités peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration. L'eau traitée est ensuite décantée et convenablement déchargée ou réutilisée. Les procédés classiques de précipitation chimique incluent la précipitation d'hydroxydes et la précipitation des sulfures.

I.3.2. L'échange d'ions

La technique de l'échange d'ion a été largement utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées en raison de nombreux avantages qu'elle présente, tels que la capacité de traitement élevée, une efficacité d'enlèvement élevée et une cinétique rapide (**Kang et al., 2004**). Les résines échangeuses d'ions, résines synthétiques et /ou naturelle, ont la capacité spécifique d'échanger les cations avec les métaux présents dans les eaux usées. Parmi les matériaux utilisés dans les processus d'échange d'ions, les résines synthétiques sont souvent préférées de par leur efficacité supérieure. Les échangeurs de cations les plus courants sont des résines fortement acides avec des groupes acides sulfoniques ($-SO_3H$) et les résines faiblement acides avec des groupes d'acides carboxyliques ($-COOH$). Les ions d'hydrogène dans les groupes sulfoniques ou dans le groupe carboxylique de la résine peuvent servir d'ions échangeables avec des cations métalliques.

La fixation des ions de métaux lourds par les résines échangeuses d'ions est affectée par certains paramètres tels que : le pH, la température, la concentration initiale en métaux et le temps de contact (**Gode et Pehlivan, 2006**). La charge ionique joue également un rôle important dans le processus d'échange d'ion.

Outre les résines synthétiques, les zéolites naturelles issues de minéraux silicatés naturels, ont été largement utilisées pour éliminer les métaux lourds à partir de solutions aqueuses en raison de leur faible coût et de leur forte abondance. De nombreux chercheurs ont démontré que les zéolites présentent de bonnes capacités d'échange de cations pour les ions de métaux lourds dans différentes conditions expérimentales (**Motsi et al., 2009, Ostroski et al., 2009, Taffarel et Rubio, 2009**).

De nombreux travaux ont été publiés sur l'utilisation de zéolites pour éliminer les métaux lourds, leurs performances sont cependant limitées à l'heure actuelle par rapport aux résines synthétiques. L'application des zéolites est présentement restreinte à l'échelle laboratoire.

I.3.3. Les procédés membranaires

Les technologies de filtration membranaire avec différents types de membranes sont très prometteuses pour l'élimination des métaux lourds grâce à leur rendement élevé et la facilité d'application. Les procédés membranaires utilisés pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées sont : l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF) et l'électrodialyse (ED).

I.3.3.1 L'ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration (UF) est une technique à membrane qui nécessite des pressions transmembranaires faibles et est utilisée pour l'élimination des matières dissoutes et colloïdales. Du fait que le diamètre des pores de la membrane d'ultrafiltration est plus grand que les ions métalliques dissous sous forme d'ions hydratés ou complexés avec un poids moléculaire assez faible, ces ions traversent facilement la membrane d'ultrafiltration. Pour l'obtention des rendements d'éliminations importants des métaux lourds, l'ultrafiltration micellaire renforcée (MEUF), et de l'ultrafiltration renforcée en polymère (PEUF) ont été proposées.

La MEUF a été introduite par Scamehorn et al. dans les années 1980 pour l'élimination des composés organiques dissous et des ions métalliques multivalents de solutions aqueuses (**Landaburu-Aguirre et al., 2009**). La MEUF est considérée comme une technique probante pour une séparation efficace afin d'éliminer les métaux lourds des eaux usées industrielles. Cette technique de séparation est basée sur l'addition des tensio-actifs dans les eaux usées. Lorsque la concentration en tensio-actifs dans la solution aqueuse est au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules des surfactants regroupées dans des micelles peuvent se lier avec les ions métalliques pour former de grandes structures métalliques - tensioactifs. Les micelles contenant les ions métalliques peuvent être retenues par une membrane d'ultrafiltration avec des tailles de pores plus petites que les tailles des micelles, tandis que les espèces non capturées passent facilement à travers la membrane

d'ultrafiltration. Les tensioactifs de charge électrique opposée à celle des ions à éliminer doivent être utilisés. Le Dodécyl sulfate de sodium (SDS), un agent tensioactif anionique, est souvent choisi pour l'élimination efficace des ions des métaux lourds dans la MEUF.

L'efficacité d'élimination des métaux lourds par MEUF dépend des caractéristiques et des concentrations des métaux lourds et des agents tensioactifs, du pH de la solution, de la force ionique et de la pression transmembranaire. **Landaburu-Aguirre et al. (2009)** ont étudié l'élimination du zinc à partir des eaux usées synthétiques par MEUF en présence de SDS. Ils ont constaté que les coefficients de rejet jusqu'à 99% ont été obtenus lorsque le rapport molaire tensioactif/métal (S/M) était supérieur à 5.

I.3.3.2 L'osmose inverse (OI)

Le procédé d'osmose inverse utilise des membranes semi perméables, permettant au fluide purifié de les traverser, tout en rejetant les contaminants. L'osmose inverse est l'une des techniques capables d'éliminer un grand nombre d'espèces dissoutes dans l'eau. L'osmose inverse constitue présentement une option de traitement des eaux usées de plus en plus utilisée dans l'industrie chimique et le génie de l'environnement. L'utilisation des systèmes d'osmose inverse appropriés pour éliminer les métaux lourds ont été étudiés, mais ceux-ci n'ont pas encore été largement utilisés. Les ions Cu^{2+} , Ni^{2+} , ont pu être éliminés par le procédé d'osmose inverse avec des rendement de l'ordre de 99.5% en utilisant Na_2EDTA (**Mohsen-Nia et al., 2007**).

L'inconvénient majeur de l'osmose inverse est la forte consommation d'énergie en raison des pressions de pompage et la restauration des membranes.

I.3.3.3 La nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est le procédé intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. La nanofiltration est considérée comme une technologie prometteuse pour l'élimination des ions des métaux lourds tels que le nickel (**Murthy et Chaudhari, 2008**), le chrome (**Muthukrishnan et Guha, 2008**), le cuivre (**Cséfalvay et al., 2009**) et l'arsenic (**Nguyen et al., 2009**) dans les eaux usées. Les avantages du procédé de nanofiltration se résument à la facilité d'utilisation, la fiabilité et la consommation d'énergie relativement faible ainsi que le rendement élevé

d'élimination des polluants (**Erikson, 1988**).

Par ailleurs, **Murthy et Chaudhari, (2008)**, ont rapporté l'application d'une membrane de polyamide en couche mince composite dans le cas des solutions chargées en nickel. Les rejets maximaux observés en nickel se situent entre 98% et 92%, et ce pour des concentrations initiales en nickel de 5 à 250mg/L, respectivement.

I.3.3.4 L'électrodialyse (ED)

L'électrodialyse est un autre procédé membranaire pour la séparation des ions à travers des membranes chargées à partir d'une solution en utilisant un champ électrique comme force motrice. Dans la plupart des procédés d'électrodialyse, les membranes échangeuses d'ions sont utilisées. Les membranes sont en fait de deux types de base : des membranes échangeuses de cations (MEC) et des membranes échangeuses d'anions (MEA). Ce procédé a été largement utilisé pour la production d'eau potable et d'eau dessalée, le traitement des effluents industriels, la récupération de matières utiles à partir d'effluents et la production de sel (**Sadrzadeha et al., 2009**). L'électrodialyse est également considérée comme une méthode prometteuse dans le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds.

Nataraj et al. (2007) ont réalisé un nouveau dispositif pour l'élimination des ions de chrome hexavalent à l'aide d'une installation pilote intégrée d'électrodialyse comprenant un ensemble de membranes échangeuses d'ions, les résultats ont été satisfaisants pour répondre à la norme de rejet de 0,1mg/L pour le chrome.

I.3.4 Traitement électrochimique

Les méthodes électrochimiques étaient utilisées pour le plaquage des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des métaux à l'état de métal élémentaire. Les procédés électrochimiques n'ont pas été largement appliqués en traitement des eaux du fait des investissements relativement importants et l'approvisionnement en électricité. Cependant, avec les règles strictes de l'environnement concernant les rejets des eaux usées, les technologies électrochimiques ont retrouvé leur importance dans le monde entier au cours des deux dernières décennies (**Wang et al., 2007b**).

I.3.5. L'adsorption

Actuellement, l'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds. Le procédé d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité. En outre, en raison d'adsorption parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par un procédé de désorption approprié.

I.3.5.1 Le charbon actif (CA)

Le charbon actif est largement utilisé dans l'élimination des métaux lourds. Son utilité provient principalement de sa grande porosité, le volume poreux et la surface spécifique élevée qui en résulte. De nombreux chercheurs ont étudié l'utilisation du charbon actif pour éliminer les métaux lourds (**Jusoh et al., 2007; Kang et al., 2008**).

De nos jours les sources pour la fabrication des charbons actifs s'appauvrissent entraînant des coûts de plus en plus élevés. Par conséquent une autre voie a été explorée par plusieurs auteurs. C'est l'utilisation des sources abondantes, peu coûteuses et préocupante consiste à la conversion de déchets riches en matières carbonées en charbon actif. **Kongsuwan et al. (2009)** ont étudié la sorption des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par un charbon actif préparé à la base des écorces d'eucalyptus. Les capacités de sorption maximales obtenues pour le Cu^{2+} et Pb^{2+} sont (0,45 et 0,53 mmol/g), respectivement.

I.3.5.2 Les adsorbants à faible coût

Le charbon actif a été l'adsorbant le plus utilisé, il est néanmoins relativement coûteux. La recherche d'adsorbants à faible coût facilement disponible pour éliminer les ions des métaux lourds sont devenu un axe de recherche principal. A ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation d'adsorbants de faible coût ont été publiées. Les déchets agricoles, les sous-produits industriels, et des substances naturelles ont été étudiés comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles (**Bhattacharyya et Gupta, 2008 ; Sud et al., 2008**).

I.4 Les biosorbants

I.4.1 Introduction

Récemment, de nombreuses approches ont été étudiées pour le développement de technologies moins coûteuses et plus efficaces, à la fois pour diminuer la quantité d'eaux usées produites et d'améliorer la qualité des effluents traités. L'adsorption est devenue l'un des traitements alternatifs, au cours de ces dernières années. La recherche d'adsorbants à faible coût qui ont des capacités de liaison de métal a été intensifiée (**Leung et al., 2000**).

Les adsorbants peuvent être d'origine minérale, organique ou biologique, des zéolites, des produits industriels, des déchets agricoles, des biomasses et des matières polymères (**Kurniawan et al., 2005**). Ces dernières années l'attention a été détournée vers les biomatériaux qui sont des sous-produits ou des déchets provenant des opérations industrielles à grande échelle et des déchets agricoles.

Les Matières agricoles, en particulier celles contenant de la cellulose, montrent une capacité de bio-sorption métallique potentielle. Les composants de base des déchets de l'agriculture comprennent des hémicelluloses, la lignine, les produits d'extraction, des lipides, des protéines, des sucres simples, des hydrocarbures en eau, de l'amidon contenant de variétés de groupements fonctionnels qui facilitent la complexation métallique qui contribue à la séquestration des métaux lourds (**Bailey et al., 1999, Hashem et al., 2005a, b, 2007**).

Les déchets agricoles étant économiques et respectueux de l'environnement en raison de leur composition chimique unique, leur disponibilité en abondance, sont renouvelables, sont de faible coût et sont plus efficaces. Donc ils peuvent être une option viable pour la séparation des métaux lourds.

Des études révèlent que divers déchets agricoles ont été testés. On en cite le son de riz, la balle de riz, le son de blé, la paille de blé, l'écorce des arbres, les coques d'arachides, la coque de noix de coco, les coquilles de noisettes, des coquilles de noix, les coques de graines de coton, les déchets de feuilles de thé, les feuilles cassia de la fistule, le torchis de corne de maïs, les gâteaux déshuilée *Jatropha*, la bagasse de canne à sucre, la pomme, la banane, les écorces d'orange, les coques de soja, les tiges de raisins, le jacinthe d'eau, la pulpe de betterave à sucre, les tiges de tournesol, les grains de café, les noix d'Arjun et les tiges de coton (**Annadurai et al., 2002 ; Cimino et al., 2000 ; Hashem et al., 2006a,b ; Macchi et al., 1986 ; Mohanty et al.,**

2005 ; Orhan et Bujukgungor, 1993 ; Reddad et al., 2002 ; Tee et Khan, 1988).

Ces déchets agricoles sont utilisés dans l'élimination des ions de métaux soit sous leur forme naturelle ou après une modification physique ou chimique.

La disponibilité des glands de chêne vert en grande quantité en Algérie, nous a motivé à les valoriser comme adsorbant naturel sans aucun traitement d'activation. Ce travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation d'un sous-produit naturel (les péricarpes de glands de chêne vert) et d'autre part, l'étude de son efficacité d'adsorber les polluants (un mélange de deux ions métalliques le zinc (II) et le cuivre (II)).

I.4.2 Généralité sur le chêne vert et son fruit

Le chêne vert (*quercus ilex L.* de la famille des *Fagacées*, anciennement cupulifères) est une espèce d'arbre dont la répartition est très vaste et que l'on trouve depuis l'Himalaya jusqu'en grande Bretagne. Elle est spontanée et très commune dans le bassin méditerranéen : France méridionale, Espagne, Portugal, Italie, Grèce. En Espagne et au Portugal, les forêts de chêne vert sont traitées en vue de la production de glands pour l'alimentation des troupeaux de porc (**Boudy, 1950**).

Le chêne vert constitue avec ses 2, 000,000 ha, un des arbres forestiers les plus importants de la région méditerranéenne (**Dahmani, 1997**). En Afrique du Nord, il figure parmi les essences prépondérantes du patrimoine forestier où, il représente au Maroc 1500,000ha et seulement 83,000ha en Tunisie.

En Algérie, sa superficie potentielle est estimée à 1, 807, 000ha (**Barbero et al., 1990**). **Boudy, 1955**, a évalué sa superficie à 700, 000ha, ce qui le plaçait à l'époque en deuxième position après le Pin d'Alep. Sa superficie actuelle n'est plus que de 354, 000ha (**B. N. E.F, 1984**).

Le chêne vert étant en Afrique du Nord une espèce de montagne, il reste peu représenté sur les reliefs côtiers (sous-secteurs littoraux), il ne constitue de vrais peuplements qu'à partir de 500 m, son abondance et sa dominance s'affirment au niveau des massifs de Méliana et de l'Atlas blidéen à partir de 900 m.

Le chêne est un arbre de taille moyenne, il atteint 8 à 10 m en général mais dans certaines régions, il peut atteindre 20 à 22 m de hauteur et 2 à 3 m de tour. La cime est ovale, arrondie, mais prend la forme élancée, ou même en chandelle, dans les

peuplements serrés. Le tronc est plus ou moins contourné ; on ne peut utiliser le fût comme bois d'œuvre sur plus de 5 à 6 m ; 8 à 10 m de fût est un grand maximum.

La production du chêne vert est estimée à $1\text{m}^3/\text{ha}/\text{an}$ (Quezel, 1979). Il semble toutefois, que la croissance du chêne vert, bien que lente, se caractérise par sa continuité dans le temps. Le chêne vert ne présentant pas de fléchissement de sa croissance, permettrait d'envisager une autre gestion de son exploitation avec des rotations plus longues. (Romane, 1987).

Le gland, ou noix de chêne, est un fruit du chêne (genres *Quercus*, *Lithocarpus* et *cyclobalanopsis*, dans la famille des *fagaceae*). Un gland est un akène, contenant une seule semence (rarement deux graines). Il est enveloppé à sa base par une cupule. La taille des glands varie de 1 à 6 centimètres de long et de 0.8 à 4 centimètres de large. Les glands prennent de 6 à 24 mois (selon les espèces) pour arriver à maturité (figure I.3).

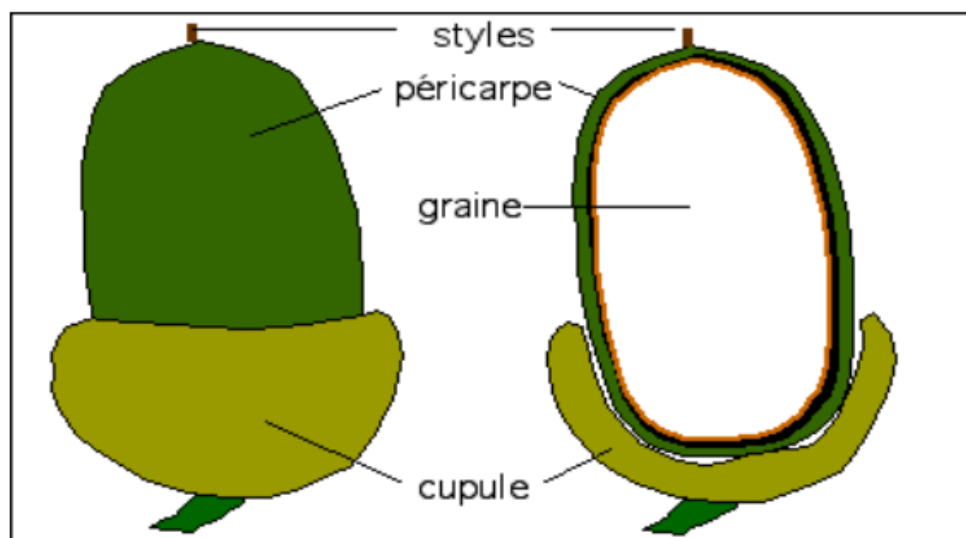


Figure I.3: Schéma du gland de chêne vert

La production des glands par arbre est très variable de 1 à quelques dizaines de kilogrammes, selon l'âge, l'état sanitaire de l'arbre et les conditions climatiques. Le gland est riche en amidon et constitue une nourriture traditionnelle des cochons sauvages, la période de chute des glands, d'énormes quantités sont ramassés par les éleveurs pour nourrir leurs animaux. Il peut en temps de famine se révéler une alimentation acceptable pour les humains à cause de sa richesse en éléments nutritifs tels que les protéines ($0,37\mu\text{g}/\text{g.MS}$), les glucides ($3,11\mu\text{g}/\text{g.MS}$) et les lipides $50\mu\text{g}/\text{g.MS}$ (Saouli, 2009).

I.4.3 Compositions chimiques

Les déchets agricoles sont composés majoritairement de polysaccharides tels que la cellulose, les hémicelluloses et les pectines, de substances phénoliques telles que les tannins et les lignines et dans de plus faibles proportions de composés minéraux, de cires et de terpènes.

I. 4.3.1 Les polysaccharides

I.4.3.1.1 La cellulose

La cellulose est la molécule la plus abondamment synthétisée sur Terre en représentant au moins la moitié de la biomasse. C'est aussi le polymère naturel le plus valorisé, que ce soit sous forme de fibres textiles, de papier ou à l'état modifié d'esters (acétates ou nitrates de cellulose) ou encore d'éthers. Cet homopolymère linéaire a pour unité de répétition le cellobiose (Figure I.4), motif composé de deux D-glucopyranoses en conformation C_4 liés par une liaison glucidique β (1 \rightarrow 4) (**Kucera et al., 1993**).

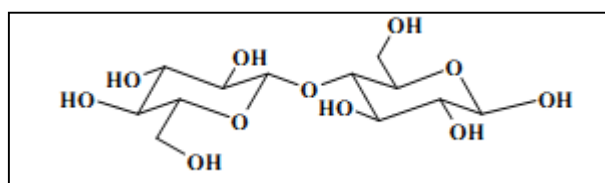


Figure I.4. Structure de la cellulose

Le degré de polymérisation (DP), qui représente le nombre d'unités glucosidiques par chaîne de cellulose, est difficile à estimer et est très variable selon sa provenance et sa localisation puisqu'il varie de 300 à 15000 : la cellulose est considérée comme un polymère de haut poids moléculaire (jusqu'à $2,5 \cdot 10^6$ Da). Afin de déterminer le DP de la cellulose, elle doit être solubilisée sans la dégrader en effet, malgré la présence de nombreux groupes hydroxyle, ce polymère est insoluble dans l'eau. La disposition des hydroxyles libres des unités glucoses permet l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires, stabilisant la cellulose dans son orientation linéaire ce qui lui confère une certaine rigidité, et des liaisons intermoléculaires qui relient plusieurs macromolécules entre elles et les maintiennent disposées parallèlement (Figure I.5). Ainsi, l'association de nombreuses chaînes de cellulose favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudo-cristallin et permet la formation de micro-fibrilles. La

structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non-soluble dans l'eau.

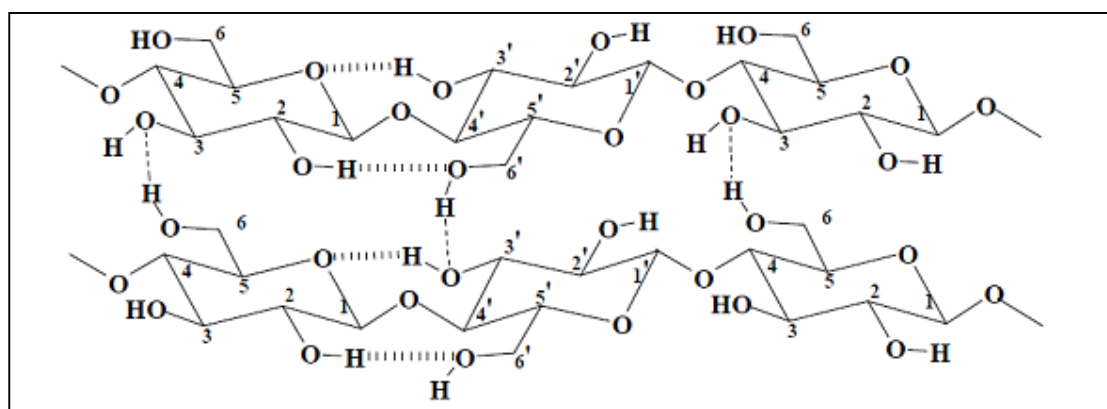


Figure I.5. Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose

I.4.3.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont une classe de polysaccharides hétérogènes plus ou moins ramifiés dont les unités osidiques sont de nature variée et reliées entre elles par des liaisons osidiques α ou β . Ces monomères essentiellement présents sous forme pyranose, sont des hexoses (glucose, galactose, mannose), des pentoses (rhamnose, xylose), des déoxyhexoses (rhamnose, fucose) et des acides uroniques (**Alén et al., 2000**) (acide galacturonique, acide glucuronique). Concernant la nomenclature des hémicelluloses, le suffixe "ane" désigne la nature polymérique de l'axe osidique, précédé directement par le nom de la chaîne principale.

I.4.3.1.3 Les pectines

Les pectines constituent un groupe d'hétéro-polysaccharides. Elles possèdent une structure polymérique dont la chaîne principale est formée par la liaison d'unités acide α -D-galacturonique et sur laquelle s'insèrent des résidus α -L-rhamnosyles donnant naissance à des « coudes pectiques » (Figure I.6).

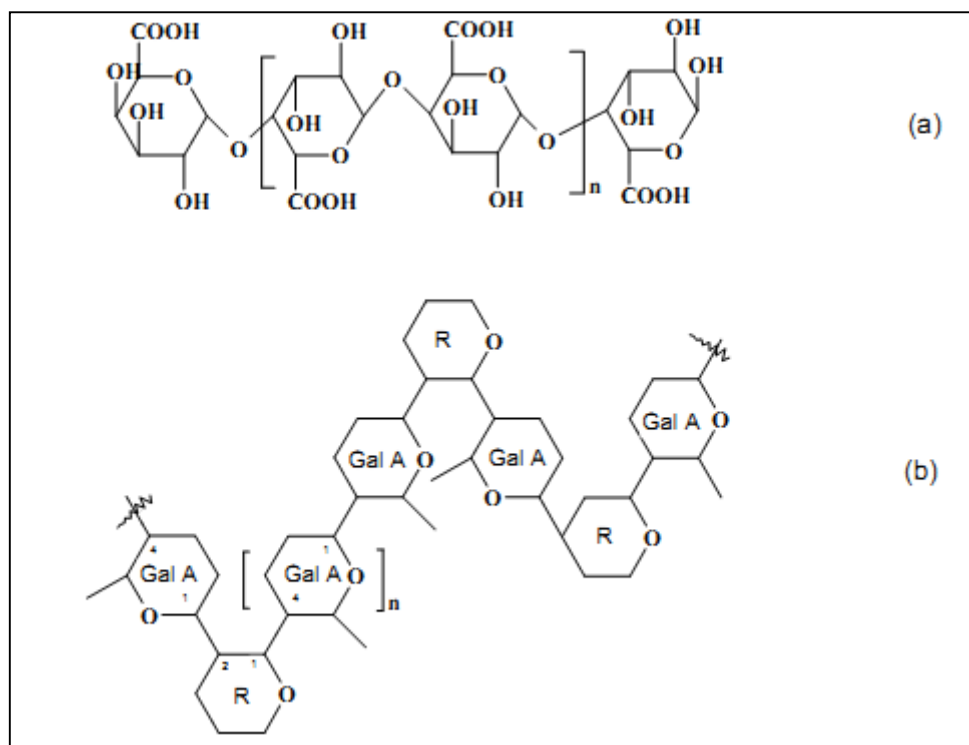


Figure I.6 : Structure d'un homo-galacturonane (a), et d'un rhamnogalacturonane (b) : chaîne principale d'acide α -D-galacturonique avec insertion d' α -L-rhamnose.

Des chaînes latérales peuvent substituer cette structure ; on distingue ainsi les homo-galacturonanes, les rhamnogalacturonanes (RGI), les rhamnogalacturonanes (RGII) et les chaînes latérales (**Jarvis et al., 1984**).

I.4.3.2 La lignine

La lignine est un composant majeur des végétaux, sa proportion varie en fonction de l'espèce variétale. Dans son état naturel, la lignine est une macromolécule amorphe issue de la polymérisation aléatoire oxydative de trois monolignols (alcool phénylpropénoïques) : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique.

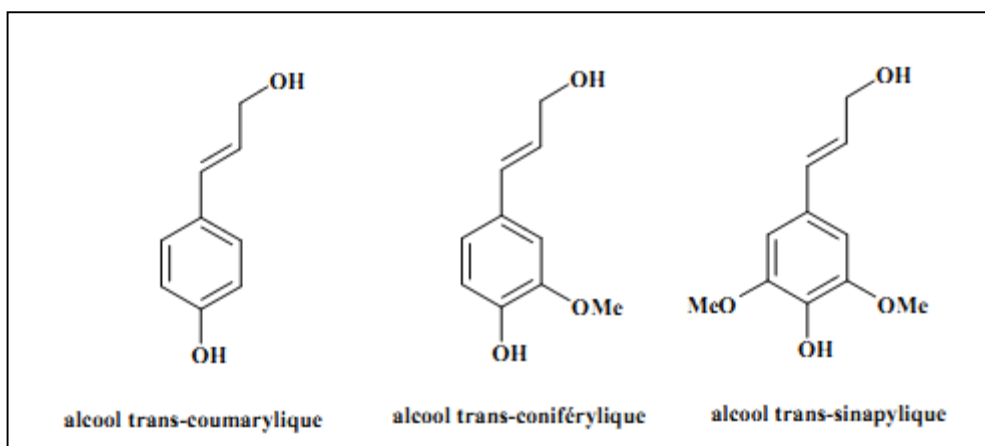


Figure I.7. Structure des monolignols (Satge, 2002).

Contrairement à d'autres polymères végétaux, tels que la cellulose, pour lesquels une formule structurale générale existe, la structure des lignines ne peut pas être définie de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques car elles sont liées entre elles de façon multiple et en fonction de l'espèce variétale. De plus, dans la paroi cellulaire, les monolignols peuvent être oxydés en radicaux libres sous l'influence d'enzymes (laccases et peroxydases), et ce, de façon aléatoire expliquant ainsi la grande diversité structurale des lignines. La proportion des trois monomères et les liaisons intramoléculaires sont très variables selon l'origine botanique, le tissu et la localisation au sein de la paroi. La lignification est associée au développement des systèmes vasculaires des plantes et cette polymérisation in situ s'accompagne de liaisons covalentes avec la cellulose et les hémicelluloses, ce qui assure la bonne rigidité de la paroi, mais s'oppose à une bonne extractibilité des constituants pariétaux, en général et des hémicelluloses, en particulier. Les lignines sont très résistantes à de nombreux agents chimiques et biochimiques ; cependant, elles sont difficiles à extraire et les lignines extraites ont des structures souvent différentes des lignines présentes à l'état naturel (protolignines). De plus, leur grande hétérogénéité de structure en fait un polymère abondant peu valorisé. Nous pouvons citer l'extraction par le bisulfite en milieu acide qui conduit aux composés couramment appelés lignosulfates, utilisés à l'échelle industrielle comme plastifiant ou complexant, par exemple. De manière générale, les lignines sont aussi utilisées comme additifs dans des matériaux adhésifs. La principale valorisation de la lignine, possédant un pouvoir calorifique élevé, reste la combustion (Satge, 2002).

I.4.3.3 Les composés extractibles

Les déchets agricoles sont également composés de molécules solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques (alcool, éther...) nommées extractibles. Ces constituants sont de nature organique ou inorganique (sels minéraux à base de calcium, de magnésium ou de potassium). Les principaux constituants organiques sont les tanins hydrolysables et condensés, les terpènes, les sucres circulants et des composés aliphatiques comme les cires et les acides gras. Ces derniers apportent aux déchets agricoles une couleur, une odeur ou encore l'hygroscopicité.

I.4.3.3.1 Les tanins

Les tanins sont par définition, des substances polyphénoliques d'origine végétale dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 Da. Contrairement aux lignines, ces composés sont solubles. On peut les classer en deux catégories : les tanins hydrolysables (ou gallotanins) et les tanins condensés (Metche et al., 1980) (ou tanins catéchiqes). La Figure I.8 illustre la structure de tanins.

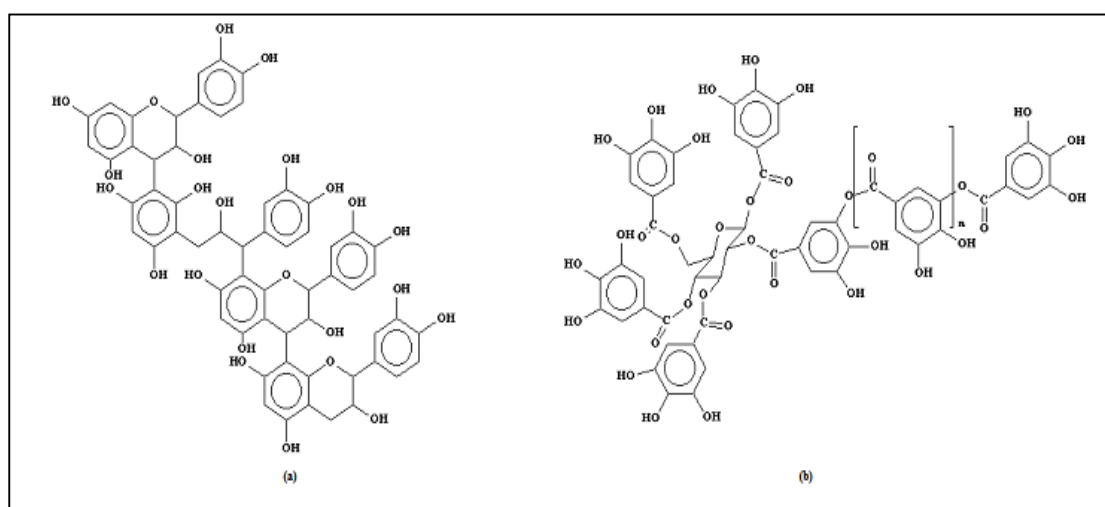


Figure I.8 : Exemple de structure de tanins catéchiqes (a) et de gallotanins (b).

Les gallotanins sont considérés comme des polyesters de saccharides avec un ou plusieurs acides phénoliques (Kai, 1991). Le principal monosaccharide identifié est le glucose ; la liaison ester est facilement hydrolysable par l'action d'acides, de bases ou d'enzymes et conduit à la formation de monomères constitutifs comme le glucose, l'acide gallique, l'acide ellagique...

I.4.3.3.2 Autres composés organiques

Les terpènes sont des molécules organiques extrêmement volatiles et sont responsables de l'odeur dégagée par une plante fraîchement coupée. Ils sont biosynthétisés à la suite du couplage d'entités moléculaires à cinq atomes de carbone. La structure de ces entités dérive du 2-méthylbuta-1,3diène ou isoprène. Les terpènes sont subdivisés en fonction du nombre d'unités isoprène qui les constitue : les monoterpènes sont généralement des molécules olfactives comme le limonène par exemple, les di et triterpènes sont des résines, les tétraterpènes sont des pigments comme les caroténoïdes.

I.4.3.3.3 Les composés inorganiques

La proportion relative de la matière inorganique est généralement déterminée par la teneur en cendres. Les cendres représentent une faible part dans la composition chimique. Les éléments minéraux sont de nature très variée. Les plus représentés sont le calcium, le potassium et le magnésium. Ces principaux éléments sont souvent trouvés sous forme de sels associés aux carbonates, silicates, phosphates ou encore oxalates (Chang et al., 1955).

I.4.4 La performance des matériaux de déchets agricoles comme biosorbants pour l'élimination des métaux lourds

L'élimination des métaux lourds des eaux usées par des déchets agricoles est une technologie innovante et prometteuse. L'efficacité du matériau de déchets dépend de la capacité, l'affinité et la spécificité, y compris la nature physico-chimique de celui-ci.

Plusieurs recherches ont été déjà faites sur la variété des biosorbants pour l'élimination des ions métalliques comme : Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Hg, etc. les adsorbants sont pris soit sous la forme naturelle ou modifiées par un traitement chimique et thermique (Tableaux I.1) pour augmenter leurs capacités de sorption.

Tableaux I.1 : Capacité de rétention du cuivre ou du zinc de quelques biosorbants.

Ions	Adsorbant	Type d'adsorbant	q_{max} (mg/g)	Références	
Cu (II)					
		Bentonite	CA	4.00	Aman et al. (2008)
		Kaolinite	CA	4.42	Shahmohammadi-Kalalagh, et al. (2011)
		Poudre de cône de pin	MB (KOH)	26.32	Ofomaja et al. (2010)
		Les fibres de peler d'ananas	MB (Succinic anhydride)	27.68	Hu et al. (2011)
		Déchets de banane	NB	36.00	Kelly-Vargas et al. (2012)
		Herbes de Jardin	NB	58.34	Hossain et al. (2012a)
		Coquille de fruits d'huile de Palme	NB	60.00	Hossain et al. (2012b)
		Déchets de Cortex d'orange	NB	67.20	Kelly-Vargas et al. (2012)
		Déchets de Cortex de citron	NB	70.40	Kelly-Vargas et al. (2012)
		Epluchure d'orange	MB (Mercapto-acetic acid)	70.67	Liang et al. (2009)
		Epluchure d'orange	MB (NaOH and CaCl ₂)	70.73	Feng and Guo, 2012
		Coquille de pastèque	NB	111.10	Banerjee et al. (2012)
		Déchets de Pétales de rose	NB	124.21	Manzoor et al. (2013)
		Coquille d'Anacarde	MB (H ₂ SO ₄)	406.6	Senthil Kumar et al. (2012)
Zn (II)					
		L'argile de Bentonite	CA (calciné)	4.95	Araujo et al. (2013)
		Kaolinite	CA	4.95	Shahmohammadi-Kalalagh et al. (2011)
		Déchets d'orange	NB	43.16	Marin et al. (2010)
		Epluchure d'orange	MB (NaOH and CaCl ₂)	56.18	Feng and Guo, 2012
		Déchets d'écorce de Manioc tubercule	MB (Thioglycollic acid)	83.30	Horsfall et al. (2006)
		Sciure de Cedrus deodara	NB	97.39	Mishra et al. (2012)
		Coquille d'Anacarde	MB (H ₂ SO ₄)	455.7	Senthil Kumar et al. (2012)

CA : Conventiennel Adsorbent NB : Natural Biosorbent MB : Modified Biosorbent

Ces dernières années, différents sous-produits agricoles tels que *Zea mays*, les feuilles de thé, coquilles de noix, la sciure de pin, la bagasse d'agave, les déchets de l'élagage d'olivier, et les noyaux d'olive ont été très souvent utilisés comme biosorbants de métaux lourds (Calero et al., 2013; García-Rosales et al., 2012; Hodaifa et al., 2013; Martín-Lara et al., 2012; Ronda et al., 2013; Saqib et al., 2013; Velazquez-Jimenez et al., 2013; Xi et al., 2014; Zou et al., 2013). Les biosorbants peuvent se lier à des ions métalliques par des procédés complexes qui comprennent l'échange d'ions, la précipitation de surface, l'adsorption de surface, la détoxification des métaux.

Une grande variété d'études s'est concentrée sur la biosorption de cuivre et de zinc dans des solutions mono ou multi-métalliques en batch système ou sur colonne (Christoforidis et al., 2015 ; Kan et al., 2015 ; Moyo et al., 2015 ; Ronda et al., 2014).

I.4.4.1 Élimination de cuivre

Le cuivre (II) a été considéré comme l'un des ions les plus nocifs en raison de son effet toxique pour le corps humain et de son abondance d'origine naturelle dans l'environnement et en particulier dans les eaux usées. L'accumulation de cuivre (II) dans le corps humain provoque des maladies cérébrales, de la peau, du pancréas et du cœur (Turan et al., 2011), ce qui nécessite son élimination avant de le rejeter dans la nature.

Ronda et al. (2014), ont étudié la biosorption de cuivre en présence de plomb sur les noyaux d'olive et l'écorce de pin en batch système, et ils ont observé que le plomb n'a pas produit une interférence importante sur la biosorption de cuivre lorsque les deux ions métalliques sont présents dans la solution pour les conditions testées.

Christoforidis et al. (2015), ont étudié l'élimination de Cu (II) par la biomasse *Cystoseira crinitophylla* en batch système, et ils ont démontré que ce biosorbant peut être utilisé efficacement pour la décontamination de solutions aqueuses contaminées par du cuivre. Les mêmes résultats ont été obtenus par Kan et al. (2015), lors de l'élimination du cuivre (II) par la biomasse des champignons. Moyo et al. (2015) a préparé un biosorbant à faible coût à partir de la biomasse de l'enveloppe de graines de marula (*Sclerocarya de birrea*) pour l'enlèvement de Pb (II) et de Cu (II) d'une solution aqueuse en batch système, et ils ont montré que le biosorbant avait de meilleures performances pour l'élimination du Pb (II) que du Cu (II).

La biosorption de cuivre (II) à partir de solutions aqueuses par des déchets de tomate traités chimiquement a été étudiée par **Yargıç et al. (2015)** pour identifier l'efficacité d'élimination de ces ions métalliques. D'après les résultats trouvés, l'adsorption maximale a été réalisée à un pH de 8, avec un rendement d'élimination de 98%.

Martín-Lara et al. (2016) ont étudié l'élimination de Cu (II) par l'enveloppe conique du pin en présence du Pb (II), et ils ont démontré que ce biosorbant est efficace pour le traitement des solutions aqueuses contaminées par le cuivre et le plomb, avec une ingénierie importante sur la biosorption des deux métaux lorsque ils sont présents en même temps dans la solution pour les conditions testées ou le Pb (II) est mieux adsorbé (17,41mg/g) que le cuivre (II) (6,52mg/g).

La litière naturelle du peuplier tremblante a été utilisée par **Murat Dundar et al. (2008)**, pour la décontamination des eaux polluées par le cuivre. Ils ont démontré que ce biosorbant est efficace pour ce traitement à cause de sa capacité d'élimination importante, et qu'elle est de l'ordre de 94%, dans les conditions optimales.

Handan Ucun et al. (2009) ont étudié la biosorption de *Pinus sylvestris L.* pour l'élimination de cuivre et de zinc, La biosorption maximale de *P. sylvestris* était de 67% et 30% pour Cu (II) et Zn (II), respectivement en « mono – métallique système », ces résultats montrent que ce biosorbant a cependant un potentiel pour l'élimination des métaux lourds dans des solutions aqueuses.

Des études ont été effectuées par **XiaoJun Zuo et al. (2012)**, pour évaluer la performance de citronnelle immergée dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour adsorber le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le cadmium (Cd) dans des solutions mono et multi-métalliques. Les résultats ont montré que l'adsorption maximale est de 13,93 mg de Cu, 15,87 mg de Zn et 39,53 mg de Cd par gramme de citronnelle immergé.

D'autres déchets comme les coquilles de blé et la moelle de coir carbonisée ont montré une grande efficacité pour la séquestration de cuivre (**Basci et al., 2003**).

I.4.4.2. Elimination de zinc

Parmi les métaux lourds à éliminer, le zinc est particulièrement intéressant, en raison de sa forte toxicité à certaines concentrations, il peut être libéré dans l'environnement par des applications comme, galvanoplastie, métal- finition, les activités minières et de fonderie, de la peinture, des pigments, des industries de la céramique, du papier photographique, vulcanisation et textiles, **(Parab et al., 2006)**.

Lorsque les ions de zinc sont présents au-dessus du niveau de la toléré, ils causent des problèmes de santé graves, telles que le syndrome de détresse respiratoire, des crampes abdominales, des vomissements et des nausées, le cancer de la prostate, l'apoptose, la mort neuronale, etc., **(Plum et al., 2010)**. Par conséquent, il est essentiel de traiter les eaux usées rejetées par les industries, avant de les évacuer dans l'environnement. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande que la concentration maximale acceptable d'ions de zinc est de 3,0 mg / L, dans l'eau potable **(OMS, 1997)**.

Plusieurs recherches ont été faites sur l'élimination du zinc (II), en utilisant différents biosorbants à faible cout. Dans ce sens, **Shanmugaprakash et al. (2015)** ont utilisé les tourteaux de pongamia dégraissé (*Pongamia pinnata*), qui est un sous-produit solide obtenu après l'extraction d'huile pour l'élimination des ions de zinc, ils ont trouvé que ce sous-produit a une capacité d'adsorption de l'ordre de 60,15%, à un pH optimal égal à 5.

Plaza Cazón et al. (2013), ont étudié l'élimination du zinc (II) par l'algue *Undaria pinnatifida*. Ils ont démontré que ce dernier est un biosorbant approprié pour l'élimination du zinc dans des solutions monométallique avec une capacité d'adsorption de 1,53mmol/g, et en présence de Cd (II), avec une capacité d'adsorption de 0,30 mmol/g.

La biosorption du zinc à partir de solution aqueuse multi- métalliques sur les champignons *Aspergillus Niger* prétraités et séchés a été étudiée par **Hajahmadi Zahra et al. (2015)**. Ils ont conclu que ce type de champignon *A. niger* prétraité peut être utilisé comme un biosorbant peu coûteux, efficace et facilement cultivable pour l'élimination de Zn (II), Co (II) et Cd (II), de solution aqueuse, avec une efficacité d'élimination maximale de 92%, 81%, et 96%, respectivement, à un pH de 5.

Tossapol Limcharoensuk et al. (2015), ont utilisé des bactéries isolées à partir d'une mine de zinc en Thaïlande pour l'élimination du zinc (II) et de cadmium (II). Ils ont démontré que ces biosorbants peuvent être utilisés efficacement pour l'élimination de ces deux ions vus leur capacité maximale d'adsorption à un pH de 6 (17,7mg/g pour Zn (II), et 18,9mg/g pour Cd (II)). **Aderval et al. (2010)**, ont fait l'étude sur l'élimination simultanée et séparée de ces mêmes ions métalliques par des algues brune de variété (*Sargassum filipendula*), les résultats trouvés ont montré que ces algues présentent une haute affinité pour le Cd (II) que pour le Zn (II) adsorbés séparément « système singulier » ; pour une adsorption simultanée « système binaire », ils ont observé que l'interférence du Cd^{2+} sur la sorption de Zn^{2+} est moins intense.

Les déchets de colza ont été utilisé par **Carmen Paduraru et al. (2015)**, pour la décontamination des eaux polluées par le Zn (II). D'après les résultats, la biosorption présentait un maximum à un pH de 4,5 à 5. L'efficacité d'élimination de Zn (II) de la solution avec une concentration initiale de 72 mg /L a varié de 39% à 89% pour une augmentation de la dose de déchets de colza entre 2 et 30 g /L.

I.5. Facteurs de la biosorption

I.5.1 Les biosorbants

De nombreux exemples de biosorbants de natures diverses sont rapportés dans la littérature relative au domaine de la biosorption (tableau I.1 p.36). De nature végétale, fongique, algale ou minérale, les biosorbants ont des capacités de rétention très variées comprises entre 4,00 mg.g⁻¹ (adsorption du cuivre par la bentonite) et 455,7mg.g⁻¹(adsorption du zinc par la Coquille d'Anacarde). Il est cependant délicat de comparer ces données en l'état car les conditions opératoires sont très variables.

Certains auteurs ont souhaité quantifier la participation des différents constituants des biosorbants organiques afin d'étudier la contribution de chaque polymère. Une étude effectuée sur les fibres de grignons (**Nawirska, 2005**) de pommes, de poires, de roses musquées et d'aronia a montré des différences significatives liées à la nature des polymères et des métaux considérés voire de l'espèce utilisée. L'étude qui a été faite par **ASTIER (2010)**, montre une contribution principale des pectines puis des polyphénols et des hémicelluloses dans le cas de l'adsorption du plomb. Concernant le cadmium, les pectines sont également le principal polysaccharide d'adsorption mais

dans une moindre mesure ; l'adsorption sur les autres polymères est plus ou moins répartie en fonction de l'espèce. Dans ce cas, la contribution des lignines et de la cellulose dans le processus d'adsorption est relativement faible. Ces résultats sont cependant à modérer car la répartition des différentes classes de polysaccharides au sein des espèces est variable. C'est ce qu'ont montré **Casterline et Yuoh, 1993**, qui ont mis en évidence des niveaux de contribution des polysaccharides différents lors de l'adsorption du zinc.

I.5.2 Les adsorbats

Les polluants sont de natures diverses et fonction de la nature du site à dépolluer. De nombreux travaux concernent la biosorption de composés organiques comme les acides gras (**Hwu et al., 1997**) ou les herbicides (**Ratola et al., 2003**). Une autre application connue est la biosorption atmosphérique (**Majolagbe et al., 2010**) par les écorces par exemple qui permet de renseigner l'état de pollution d'un lieu précis. Notre étude s'est orientée vers l'élimination des éléments métalliques tels que le cuivre et le zinc. Classés parmi les éléments connus comme oligo-éléments anciennement appelés métalloïdes puis métaux lourds, ils sont désormais connus sous le nom d'éléments traces métalliques (ETM).

I.6 Les paramètres influençant la biosorption.

La biosorption est due à deux types de facteurs : les facteurs intrinsèques liés directement aux caractéristiques des biosorbants et les facteurs extrinsèques liés aux conditions expérimentales.

I.6.1 Les paramètres intrinsèques

Ces paramètres sont dus au couple biosorbant / métal en solution considéré. Une étude a été faite par **Martin-Dupont (2003)** sur la biosorption des cations métalliques par les écorces brutes, il a été montré que les capacités et l'affinité des écorces pour les métaux étaient sélectives et dépendantes,

- D'une part pour les métaux : de leurs caractéristiques physicochimiques (polarisabilité, enthalpie d'hydratation, nombre d'électrons célibataires).

- D'autre part pour les écorces : de leur composition chimique et plus précisément de la présence de fonctions carboxyliques (pectines et hémicelluloses) ou hydroxyles phénoliques (lignines) désignées comme responsables de l'adsorption.

1.6.2 Les paramètres extrinsèques

Contrairement aux paramètres intrinsèques pour lesquels l'expérimentateur ne peut agir, les paramètres extrinsèques ont fait l'objet de nombreuses recherches afin d'identifier les conditions expérimentales optimales. Ces études portent sur la taille des particules, la nature des contre-ions en solution, la présence d'autres contaminants susceptibles de s'adsorber, le pH des solutions ou encore le rapport solide/liquide dans le cas d'une adsorption en batch.

- Si la taille des particules ne devrait pas, en théorie, influencer les propriétés d'adsorption, de manière générale, plus la granulométrie est faible, plus la capacité de rétention n'est élevée (**King et al., 2008**).
- La nature des contre-ions en solution conditionne la disponibilité des cations métalliques en solution (**Randall et al., 1974**). En effet, au cours de l'échange d'ions, les protons relargués dans le milieu vont s'apparier avec les anions ; les paires d'ions formées sont d'autant plus dissociées que l'acide conjugué est fort : dans ce cas, les protons seront plus disponibles pour l'adsorption et entreront davantage en compétition avec les cations métalliques. C'est pourquoi les solutions de chlorure, sulfate ou nitrate défavorisent l'adsorption par rapport aux solutions d'acétate par exemple.
- La compétition avec d'autres éléments limite la biosorption ; elle peut avoir lieu avec des composés organiques (**Ratola et al., 2003**) ou des solutions métalliques multiéléments (**Pagnanelli et al., 2005**).
- Le pH conditionne la forme d'une espèce en solution. Les ions métalliques doivent être présents sous forme soluble (non précipités sous forme d'hydroxydes par exemple) en milieu légèrement acide. Cependant, l'activité des protons ne doit pas être trop forte pour ne pas trop interférer avec les cations à adsorber. La plupart des expériences mises en place dans la littérature sont effectuées pour des pH compris entre 4 et 6 avec des différences fonction des cations métalliques.
- Si dans le cas d'une adsorption en colonne, la masse de biosorbant est fixée, en batch la quantité de biosorbant en solution influe sur les capacités de rétention (**Munagapati et al., 2010**). La littérature distingue deux cas : plus la quantité de

biosorbant en solution est élevée, plus la capacité de rétention est faible ; à l'inverse plus la quantité de biosorbant est élevée, plus la solution est dépolluée (la concentration résiduelle en ions métalliques à l'équilibre est faible).

L'analyse des résultats de recherche sur l'élimination de métaux lourds par différentes techniques, montre l'intérêt croissant des chercheurs de trouver un moyen efficace et en même temps économique pour l'élimination des ions de métaux lourds qui restent des polluants nocifs et persistants. Bien que différentes solutions soient apportées, aussi bien à l'échelle des études scientifiques ou à l'échelle des applications industrielles, d'autres voies restent à explorer, notamment dans l'utilisation de biosorbants qui sont valorisables.

Partie II

Etude de la théorie d'adsorption –
cas de l'adsorption de métaux lourds

II.1 Introduction

Les principales méthodes conventionnelles employées pour l'épuration des eaux contaminées en métaux lourds reposent sur la neutralisation et la précipitation (Aderhold et al., 1996), l'oxydation ou la réduction chimique, les traitements électrochimiques (Kongsricharoern et al., 1996), les techniques de séparation membranaire (Madaeni et al., 2003) comme l'osmose inverse, l'échange d'ions (Aderhold et al., 1996) et l'adsorption (Crini, 2005). Bien que très efficaces, ces méthodes sont parfois coûteuses à grande échelle et nécessitent la création d'installations spécifiques. Par ailleurs, dans un contexte de développement durable, les grands noms de l'industrie du traitement de l'eau semblent promouvoir le développement des écotecnologies, ce qui explique sans doute l'émergence d'alternatives technologiques privilégiant le recours à l'utilisation d'adsorbants d'origine naturelle.

La mise en œuvre de la biosorption fait appel aux technologies déjà existantes dans le secteur de l'échange d'ions ou de l'adsorption sur des charbons actifs. La biosorption met en jeu des mécanismes complexes et variables qui sont le reflet à la fois de la diversité chimique du matériau biosorbant mais aussi du type de métal à adsorber.

II.2 Types d'adsorption

II.2.1 Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est définie comme un phénomène strictement dépendant des forces physiques de surface incluant l'ensemble des forces électrostatiques. L'énergie de la physisorption est reportée comme se situant entre 2 et 40 kJ mol⁻¹ (Kotrba et al., 2011). Srivastava et Goyal (2010) ajoutent que le processus est réversible, non spécifique, et qu'il peut conduire à une sorption multicouche du moment que les forces impliquées sont suffisamment fortes pour agir à distance.

II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Selon Kotrba et al. (2011), la chimisorption est définie comme un processus spécifique qui fait appel à des forces de valence, dont l'intensité est plus grande que les forces impliquées dans la physisorption (20 – 900 kJ mol⁻¹) et dont la nature est similaire à celles opérant lors de la formation de composés chimiques.

La complexation et la chélation sont des exemples de chimisorption. Les auteurs indiquent par ailleurs que la chimisorption agit à de faibles distances (0,1 - 0,2 nm). **Srivastava et Goyal (2010)** et **Gadd (2009b)** donnent la même définition de la chimisorption à cela près qu'ils y incluent l'échange d'ions. Cette classification ne semble pas pour autant pertinente puisque ces auteurs indiquent dans le même temps que la chimisorption est un processus irréversible contrairement à l'échange d'ions qui est un processus réversible.

II.3 Mécanisme de la biosorption

La biosorption est définie comme un état d'équilibre entre un biosorbant et un cation métallique en solution. Le phénomène de biosorption est souvent présenté comme un échange d'ion où les cations métalliques présents en solution sont échangés contre un proton à la surface de biosorbant (Figure II.1). Un tel mécanisme trouve son origine dans la composition chimique des biosorbants où les fonctions acide carboxylique des pectines (**Khotimchenko et al., 2007, Kartel et al., 1999**), les fonctions phénoliques des tanins condensés(**Tondi et al., 2009**) et des lignines(**Guo et al., 2008**) sont désignées comme les principaux sites d'adsorption. L'adsorption sur les autres constituants est aussi envisageable. C'est notamment le cas des hémicelluloses (**Hu et al., 2010**) ou de la cellulose(**Al-Ghouti et al., 2010**).

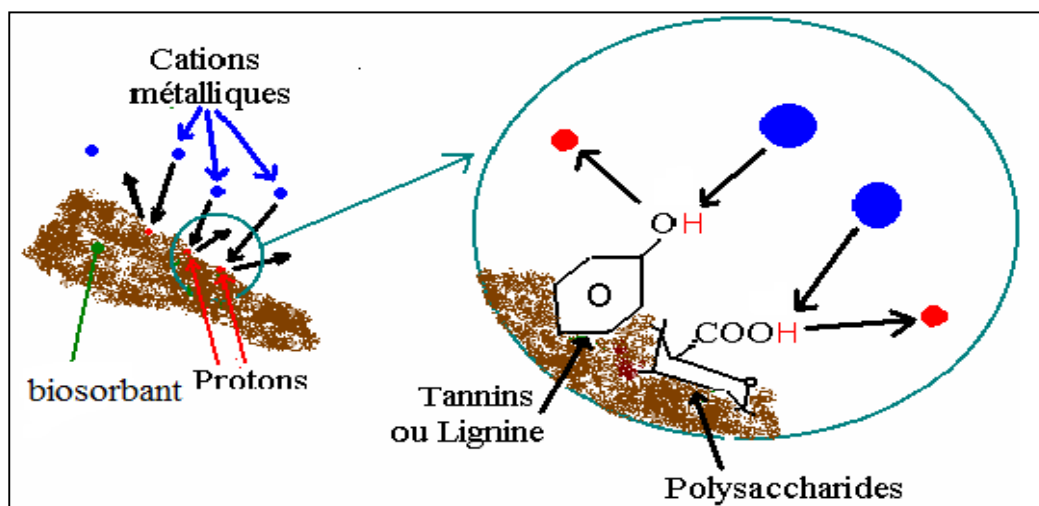


Figure II.1 : Mécanisme de la biosorption(**ASTIER, 2010**)

II.4 Isothermes d'adsorption

Depuis de nombreuses années, plusieurs équipes ont souvent souhaité modéliser la biosorption. Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour décrire ce phénomène. Dans ce contexte, l'adsorption définit des réactions de surface permettant l'accumulation des matières organiques ou inorganiques à l'interface solide-liquide. Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction des cations métalliques fixés au biosorbant et la fraction des cations restant libres en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange.

II.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

La description de l'équilibre d'adsorption est fondamentale pour caractériser un couple adsorbant/adsorbant solide. Les isothermes d'adsorption d'un composé peuvent présenter plusieurs formes ; elles sont divisées en cinq groupes (Figure II.2) suivant la classification proposée par **Brunauer (1940)**.

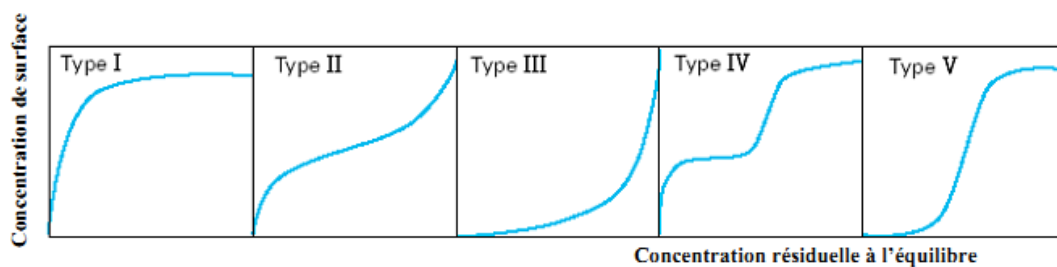


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption

- Isotherme de type I : adsorption favorable sur des solides microporeux. La quantité adsorbée est importante même pour de faibles concentrations de polluant.
- Isothermes de type II et III : elles sont généralement observées pour des adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. Pour chaque système, il y a une progression continue avec la création de multicouches d'adsorption. Elle est due à une condensation capillaire dans les mésopores.
- Isothermes de type IV et V : dans ces cas, l'adsorption est dite défavorable puisqu'il faut une forte concentration de composé en phase liquide pour avoir des quantités adsorbées importantes.

II.4.2 Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante.

Parmi les modèles les plus employés, on distingue :

II.4.2.1 Isotherme de LANGMUIR

Le modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (**Langmuir, 1916**). Les hypothèses initiales sont :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;
- Tous les sites actifs sont identiques.
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule d'adsorption (adsorption monocouche) ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie ci-dessous (équation II.1)

$$K_0 = \frac{a_{\text{complexe}}^{\text{eq}}}{(a_{\text{sites libres}}^{\text{eq}} \cdot a_{\text{soluté}}^{\text{eq}})} \quad (\text{II.1})$$

Où

K_0 : constante thermodynamique d'équilibre

$a_{\text{(complexe)eq}}$: activité du complexe à l'équilibre

$a_{\text{(sites libres)eq}}$: activité des sites libres à l'équilibre

$a_{\text{(soluté)eq}}$: activité de soluté à l'équilibre

En remplaçant les activités par des concentrations, et K_0 par b , l'équation devient (II.2) et (II.3) :

$$b = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (\text{II.3})$$

b : Constante d'équilibre de LANGMUIR.

θ : Taux de recouvrement

Des développements de l'équation II.3 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature deux d'entre elles sont très couramment utilisées (équation II.4 et II.5) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot C_e \cdot q_m} \quad \text{« Langmuir I »} \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{« Langmuir II »} \quad (\text{II.5})$$

Où

q_m : capacités d'adsorption maximale, exprimées en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre, exprimées en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

b : constante de Langmuir, exprimée en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. Notons que b est souvent appelé « K_L » ou « L ».

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre, exprimée en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel « R_L » (équation II.6)

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (\text{II.6})$$

Où

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat en solution, exprimée en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Si $R_L > 1$: les conditions d'adsorption sont défavorables.

Si $R_L < 1$: les conditions d'adsorption sont favorables.

Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

II.4.2.2 Isotherme de FREUNDLICH

Le modèle simple et empirique de Freundlich (**VAN BEMMELEN 1888 ; FREUNDLICH, 2000**) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas. Notamment sur les surfaces hétérogènes accompagnée avec des interactions entre les molécules adsorbées

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{II.7})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e (équation II.8)

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{II.8})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e (équation II.9)

$$\log K_d = \frac{1}{n} \log K_F + \left[\frac{(n-1)}{n} \right] (\log q_e) \quad (\text{II.9})$$

K_F : est une constante relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)}.\text{L}^n.\text{g}^{-1}$. la relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption (q_m) est donnée par (équation II.10)

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (\text{II.10})$$

La constante « n » donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Si les valeurs de (n) sont comprise entre 0.1 et 0.5, alors il s'agit d'une bonne adsorption (**Boast, 1988**), alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0.5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$)

II.4.2.3 Isotherme de TEMKIN

Le modèle de Temkin (**Temkin, 1940**) repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît 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 (**McIntyre et al., 1983**).

Plusieurs auteurs proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant (q_e) ou (θ) en fonction de $\ln C_e$ (équation (II.11)).

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_0 \cdot C_e) \quad (\text{II.11})$$

Où

$R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

T : température absolue en (K).

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption en (J. mol^{-1}).

K_0 : constante de Temkin en (L. mg^{-1}).

Le tracé de (q_e) en fonction de $\ln C_e$, permet de déterminer K_0 ou $B_T = \frac{q_m \cdot RT}{\Delta Q}$.

II.4.2.4 Autres modèles mathématiques

D'autres modèles mathématiques sont parfois signalés dans la littérature. Souvent plus complexes, ils demeurent moins utilisés. Ils résultent parfois de modèles existants comme celui de TOTH, qui découle du modèle de Langmuir pour l'adsorption en phase gazeuse (**Ho et al., 1998**), mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène ; ou celui proposé par DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R). 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 de pores.

II.4.2.5 Isothermes d'adsorption de mélanges

Les procédés d'adsorption industriels impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Pour ces systèmes, il est important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes de coadsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances des procédés. Les mesures des isothermes de coadsorption sont nettement plus compliquées que dans le cas des corps purs, ce qui rend particulièrement intéressant le développement des modèles de coadsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs. En pratique, le succès des modèles de coadsorption prédictifs reste cependant souvent limité en raison des non-linéarités des systèmes d'adsorption causées par la non-linéarité de la solution adsorbée d'une part et par l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant d'autre part.

II.4.2.5.1 Isotherme de Langmuir généralisé

Le modèle de coadsorption le plus simple à utiliser reste celui de Langmuir généralisé au cas d'un mélange (**Pagnanelli et al., 2002**):

$$q_{ei} = \frac{b_i q_{max} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}} \quad (\text{II.12})$$

Où

q_{ei} : capacité de biosorption à l'équilibre pour le métal « i », exprimée en (mg/g)

C_{ei} et C_{ej} sont les concentrations à l'équilibre pour le métal « i » et « j », respectivement, exprimées en (mg/L).

q_{max} : La capacité de biosorption maximale théorique.

b_i et b_j : les constantes d'équilibre de Langmuir pour le métal "i" et "j", respectivement

q_{max} , b_i et b_j , sont obtenues par ajustement de l'équation avec des données expérimentales pour un système multi -métallique.

II.4.2.5.2 Isotherme de Langmuir-Freundlich généralisé

La formule généralisée du modèle de Langmuir-Freundlich pour un mélange est (Ruthven, 1984):

$$q_e = \frac{q_{max} b_i c_i^{m_i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j c_j^{m_j}} \quad (II.13)$$

Où

b_i et b_j : les constantes d'équilibre de Langmuir-Freundlich isotherme pour le métal "i" et "j", respectivement

m_i et m_j : sont les paramètres de l'isotherme

II.5 La cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases. Elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée (q_t) à l'instant (t) et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e). La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Les équilibres d'adsorption et la cinétique d'adsorption d'un matériau peuvent être modélisés. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (modèle de premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle d'élovich et le modèle de diffusion.

II.5.1 Modèle pseudo-premier-ordre (modèle de Lagergren)

Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut être décrite par la relation suivante (équation II.14) :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.14})$$

Où

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min).

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

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

L'intégration de cette équation donne (équation II.15)

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - [(k_1 t)/2.303] \quad (\text{II.15})$$

La détermination des valeurs de (k_1) et (q_e) se fait d'après le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t .

II.5.2 Modèle pseudo-second-ordre

C'est le modèle le plus approprié pour la description du comportement cinétique d'adsorption, dans lequel la sorption chimique est l'étape de contrôle de la vitesse. Il est présenté comme suit (**Ho et McKay, 1998**) (équation II.16)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.16})$$

Où

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

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

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

En intégrant l'équation (II.16), elle devient (équation II.17) :

$$t/q_t = \left[1 / \left(k_2 q_e^2 \right) \right] + t/q_e \quad (\text{II.17})$$

Les constantes peuvent être obtenues à partir du tracé de (t/qt) en fonction de (t)

II.5.3 Modèle de diffusion

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux (**Lopez et al., 2000**) et qui sont les suivantes :

1. Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
2. Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
3. Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores.
4. Les interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation, et précipitation.

Le modèle de la diffusion de la phase liquide vers la phase solide est représenté par l'équation (**Kumar et al., 2011**) (II.18) :

$$-\log \left(1 - \left(\frac{qt}{q_e} \right)^2 \right) = \left(4\pi^2 \times \frac{D}{2.3d^2} \right) \times t \quad (\text{II.18})$$

Où

qt : quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹).

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

D : diffusivité de matériau adsorbant (cm².s⁻¹), déterminé d'après le tracé de

$-\log (1 - (qt/q_e)^2)$ en fonction de temps (t).

d : diamètre d'une particule d'adsorbant (cm).

t : temps (min).

II.5.4 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des sites très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat-adsorbant (**Elovich, 1962**). Bien que l'équation d'Elovich ne fournisse aucun élément de preuve du mécanisme, elle est avérée adaptée aux systèmes très hétérogènes. Ce modèle est représenté par l'équation suivante (II.19) :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-(\beta qt)} \quad (\text{II.19})$$

En simplifiant l'équation (II.19), elle s'écrit comme suit (équation II.20) :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.20})$$

Où

α : Le taux d'adsorption initial (mg/g min)

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

La courbe de (qt) en fonction de ln(t) devrait donner un rapport linéaire avec une pente de $1/\beta$, et une interception $(1/\beta) \ln(\alpha\beta)$.

II.6 .Etude thermodynamique

La notion de thermodynamique est très importante en chimie car cette science s'intéresse au bilan énergétique des réactions. Le phénomène de biosorption est le plus souvent décrit par les auteurs au travers de la capacité maximale de rétention et par l'affinité. Cette dernière traduit l'état d'équilibre d'adsorption et permet de calculer l'énergie mise en jeu lors du processus de biosorption. Les valeurs négatives de l'énergie libre traduisent un phénomène spontané de l'adsorption. Cependant, l'enthalpie, représentant l'énergie mise en jeu lors de la réaction, peut être négative (phénomène endothermique) ou positive (phénomène exothermique). Les valeurs de l'entropie sont pour leurs parts très faibles.

La relation entre la constante d'équilibre de biosorption et la température peut être exprimée par l'équation (II.21) de van't Hoff représentée comme suit (**Atkins et al. 2010**) :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{II.21})$$

La forme intégrée de l'équation (II.21) peut être écrite comme suit (II.22) :

$$-\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (\text{II.22})$$

Si la constante C est remplacée par $(-\Delta S^\circ/R)$, on peut obtenir l'équation(II.23) suivante :

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.23})$$

La variation de l'énergie libre de Gibbs d'adsorption est donnée par la relation (II.24)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (\text{II.24})$$

Si on remplace l'équation (II.23) dans l'équation (II.24) on aura l'équation (II.25) suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.25})$$

Où

k : c'est la constante d'équilibre de biosorption. ($k=C_e/C_0-C_e$).

R : c'est la constante des gaz parfait égale à 8.314 J.mol^{-1} .

T : c'est la température absolue en kelvin (K).

La pente et l'interception de $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° et ΔS° .

II.6.1 Énergie d'activation

L'énergie d'activation peut être considérée comme l'énergie cinétique minimale requise pour qu'une réaction particulière se produise et en tant qu'elle fournit une mesure de la barrière d'énergie que les ions doivent surmonter avant d'être fixée par le biosorbant.

L'énergie d'activation peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius : **(Hameed, 2009)**

$$\ln k' = \ln A - E_a/RT \quad (\text{II.26})$$

Où

k' : Constante de vitesse déduite après modélisation de la cinétique.

A : Facteur pré exponentiel ou facteur de fréquence tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques.

E_a : L'énergie d'activation (KJ.mol^{-1})

Le tracé du graphe $\ln k'$ en fonction de $(1/T)$ est une droite qui ne passe pas par l'origine dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer l'énergie d'activation et la constante (A).

Partie III

Méthodologie d'étude des
caractéristiques relatives à
l'adsorption d'ions de zinc et de
cuivre par les péricarpes de glands
de chêne vert

III.1 Présentation des péricarpes de glands de chêne vert

Les PGC (figure III.1) retenus dans la présente étude sont issus des glands de chêne appartenant à l'espèce *Quercus-ilex L* (tableau III.1). Ils ont été prélevés au niveau de la région de sidi Yahia (Bouira), le mois d'octobre 2014. Puis ils ont été stockés ou conditionnés dans des sachets en plastique dans un endroit sec à température ambiante.

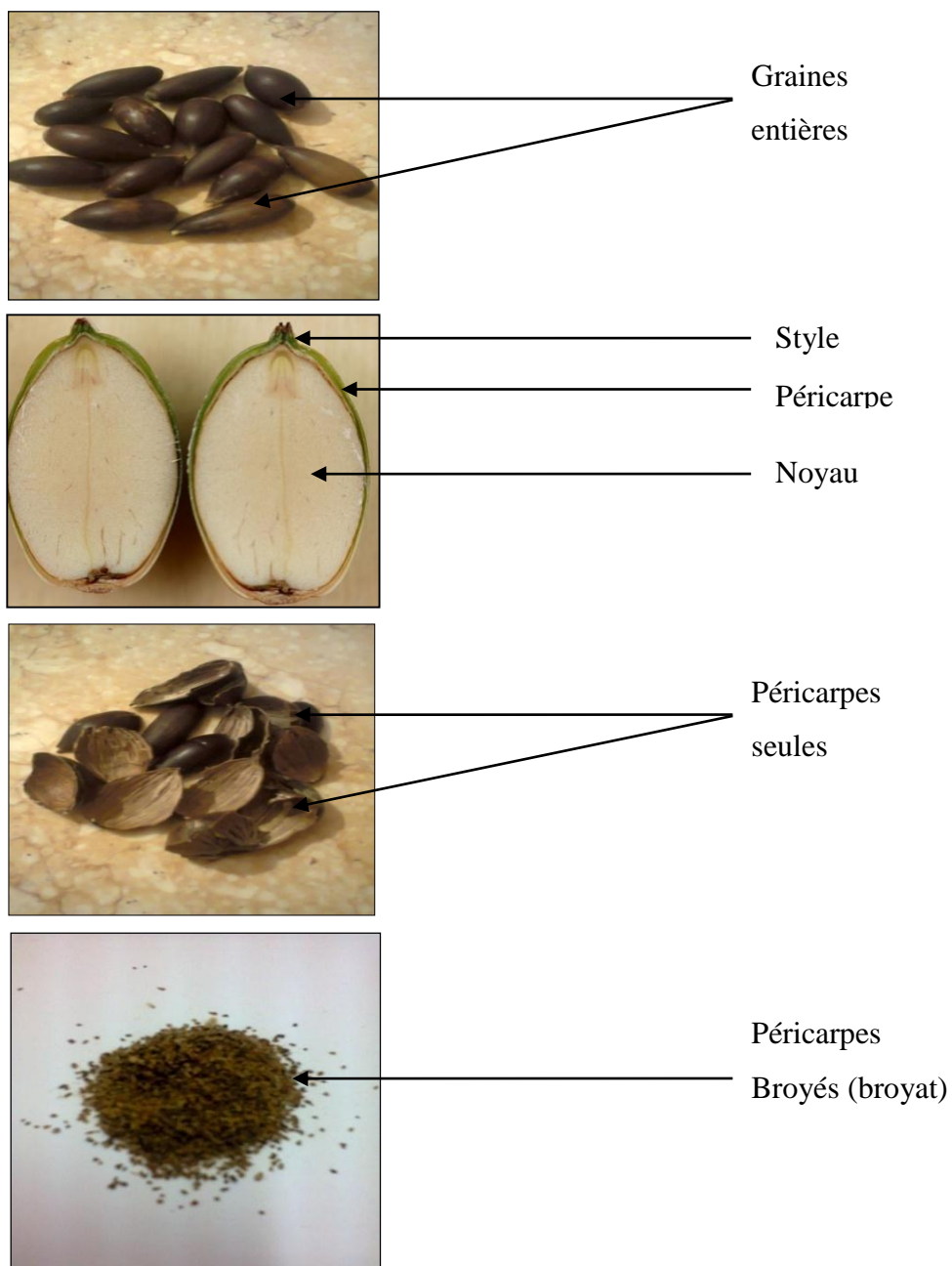


Figure III. 1 : Différentes parties de la graine du gland (*Quercus ilex L*) (originale)

Tableau III.1 : Systématique de l'échantillon

Règne : Plantae. Sous règne : Tracheobionta ou Plantes vasculaires	Famille : Fagaceae
Embranchement : Magnoliophyta ou Spermaphytes Angiospermes	Genre : <i>Quercus</i>
Classe : Magnoliopsida ou Dicotylédones. Sous classe : Hamamelidae	Espèce : <i>ilex</i> L.
Ordre : Fagales	Classification phylogénétique. Classe : Eudicots . Sous classe : EurosidsI. Ordre : Fagales. Famille : Fagaceae

III.2 Préparation des PGC

L'essai d'obtention de la poudre d'adsorbant à partir des PGC se fait selon l'organigramme présenté dans la figure III. 2 :

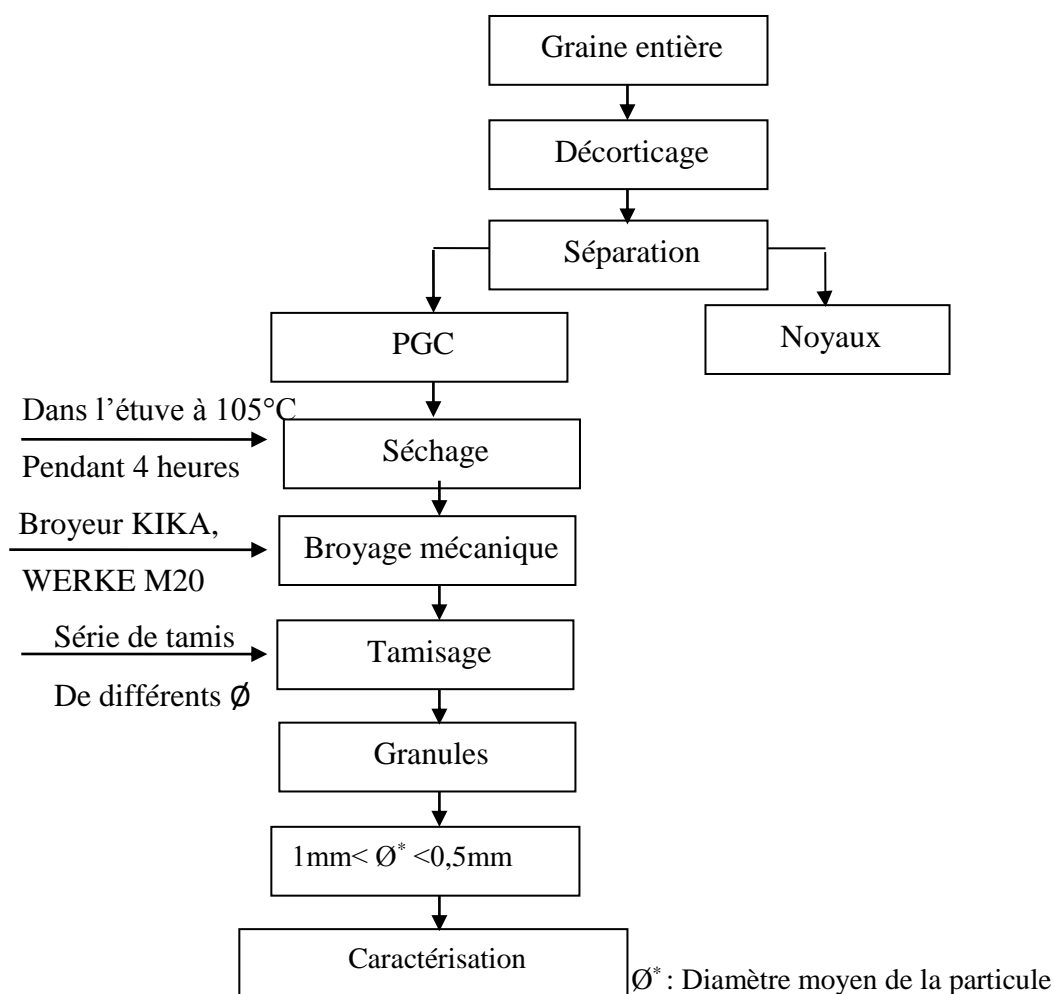


Figure III.2 : Préparation des PGC pour l'obtention de l'adsorbant

Afin d'obtenir l'adsorbant approprié, les graines des glands de chêne subissent :

- **Un décortiquage** : qui sert à séparer les deux parties de la graine, le noyau et le Péricarpe ; ce dernier, subit :
- **Un séchage** : dans une étuve de type DAIHAN LABTECH à 105°C pendant 4 heures, pour assurer l'élimination du maximum d'eau.
- **Un broyage** : à l'aide d'un broyeur mécanique de type KIKA WERKE M20, qui va permettre l'obtention des granules de péricarpes de différents diamètres.
- **Un tamisage** : par l'utilisation d'une série de tamis type RETCH, AS200 de diamètre variant de 1,6- à 0,1mm. après un test d'adsorption sur les différentes granulométries ; la fraction sélectionnée comme étant la plus adsorbante subit une caractérisation, et sert l'adsorbant pour la suite du travail.

III.3 Caractérisation de l'adsorbant

La caractérisation d'un adsorbant s'impose par ses applications pratiques multiples telles que la décoloration, la désodorisation, la décontamination.... (Ayrat, 2009).

III.3.1 Analyse physico-chimique

L'utilisation de l'adsorbant, notamment à l'échelle industrielle nécessite que celui-ci soit caractérisé sur le plan physico-chimique. C'est pourquoi, différents paramètres sont déterminés afin de caractériser les particules de PGC retenus dans la présente étude pour être employées comme biosorbant de deux ions métalliques : le zinc et le cuivre. Il s'agit de la granulométrie, de la masse volumique, de l'humidité, du taux de cendre, de dosage des fibres et du pH.

III.3.1.1 La granulométrie

Les différentes granulométries des échantillons sont sélectionnées par tamisage à l'aide d'une série de tamis (marque RETCH, type AS200) de dimension de mailles différentes. La taille des particules est comprise entre 1,6 et 0,1mm.

III.3.1.2 La masse volumique apparente

La masse volumique apparente (ρ_a) qui est définie comme étant le rapport de la masse d'adsorbant sur son volume totale, a été déterminée en utilisant la méthode du poids rapportée par **Singh et Goswami, (1996)**.

Un pycnomètre de 50ml est d'abord rempli de l'adsorbant puis pesé. La masse volumique apparente est calculée sur la base de la masse (m_0), en gramme de l'adsorbant et le volume (V_0) du pycnomètre selon la formule (III.1).

$$\rho_a \left(\frac{g}{ml} \right) = \frac{m_0}{V_0} \quad (III.1)$$

Où

m_0 : masse de l'adsorbant (g).

V_0 : volume de pycnomètre (ml).

III.3.1.3 L'humidité

L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, elle est déterminée par la méthode normalisée NF-T 60-305 (AFNOR 1982), elle est basée sur le séchage de l'adsorbant dans une étuve à 105°C ±2 jusqu'à ce que son poids reste constant, elle est calculée par la relation (III.2) suivante :

$$H(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} \cdot 100 \quad (\text{III.2})$$

Où

H : Humidité en pourcentage massique (g/100g de mh)

M₀ : Masse d'adsorbant avant le séchage (g)

M₁ : Masse d'adsorbant après le séchage (g)

III.3.1.4 Le taux de cendres

Il permet de connaître la part de la matière minérale dans l'adsorbant. Il est déterminé par la méthode AFNOR-NF 04-208 (1980) elle est basée sur la pesée d'1g d'adsorbant dans un creuset à calcination, Placé dans un four à moufle réglé à 600°C pendant 2heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, les cendres sont pesées à l'aide d'une balance analytique (marque KERN) à 0,0001g de précision.

Le taux de cendres est exprimé par l'équation (III.3) :

$$C(\%) = \frac{P_2}{P_1} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

Où

C : le taux de cendre en pourcentage massique (g/100g de ms)

P₁ : poids de l'adsorbant (g)

P₂ : poids des cendres dans le creuset (g)

III.3.1.5 Le pH

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution. Dans un ballon muni d'un réfrigérant, une masse de 2g d'adsorbant est placée ; à laquelle un volume de 100ml d'eau distillée est ajouté. Un chauffage à reflux est procédé pendant 30min. après un refroidissement, le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (type JENWAY) selon la méthode NF-V05-108 (AFNOR, 1982).

III.3.1.6 Dosage des fibres

La composition chimique des péricarpes de glands de chêne vert tenant en compte la lignine, les hémicelluloses, et la cellulose a été déterminée selon les méthodes classiques d'analyse rapportée par **Li et al. (2004)**.

III.3.1.6.1 Dosage des extractibles

Une masse de 6g de PGC séchés est mise dans un mélange de benzène et d'éthanol dont le rapport volumique est 2/1, et agitée avec un agitateur magnétique pendant 3 heures. Le résidu est séparé du mélange par filtration, puis séché dans une étuve à 80°C jusqu'au poids constant, puis pesé après refroidissement à la température ambiante dans un dessiccateur. Le pourcentage en masse des matières extractives est calculé par l'équation (III.4) :

$$W1 (\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Où

W_1 : pourcentage des matières extractives (g/100g de ms).

M_0 : masse de l'échantillon en (g) avant extraction (lixiviation).

M_1 : masse de résidu en (g) après lixiviation.

III.3.1.6.2 Dosage des hémicelluloses

Après le processus de lixiviation cité ci-dessus (dosage des extractibles), la masse de résidu (M_1) est mise dans un ballon, auquel sont ajoutés 150mL de NaOH à 0,5M. Le mélange est bouilli pendant 3,5 heures sous reflux. Et le résidu du mélange est séparé par filtration et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à disparition des ions Na^+ . Le résidu est ensuite séché puis refroidi à température ambiante dans un dessiccateur, puis pesé. Soit M_2 la masse de ce résidu final. Le pourcentage en poids (W_2) des hémicelluloses est calculé par l'équation (III.5) :

$$W_2 (\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_0} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

Où

W_2 : pourcentage en poids des hémicelluloses (g/100g de ms)

M_1 : la masse de résidu après lixiviation(g)

M_2 : la masse de résidu final (g)

III.3.1.6.3 Dosage des lignines

Une masse d'un gramme de résidu d'extraction est mis dans un creuset puis séché dans une étuve à 105-110°C jusqu'à poids constant. Soit (M_3) le résidu obtenu qui est ensuite refroidi dans un dessiccateur puis pesé. 30mL d'acide sulfurique à 72% sont versés lentement sur le résidu. Le mélange maintenu à 14°C pendant 24 heures, puis dilué avec 30mL d'eau distillée. Le tout est porté à ébullition sous reflux pendant 1 heure. Après refroidissement et filtration, le résidu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et est séché dans une étuve à 80°C, puis refroidi dans un dessiccateur à température ambiante afin d'être pesé. Soit (M_4) la masse du résidu obtenu. Le pourcentage de la lignine en poids est calculé par l'équation (III.6) suivante:

$$W_3 (\%) = \frac{M_4 \times (1 - W_1)}{M_3} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

III.3.1.6.4 Dosage de cellulose

La quantité de la cellulose exprimée en % (g/100g de ms) est déduite selon l'équation (III.7) suivante :

$$W_4 (\%) = 100 - (W_1 + W_2 + W_3 + C_E) \quad (\text{III.7})$$

Où

W_1 : Pourcentage en (g/100g de ms) des matières extractives

W_2 : Pourcentage en (g/100g de ms) des hémicelluloses.

W_3 : Pourcentage en (g/100g de ms) des lignines.

C_E : pourcentage en (g/100g de ms) des cendres.

III.3.2 Analyses structurales

III.3.2.1 Analyse par fluorescence X

C'est une analyse qui permet de déterminer les éléments qui existent dans une matière telle que les PGC comme : Fe, Cu, Ca, K, etc. On aura par cette analyse les pourcentages de ces éléments sous forme d'oxydes. L'appareil utilisé pour cette analyse est le spectromètre de fluorescence X de marque MagiX Pro XRF. L'échantillon réduit en poudre et préparé (perle boratée) est soumis à une source de rayonnement X secondaire de la fluorescence caractéristique de sa composition chimique. Le spectre obtenu dépend très peu de la combinaison chimique dont laquelle se trouve l'élément.

III.3.2.2 Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les groupements fonctionnels de l'échantillon ont été caractérisés par l'utilisation d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), de type BRUKER ALPHA-T. Le domaine de fréquence étudié est compris entre 4000 et 400 Cm^{-1} . Pour cette analyse 5mg de l'échantillon ont été homogénéisés avec 150mg de KBr puis pressés pendant deux minutes en utilisant une presse hydraulique pour préparer des pastilles de 1 mm d'épaisseur. Les pastilles ont été séchées à 80°C pendant 120min, puis stockées dans un dessiccateur. La pastille pure de KBr a été utilisée comme référence.

III.3.2.3 Analyse par BET

Cette analyse a été réalisée par l'adsorption de N₂ à 77 K en utilisant un appareil type Quantachrome Nova Win2. Avant de mesurer l'adsorption de N₂, l'échantillon a été soumis à un dégazage pendant 6 heures à une pression finale de $133,32 \times 10^{-4}$ Pa. La surface spécifique ou la taille des pores / volume a été estimée à partir du volume de N₂ (sous forme liquide) maintenue à une pression relative estimée selon le rapport (P / P₀) de 0,99.

III.3.2.4 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des particules de l'échantillon a été examinée en utilisant un microscope électronique à balayage type ESEM XL30 filament avec une tension d'accélération de 20,0 kV. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière, ou un faisceau d'électron balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de trois dimensions de la surface.

III.3.2.5 Analyse thermique (ATG/DSC)

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétrique (ATG), sont basées sur la mesure de la variation du flux thermique et de la masse d'un échantillon en fonction de la température, respectivement. Cette analyse a été effectuée sur un appareil de la marque NETZSCH 409 PC LUXX sous une atmosphère contrôlée (azote) pour éviter la combustion de la matière. Elle a pour intérêt d'étudier la thermo- stabilité de la matière.

Pour cela 5mg de l'échantillon sont placés dans un creuset, alors qu'un autre creuset vide de référence est placé dans l'autre côté de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de la température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à plus de 600°C, suivant une rampe de 10°C par minute. Le thermogramme correspondant est donné à l'aide de l'appareil piloté à un microordinateur.

III.4 Etude de l'adsorption en système batch

III.4.1 Préparation de la solution d'adsorbat

Les solutions de zinc et de cuivre ont été préparées à partir de $ZnCl_2$ et $Cl_2Cu.2H_2O$, produits purs (99,99%), fournis par Merck. Notre solution d'étude est une solution complexe ou un mélange constituée de ces deux cations métalliques dont la raison de 50mg/L chacun ; c'est sur cette solution des essais d'adsorption ont été effectués afin d'étudier l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption des PGC.

- **Analyse par absorption atomique (SAA)**

Un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) type SOLAAR (AASPECTROMETER THERMO ELEMENTAL) a été utilisé pour effectuer cette analyse afin de doser les concentrations en zinc et en cuivre dans les solutions à analyser.

Les différents prélèvements effectués après les essais d'adsorptions ont été filtrés et dilués avant d'être dosés par SAA au niveau de l'UR-MPE (UMBB).

III.4.2 Étude paramétrique

L'étude paramétrique consiste à optimiser les paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption des métaux sur un adsorbant préparé à partir d'un déchet agricole « les péricarpe de glands de chêne vert » sous sa forme brute. Les paramètres étudiés sont les suivants :

- La granulométrie.
- Le pH de la solution.
- Le temps de contact.
- La dose de biosorbant.
- La concentration initiale du mélange.
- L'effet de la température.

Chaque expérience a été réalisée en mélangeant 100 ml de solution composée de Cu (II) et Zn (II) avec une quantité de 2g de PGC dans un bêcher de 250 ml. Le pH de la solution a été ajusté avec NaOH à 1 N et HCl concentré. Les expériences dans lesquelles les effets de la granulométrie, du pH, du temps de contact, de la dose de

biosorbant, de la concentration initiale du mélange Zn (II) et Cu (II), et de la température ont été examinés.

Les gammes de ces paramètres considérés étaient 1,6-0,1mm ; 2,0 à 9,0 ; 5-140 min ; 0,2-2g / 100mL ; 100-500 mg / L, et 20-40°C, respectivement.

La quantité des ions éliminés du Zn (II) et du Cu (II), par le biosorbant q_e (mg / g) a été calculée d'après l'expression (III.8) :

$$q_e = v \times (C_0 - C_e) / m \quad (\text{III.8})$$

Le rendement de biosorption des ions Zn (II) et Cu (II), a été calculé en utilisant l'équation (III.9) exprimée comme suit :

$$R(\%) = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad (\text{III.9})$$

Où

C_0 et C_e , sont les concentrations initiales et finales (à l'équilibre) des ions de Zn (II) et Cu (II) dans la solution (mg/L), respectivement.

m : la masse de biosorbant en (g).

v : Volume de la solution (L).

III.4.3 Modélisation à l'équilibre

L'interaction adsorbant - adsorbant est indiquée par les isothermes d'adsorption. Il est important d'établir les corrélations les plus appropriées pour les données du système d'équilibre pour optimiser la conception du procédé d'adsorption. Les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisées pour corréler les données d'équilibre d'élimination de ces deux ions. Les modèles de régression sont généralement les plus utilisées pour trouver l'isotherme adéquate, ainsi que les coefficients de corrélation R^2 sont évalués pour comparer l'aspect pratique de l'équation d'isothermes.

III.4.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée dans les conditions optimales, en mélangeant 2g d'adsorbant avec 100mL de la solution complexe métallique. Le mélange est maintenu en suspension sous une agitation magnétique suffisante de 350 tours/min, pour assurer une bonne homogénéité du système. Les prélèvements des échantillons sont effectués à des intervalles du temps réguliers et définis préalablement allant de 0.00 à 240 min, et avec un rapport masse /volume constant.

La cinétique d'adsorption du Zn (II) et du Cu (II) a été modélisée par quatre modèles : le modèle pseudo-premier ordre, pseudo -second ordre, modèle d'Elovich, et le modèle de diffusion.

III.4.5 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques qu'on doit prendre en considération lors du processus d'adsorption sont : le changement de l'enthalpie standard (ΔH°), changement de l'entropie standard (ΔS°), et le changement de l'enthalpie libre standard (ΔG°), due au transfert de l'adsorbat à partir de la solution sur l'interface solide-liquide.

Pour déterminer les grandeurs thermodynamiques, des solutions de polluants de concentration 100 mg.L⁻¹ sont préparées. Les paramètres pH, temps d'équilibre, granulométrie, dose de l'adsorbant et vitesse d'agitations sont maintenus constants. La seule variable pour tous ces essais est la température. Les quantités adsorbées après un temps d'équilibre à différentes températures nous permettent de déterminer les constantes d'équilibres. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz (II.23). Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées selon les relations de (II.23 à II.25)

III.4.5.1 Énergie d'activation

Pour déterminer l'énergie d'activation du processus d'adsorption, il suffit d'étudier la cinétique d'adsorption de l'adsorbat pour une concentration initiale constante à différentes températures. Ces cinétiques sont modélisées convenablement par les différents modèles cinétiques qui permettent d'obtenir une meilleure corrélation et de déduire la constante de vitesse correspondante à chaque cinétique ainsi que sa variation en fonction de la température.

III.5 Méthodes de traitement des résultats d'adsorption

Une analyse descriptive a été faite à l'aide du logiciel Microsoft office Excel 2007. Les moyennes étant exprimées sous la forme d'une moyenne (de trois essais au minimum) \pm écart type, ceux qui sont anormaux ont été éliminés.

Les résultats ont été traités suivant : les modèles d'isotherme d'adsorption et les modèles de cinétique d'adsorption.

Les indices statistiques, tel que le coefficient de corrélation et les erreurs relatives ont été choisis pour valider les modèles choisis.

III.5.1 Calcul d'erreurs

III.5.1.1 La fonction d'erreur partielle hybride (HYBRIDE)

$$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})_i^2}{q_{e, \text{exp}}} \right] \quad (\text{III.10})$$

III.5.1.2 L'Ecart type du pourcentage du Marquart (MPSD)

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}}}{q_{e, \text{exp}}} \right)_i^2} \quad (\text{III.11})$$

Où

n : le nombre d'observation ou le nombre de points expérimentaux

p : le nombre de paramètres variés.

$q_{e, \text{exp}}$ et $q_{e, \text{cal}}$ en (mg/g) : représentent respectivement les quantités d'adsorption maximales expérimentales et calculées

Partie IV

Résultats et discussion

IV.1 Résultats de caractérisation des péricarpes de glands de chêne vert

Afin de tester l'efficacité d'adsorption des péricarpes de glands de chêne vert (PGC) pour le traitement d'une solution complexe constituée de deux métaux (Zn (II) et Cu (II)), ce biosorbant a été caractérisé par différentes techniques d'analyse.

Dans cette partie sont présentés les différents résultats relatifs à :

- La caractérisation physico-chimique : pH, masse volumique, humidité, le taux de cendres, et le dosage des fibres (extractibles, hémicelluloses, lignines, et le dosage de cellulose.
- La caractérisation structurale et spectrale : fluorescence X, spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF), surface spécifique par BET, le microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermique (ATG/ATD).

IV.1.1 Résultats de caractérisation physico-chimique

Les résultats relatifs aux propriétés physico-chimiques des PGC sont regroupés dans le tableau IV. 1.

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques des PGC

Paramètres	Moyenne	Ecart type (%)
pH	6,387	0,026
Masse volumique (Kg/m ³)	398,000	0,847
Humidité (%)	5,200	0,011
Cendres (%)	0,375	0,045
Fibres		
Extractibles (%)	21,500	0,496
Hémicelluloses (%)	15,112	0,331
Lignine (%)	25,012	0,094
(Cellulose+cendres) (%)	38,001	0,387

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des PGC ont montré que ces derniers possèdent une teneur moyenne d'humidité d'environ 5%, ce qui ne nécessite pas un séchage avant son utilisation. D'après le tableau 1, les PGC se caractérisent par une densité apparente voisinant de 390 kg / m^3 . Cette valeur semble très faible comparée à celle (730 Kg/m^3) trouvée par **Şeyda et al. (2014)** et qui correspond à la coquille d'arachide, mais elle est proche de celle de la coquille de noyaux d'abricot activée (456 Kg/m^3) selon **Soleimani et al. (2008)** l'importance de ce paramètre réside dans la mise en solution de notre adsorbant afin d'assurer l'homogénéité du mélange (adsorbat-adsorbant). Notre adsorbant est caractérisé aussi par un très faible pourcentage de cendres (0,375%) par rapport à celle de la coquille d'arachide (5,49%), ce qui est avantageux pour le caractère biosorbant de notre matériau, en raison d'un faible pourcentage de cendre qui indique une importante matrice organique (**Osnik et al., 2009**).

D'après le tableau IV.1, on constate que la cellulose constitue la fibre la plus abondante dans les PGC avec un pourcentage de 38%, suivi de la lignine (25%) puis de l'hémicellulose (15%).

Les teneurs de la cellulose et de la lignine trouvées dans la présente étude se trouvent plus proches de celles qui caractérisent la coquille d'arachide utilisée par **Şeyda et al. (2014)** avec une valeur de 40 et 31%, respectivement.

De par cette propriété, le PGC contient une part très importante de matière organique, si bénéfique dans le processus de l'adsorption comme il a été montré dans la partie I, ceci rappelons – nous, revient essentiellement à cette structure ligno-cellulosique typique contenant des groupements O-H qualifiés comme principaux groupements fonctionnels.

IV.1.2 Résultats de caractérisation structurale et spectrale des PGC

IV.1.2.1. Résultats d'Analyse par fluorescence X

La composition élémentaire des PGC déterminée par fluorescence X est illustrée dans le tableau IV. 2

Tableau IV.2 : Composition élémentaire des PGC analysée par fluorescence X

Eléments	Pourcentage (%)
CO ₂	99,620
MgO	0,015
SiO ₂	0,005
P ₂ O ₅	0,005
SO ₃	0,015
Cl ₂	0,003
K ₂ O	0,081
CaO	0,175
Fe ₂ O ₃	0,004
CuO	0,004
ZnO	0,063
Rb ₂ O	0,0005
SrO	0,0009

La fluorescence X a donné la composition chimique minérale de notre adsorbant, cette analyse a montré que les PGC, outre leur composition chimique connue, peuvent contenir d'autres éléments minéraux quantifiés sous forme d'oxydes avec des proportions différentes tels que MgO, SO₃, K₂O, et le CaO, le reste de la composition représentant des éléments mineurs.

IV.1.2.2 Résultats d'analyse par IR-TF

L'analyse spectrale par IR -TF permet de mettre en évidence les groupements fonctionnels chimiques d'un matériau donné. La figure IV.1, représente le spectre IR-TF des PGC à leur état natif.

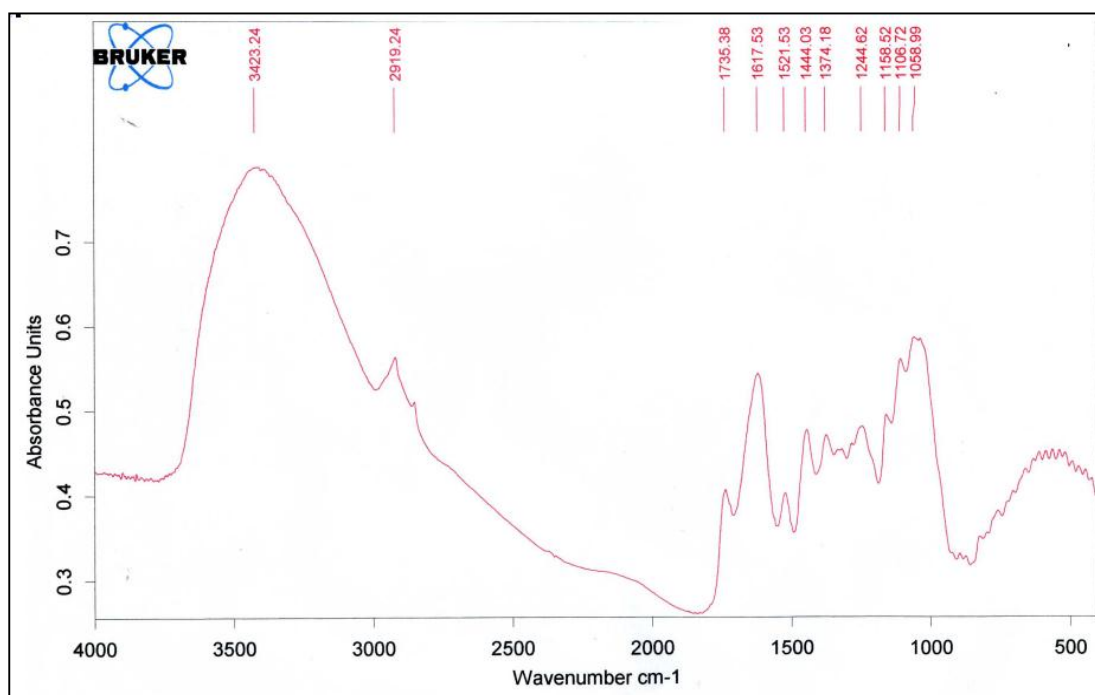


Figure IV. 1 : Spectre IR-TF des PGC

Comme illustré par le spectre (figure IV. 1), une large bande de forte intensité a été observée vers $3423,24 \text{ cm}^{-1}$, correspondant aux groupements -OH vibrationnels. Elle indique la présence de phénols et des alcools, ce qui confirme la présence de cellulose et de la lignine dans les échantillons de PGC. Les molécules de cellulose et de lignine présentent des groupes OH, mais la structure phénolique est une mesure de la lignine. La bande observée à environ $2919,24 \text{ cm}^{-1}$, peut être attribuée aux groupements O-H correspondant aux groupements fonctionnels de l'acide carboxylique.

Un pic à $1735,38 \text{ cm}^{-1}$, correspondant aux groupements C = O, d'élongation vibrationnelle, a indiqué la présence d'esters. Le pic observé à $1617,53 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux groupements C=O d'acide carboxylique ionisé. Les bandes à $1521,53 \text{ cm}^{-1}$ représentant les groupements C=C vibrationnels des anneaux aromatiques de lignine. À $1444,03 \text{ cm}^{-1}$, des vibrations du groupement O- H a eu lieu

au sein d'une large gamme de fréquences indiquant la présence de groupements hydroxyles «libres» et bandes O-H liés d'acides carboxyliques.

Un pic à $1374,18\text{cm}^{-1}$ correspond le groupement O-H, indique la présence d'alcools aromatiques ou des alcools tertiaires. Le pic d'absorbance 1058cm^{-1} correspond aux groupements C – OH de la cellulose et des hémicelluloses.

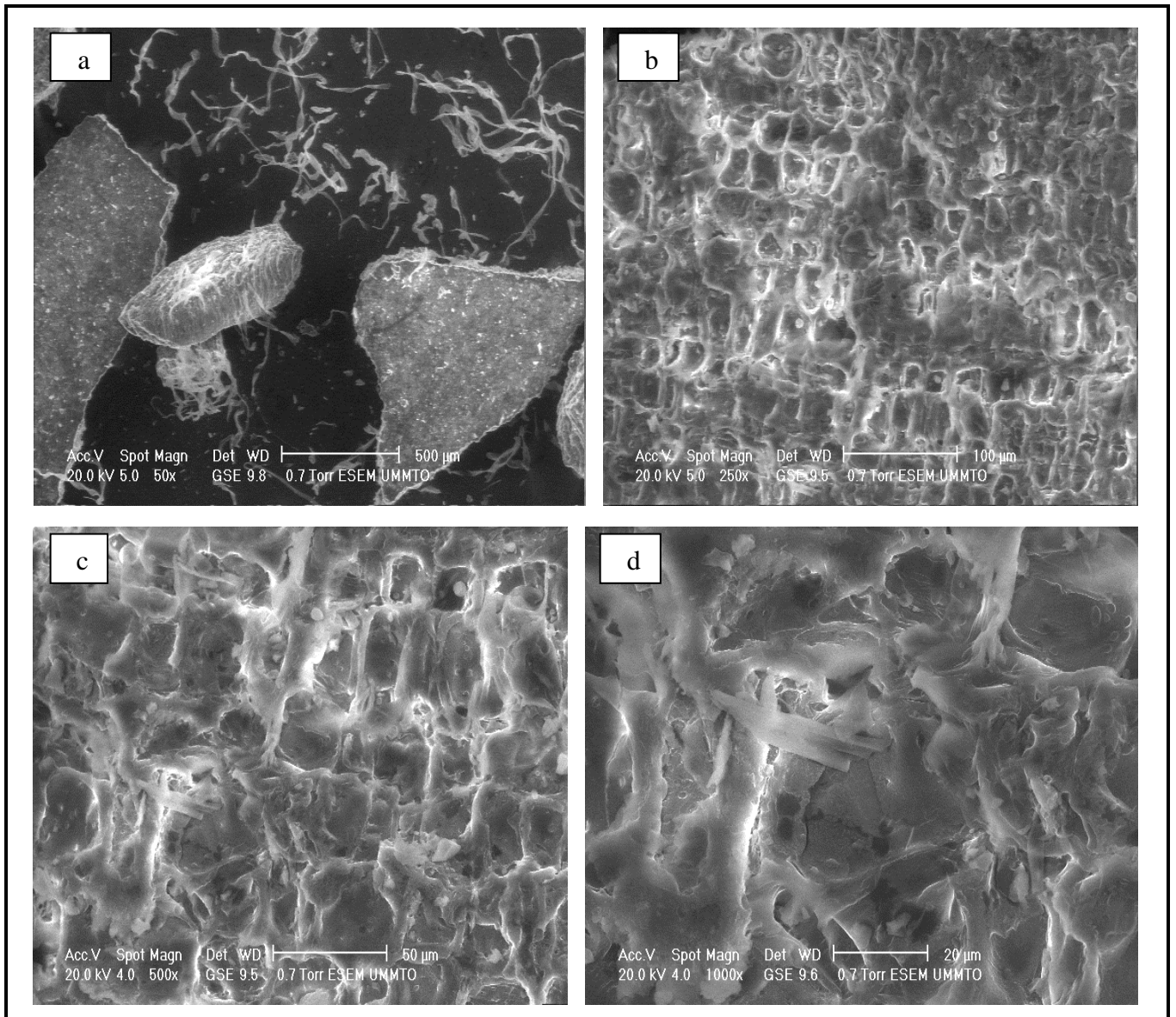
IV.1.2.3 Résultats d'analyse par BET

La surface spécifique de l'adsorbant (PGC) a été déterminée par la méthode BET multipoint. Cette dernière a donné une valeur de $1,087\text{m}^2/\text{g}$ pour la surface spécifique, $38,89 \text{ \AA}$ pour le diamètre moyen des pores, et $1,543 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le volume des pores. Ces valeurs s'avèrent être supérieures à celles de la coquille d'arachides (Seyda et al., 2014) caractérisée respectivement par une surface spécifique , diamètre des pores de et un volume des pores de $0,8444\text{m}^2/\text{g}$, $20,72 \text{ \AA}$, $0,0000471\text{cm}^3/\text{g}$; et à celle de l'adsorbant à base du *Undaria Pinnatifida* (Plaza et al., 2013) et celui à base de *Fucus Serratus* (Ahmady et al., 2008), qui ont des surfaces spécifiques de 0,3 et $0,2\text{m}^2/\text{g}$ respectivement.

IV.1.2.4 Résultats d'analyse par le MEB

L'analyse par le MEB a pour but d'illustrer la porosité d'un matériau, car cette dernière permet d'augmenter la surface spécifique et le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules d'adsorbat.

Afin de mettre en évidence cette porosité, des images de différents agrandissements (50, 250, 500, et 1000 fois) ont été prises par MEB sur les particules des PGC dont la taille est comprise entre 0,5 et 1 mm (figure IV.2).



D'après les images du MEB (figure IV. 2), on peut constater que les PGC ont la morphologie d'une éponge, avec la présence des macropores de différentes tailles et formes. On constate également que les PGC constituent une matière naturellement poreuse caractérisée par des aptitudes de biosorption naturelle sans recours aux procédés classiques d'activation.

IV.1.2.5 Résultats d'analyse thermique

Le thermogramme obtenu par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) des péricarpes de glands de chêne vert, est présenté dans la figure IV.3.

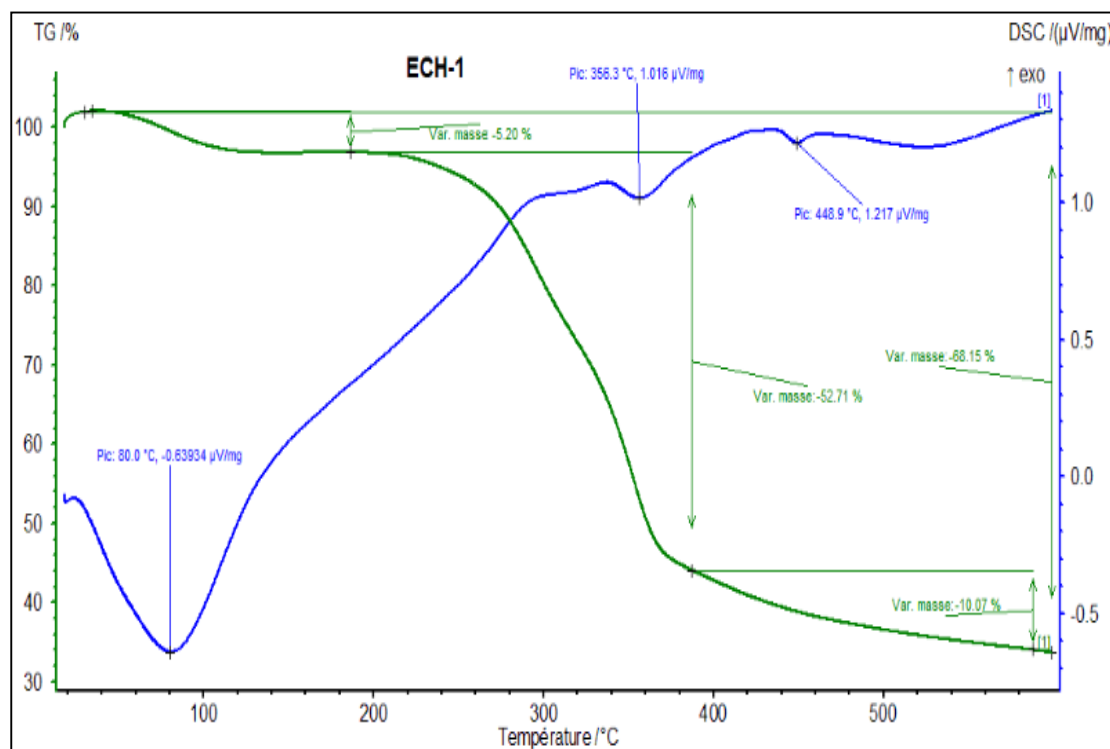


Figure IV.3 : Thermogramme obtenu par pyrolyse de PGC

L'analyse thermogravimétrique(ATG) des PGC natifs présente trois stades de dégradation thermique :

- Dans la première étape (de la température ambiante jusqu'à 180°C) les pertes de poids sont d'environ 5% sont dues à la perte de l'humidité et à la libération des molécules d'eau liées.
- Dans la deuxième étape (200-400°C), les pertes de poids sont importantes et dépassent 52% en raison de la libération des composés gazeux CO₂, CH₄, CO, H₂, due à la dégradation des hémicelluloses et également une partie de la cellulose que l'on trouve dans les péricarpes.
- Dans la troisième étape dont les températures sont plus élevées (400-600°C), les pertes en poids sont environ 10%, elle peuvent être attribués à la décomposition de la cellulose et une partie de la lignine beaucoup plus thermostable (Mothé et al., 2013).

Durant la dégradation de notre échantillon, à chaque étape correspond un dégagement ou une absorption de chaleur exprimé par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

IV.2 Résultats de l'étude de la biosorption en système batch sur les PGC.

L'aptitude des PGC à adsorber un mélange de deux cations métalliques Zn (II) et Cu (II), existant dans la même solution, en système batch a été testée.

IV.2.1 Etude paramétrique

Pour rappel, l'impact de la taille des particules, du temps de contact, du pH, de la dose d'adsorbant, de la concentration initiale de la solution et de la température a été vérifié sur la capacité d'adsorption.

IV.2.1.1 Effet de la granulométrie d'adsorbant- choix de la taille optimale

Dans le but de déterminer l'influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité de biosorption, des échantillons de grains avec différentes tailles ont été testés: $1,25\text{mm} < \emptyset < 1,6\text{mm}$; $1\text{mm} < \emptyset < 1,25\text{mm}$; $0,5\text{mm} < \emptyset < 1\text{mm}$; $0,1\text{mm} < \emptyset < 0,5\text{mm}$. Les résultats d'adsorption des cations métalliques sur ces grains sont représentés sous forme d'histogrammes (fig. IV.4).

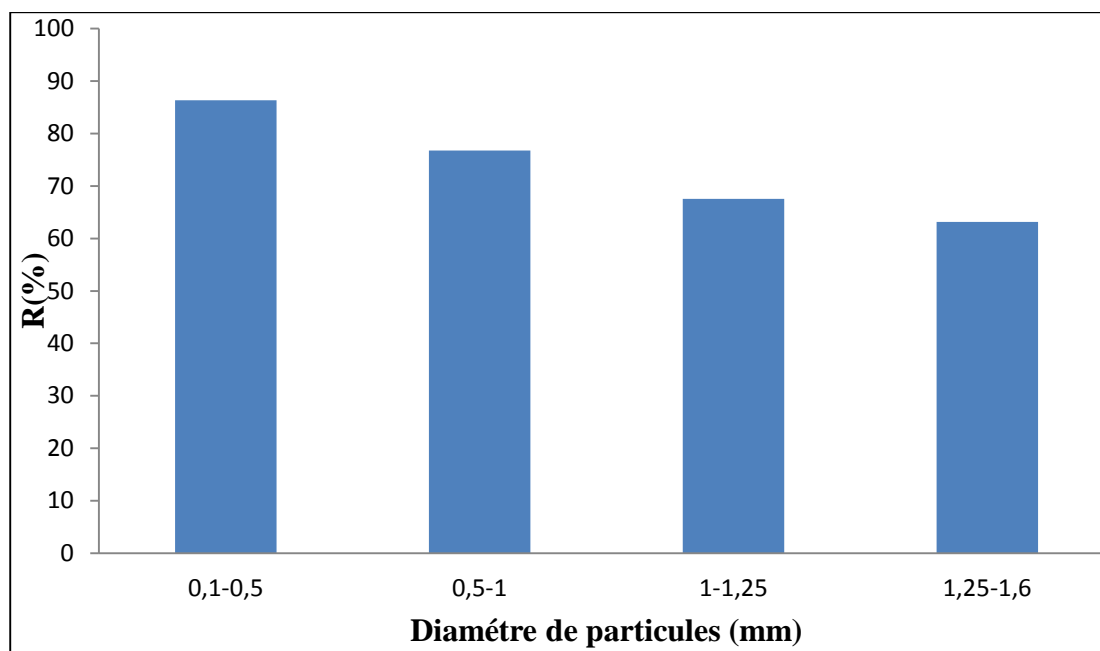


Figure IV. 4 : Influence du diamètre des particules des PGC sur la capacité de biosorption, $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=\text{tel quel}$, dose de biosorbant=2g/100mL, $C_i=100\text{mg/L}$, vitesse d'agitation =350 tours/min, temps de contact=24H.

D'après les résultats trouvés (figure IV.4), la capacité d'adsorption des PGC augmente avec la diminution de diamètre des particules. Ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique du biosorbant permettant ainsi une augmentation du nombre de sites actifs (**King et al., 2008**) responsables de la fixation des ions métalliques (Zn (II) et Cu (II)). Des résultats similaires ont été confirmés par **Shalini et al. (2015)** et qui concernent la biosorption du chrome (II) par les écorces de *Lagerstroemia speciosa*, où une augmentation de la taille des particules de 106 à 250 μm a permis une diminution du rendement de biosorption de 99,8% à 60%.

La sélection de la granulométrie des particules pour la suite de notre étude est effectuée en tenant compte du rendement de l'adsorption et l'aisance de la séparation de l'adsorbant sollicitant davantage la taille des particules lors de sa régénération ou sa réutilisation par exemple. De ce fait, la granulométrie retenue pour la suite de l'étude est celle comprise entre 0,5 et 1mm correspondant au rendement dépassant 76%.

IV.2.1.2 Effet du temps

Les résultats de la capacité de biosorption sont montrés dans la figure IV.5.

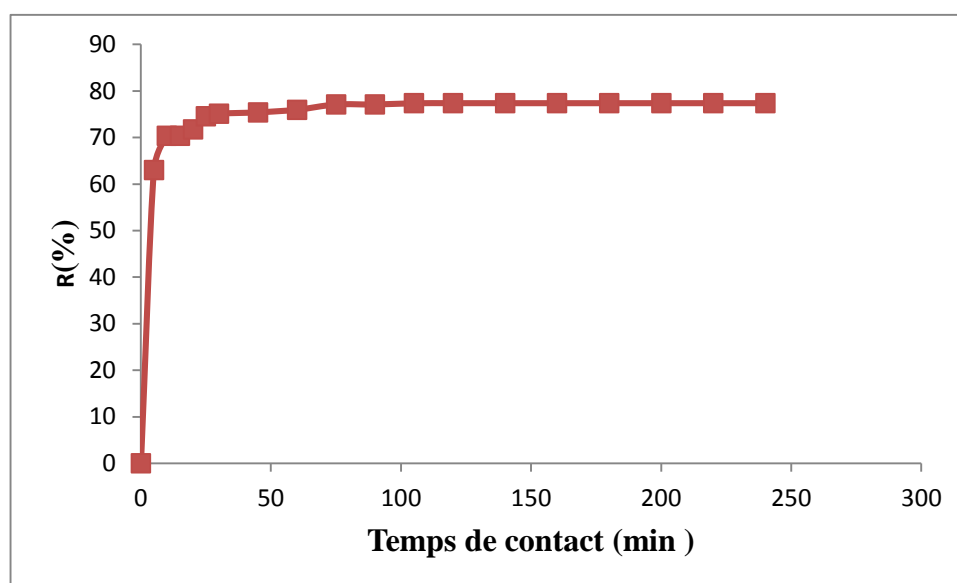


Figure IV. 5 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des PGC.

$T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=\text{tel quel}$, dose de biosorbant= $2\text{g}/100\text{mL}$, $C_i=100\text{mg}/\text{L}$,
vitesse d'agitation = $350\text{ tours}/\text{min}$.

D'après la figure IV. 5, on en déduit que la capacité d'adsorption du mélange métallique (Zn (II) et Cu (II) augmente avec le temps de contact adsorbant-adsorbant pour atteindre sa valeur maximale après 120min. Au-delà de ce seuil, cette valeur reste constante. Il est clair que les PGC présentent un pouvoir d'adsorption considérable environ 77% de la concentration initiale de la phase liquide sans recours au processus d'activation.

IV.2.1.3 Effet du pH

Il est bien connu que le pH de la solution est l'un des paramètres les plus importants pour l'élimination des métaux lourds de la solution aqueuse. Le pH de la solution a le rôle de modifier les charges de surface du biosorbant, la concentration des contre-ions sur les groupements fonctionnels du biosorbant, le degré d'ionisation du biosorbant pendant la biosorption et les formes des ions métalliques dans une solution aqueuse (Sharma et al., 2004 ; Ozer, 2007).

Les résultats de la capacité d'adsorption pour différentes valeur de pH sont présentés dans la figure IV. 6

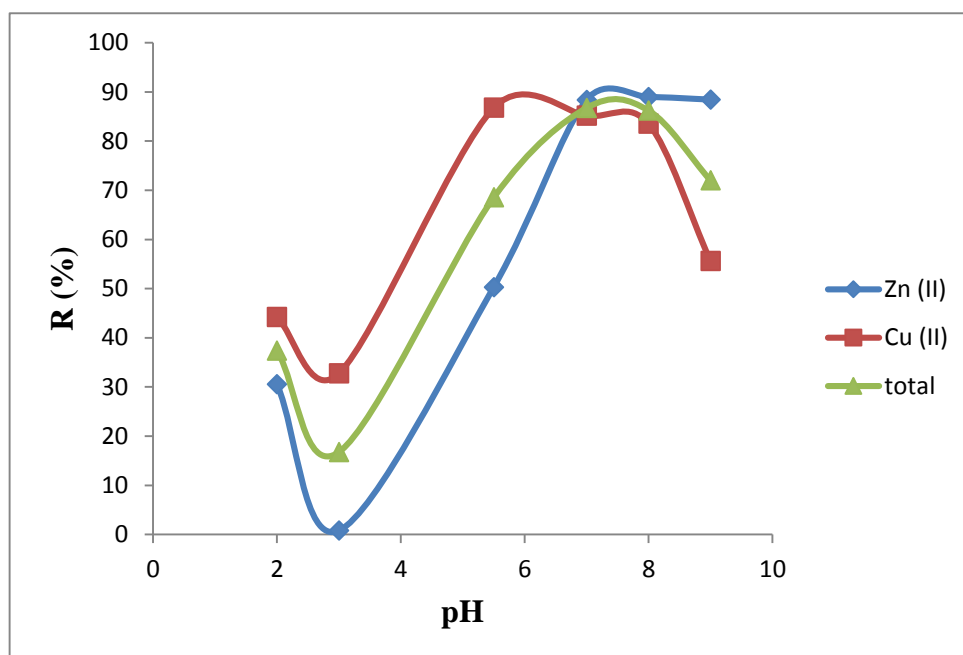


Figure IV.6 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption de la solution complexe sur les PGC. $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, dose de biosorbant=2g/100mL, $C_i=100\text{mg/L}$, vitesse d'agitation =350 tours/min, temps de contact=120min.

D'après la figure IV. 6, on peut constater que pour les valeurs acides de pH (2-3), l'adsorption des deux métaux sur les PGC est assez faible. La compétition des ions d'hydrogène avec les ions métalliques au niveau des sites de sorption limitent l'approche de cations métalliques en raison des forces de répulsion. Ce phénomène a été constaté par d'autres auteurs (**Galedar et al., 2013 ; Ghorbani et al., 2008 ; Amini et al., 2013**). À un pH très acide, la concentration des protons est élevée, leur adsorption devient préférentielle par rapport aux cations métalliques d'où une faible affinité de la surface des biosorbants pour les ions métalliques.

Nous constatons aussi d'après la figure IV.6 que la capacité de biosorption augmente rapidement lorsque le pH passe de 2 à 5,5, elle est passée de 30% à 50% Pour le zinc, et de 44% à plus de 86% pour le cuivre. L'adsorption maximale du zinc a été trouvée à un pH égal à 7 avec un rendement d'élimination de plus de 88%. Des résultats similaires ont été communiqués par **Liu et al. (2012)** et qui concernent la biosorption des ions de Zn (II) par la couenne de la pastèque où le pH optimal était de

6,8. L'adsorption maximale du cuivre (86%) était à un pH de 5,5 ce qui est en accord avec les résultats obtenus par **Handan et al.(2009)** et **Zuo et al.(2012)**, où l'adsorption maximale a été trouvée égale à un pH voisinant 5,5. Ceci concernant, précisément l'adsorption du cuivre par un biosorbant à base de *Pinus sylvestris* et par l'utilisation de *Cymbopogon schoenanthus L. Spreng* immergé dans l'hydroxyde de sodium (citronnelle), respectivement.

Toutefois le pH optimal de la solution complexe qui permet d'éliminer simultanément, le maximum de cuivre et de zinc semble être environ la valeur 7

IV.2.1.4 Effet de la dose de biosorbant

La masse d'un biosorbant est un paramètre important car il détermine sa capacité de biosorption pour une concentration initiale donnée (**SarI et al. 2009**).

Les résultats d'adsorption sur différentes quantités de biosorbant des ions de cuivre et de zinc à partir de solutions sont montrés dans Figure IV.7.

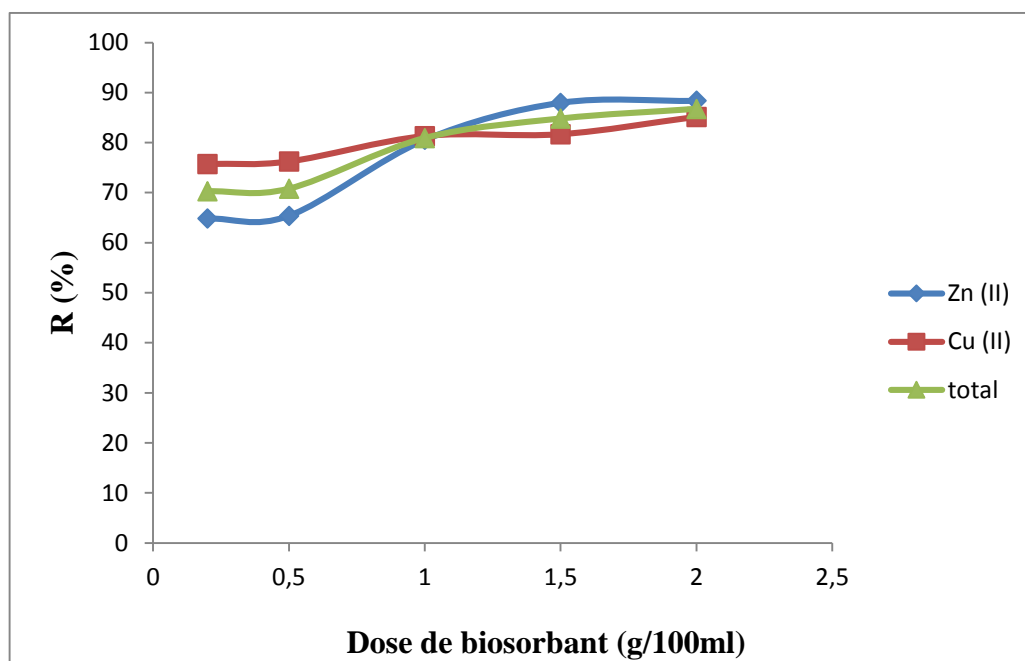


Figure IV.7 : Effet de la dose de PGC sur la capacité d'adsorption de la solution complexe. $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$, $C_i=100\text{mg/L}$, vitesse d'agitation =350 tours/min, temps de contact=120min.

Comme le montre la figure IV.7, une augmentation significative de la capacité d'adsorption de zinc, de cuivre et de leur mélange est constatée dans la gamme variant de 0,2 et 2 g / 100 ml. Ceci correspond à un taux d'adsorption maximal dépassant les

88%, 85% et 86% respectivement. Ce qui signifie que la quantité d'adsorbant optimale est de 2 g / 100 ml.

Il est bien connu que l'efficacité d'élimination des métaux dépend non seulement de la quantité du biosorbant mais aussi du type de biosorbant affecté particulièrement par la surface spécifique d'adsorption. Des résultats comparables ont été rapportés par **Hajahmadi et al.(2015)**; **Yargiçet al.(2015)** et **Zuo et al.(2012)** concernant l'élimination des ions de Zn (II) et Cu (II) par d'autres matériaux dont les déchets de tomate (traités chimiquement) et *SprengL.* où la quantité adsorbée est passée de 40% à 90% en fonction de l'augmentation de la quantité d'adsorbant.

IV.2.1.5 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption est représenté sur la figure IV.8.

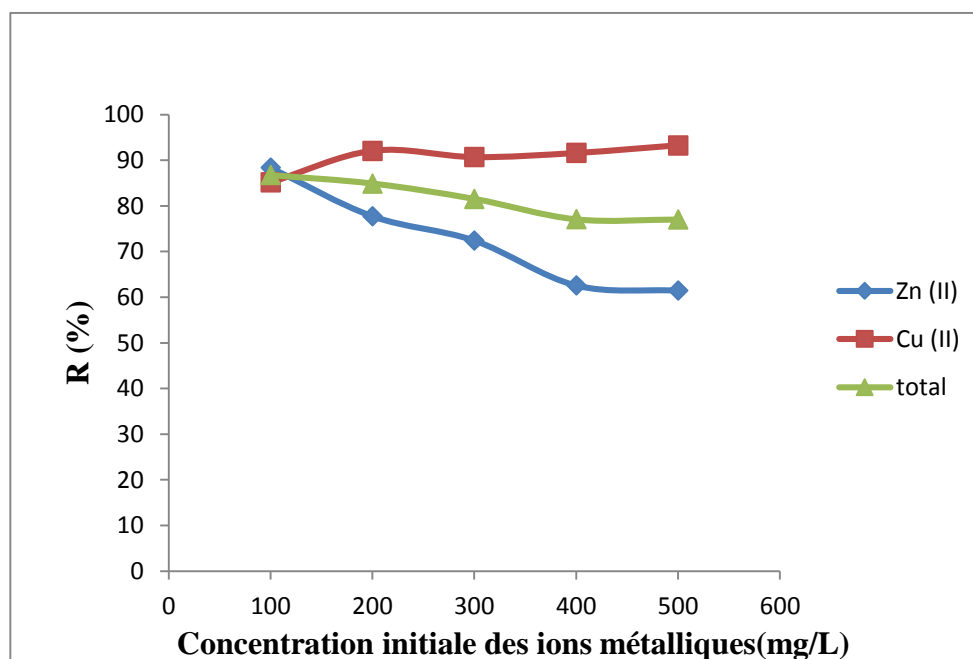


Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale de la solution complexe sur la capacité d'adsorption des PGC. $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$, dose de biosorbant 2g/100mL, vitesse d'agitation =350 tours/min, temps de contact=120min.

On constate une diminution du rendement d'adsorption observée au-delà de la concentration de 100mg/L. Ceci signifie que la capacité d'adsorption maximale de zinc, de cuivre et de leur mélange correspond à la concentration 100mg/L. la

diminution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale en adsorbat a été également constatée par **Handan et al. (2009)** lors de l'élimination de cuivre (II), et de zinc (II) par *pinus sylvestris L.*, où l'augmentation de la dose de ce biosorbant de 10 à 100mg/L correspondait à une diminution du rendement d'élimination de ces deux ions de 69 à 25% et de 30 à 16 %, respectivement.

La raison de cette allure pourrait être due à un nombre limité de sites actifs sur le biosorbant, qui seraient devenus saturés au-dessus d'une certaine concentration. L'augmentation de la concentration initiale du mélange Zn (II) et Cu (II) se traduit par une diminution de la vitesse initiale de la diffusion externe et une augmentation de la vitesse de diffusion intra-particulaire (**EL Nemr et al., 2008**).

IV.2.1.6 Effet et de la température

Les courbes de cinétiques représentées dans la Figure IV.9 montrent que, dans la première phase du processus de biosorption, les quantités de Zn (II) et Cu (II) retenues sur PGC ont fortement augmenté avec l'augmentation du temps de contact. Puis elles atteignent des valeurs presque constantes. La même allure a été observée pour le cas de la biosorption du Zn (II) par les déchets de colza (**Carmen et al., 2015**) et l'élimination de Cu (II) par les déchets de tomate activés chimiquement (**Yargıç et al., 2015**).

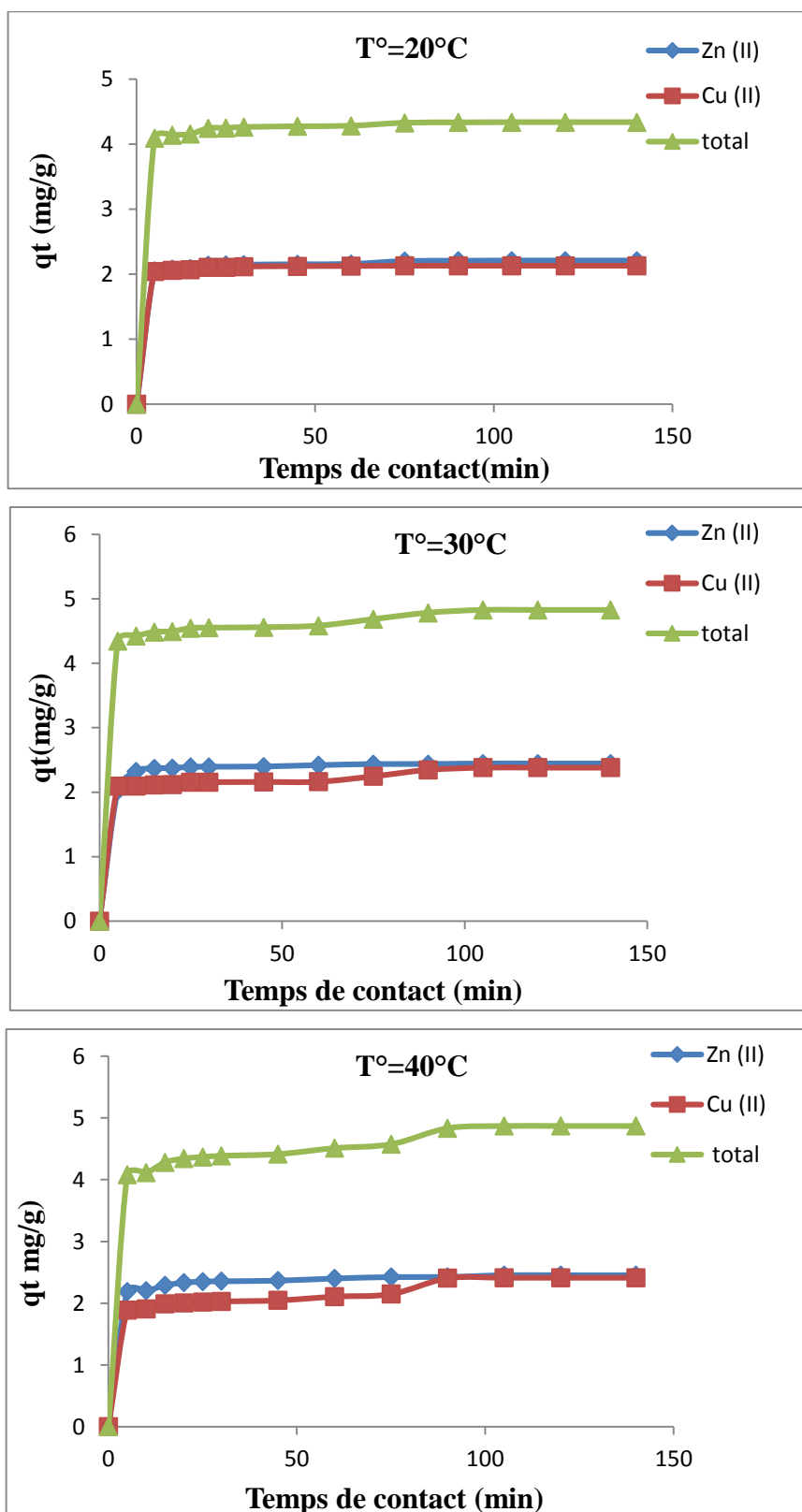


Figure IV. 9 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption des PGC.

$C_i = 100\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7$, dose de biosorbant $2\text{g}/100\text{mL}$,
vitesse d'agitation $= 350$ tours/min, temps de contact $= 120$ min.

Dans ce contexte, on peut considérer que la rétention des ions de Zn (II) et Cu (II) et leur mélange, sur PGC se déroule en deux étapes distinctes, une phase relativement rapide suivie d'une autre plus lente. Ces deux phases de biosorption peuvent être expliquées par la prise en compte du fait que le nombre de sites actifs dans un système est fixé et chaque site actif peut adsorber un seul ion. La biosorption des métaux sur la surface de biosorbant sera rapide au départ, ralentissant ainsi la compétition pour diminuer la disponibilité des sites actifs intensifient par les ions métalliques restant en solution (Li et al., 2008).

Les capacités d'adsorption à différentes températures : 20 ° C, 30 ° C et 40 ° C sont significativement différents (Figure IV. 9 et IV.10),

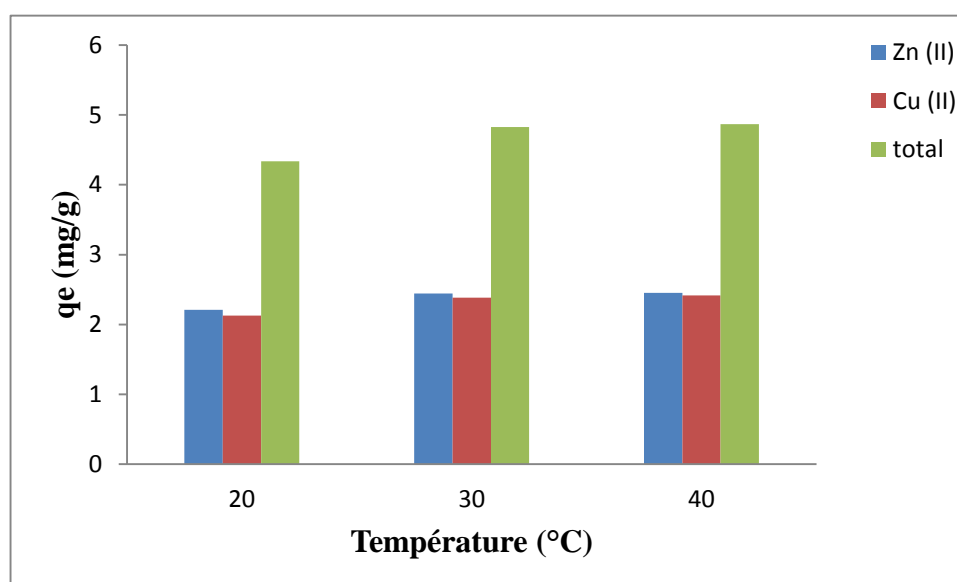


Figure IV.10 : Evolution de la capacité de biosorption en fonction de la température

La température du milieu réactionnel est un paramètre essentiel pour l'étude des processus de biosorption. Elle influence le mécanisme d'adsorption qui est souvent un facteur important dans la description du niveau et du type d'interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées. Si la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, alors ceci peut être une indication de chimisorption, par contre, si elle diminue il s'agit d'une adsorption physique (Celik et Yoon, 1991). L'élimination de Zn (II) et Cu (II), par le PGC augmente légèrement avec l'élévation de température ce qui indique la nature endothermique du processus de biosorption. L'augmentation de la capacité de biosorption en fonction de la température peut être

due à l'augmentation des interactions chimiques entre les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} et le biosorbant.

IV.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption explique la variation de l'adsorption d'un adsorbat en fonction du temps, et ses paramètres donnent des informations importantes sur la modélisation et la conception du processus de biosorption (**Pirzadeh et al., 2014**). À cette fin, les données d'adsorption ont été analysées avec quatre modèles cinétiques : le pseudo- premier ordre, le pseudo- second ordre, le modèle d'Elovich et celui de diffusion (figure IV.11, figure IV. 12, figure IV.13 et figure IV.14).

IV.2.2.1 Modèle pseudo-premier ordre

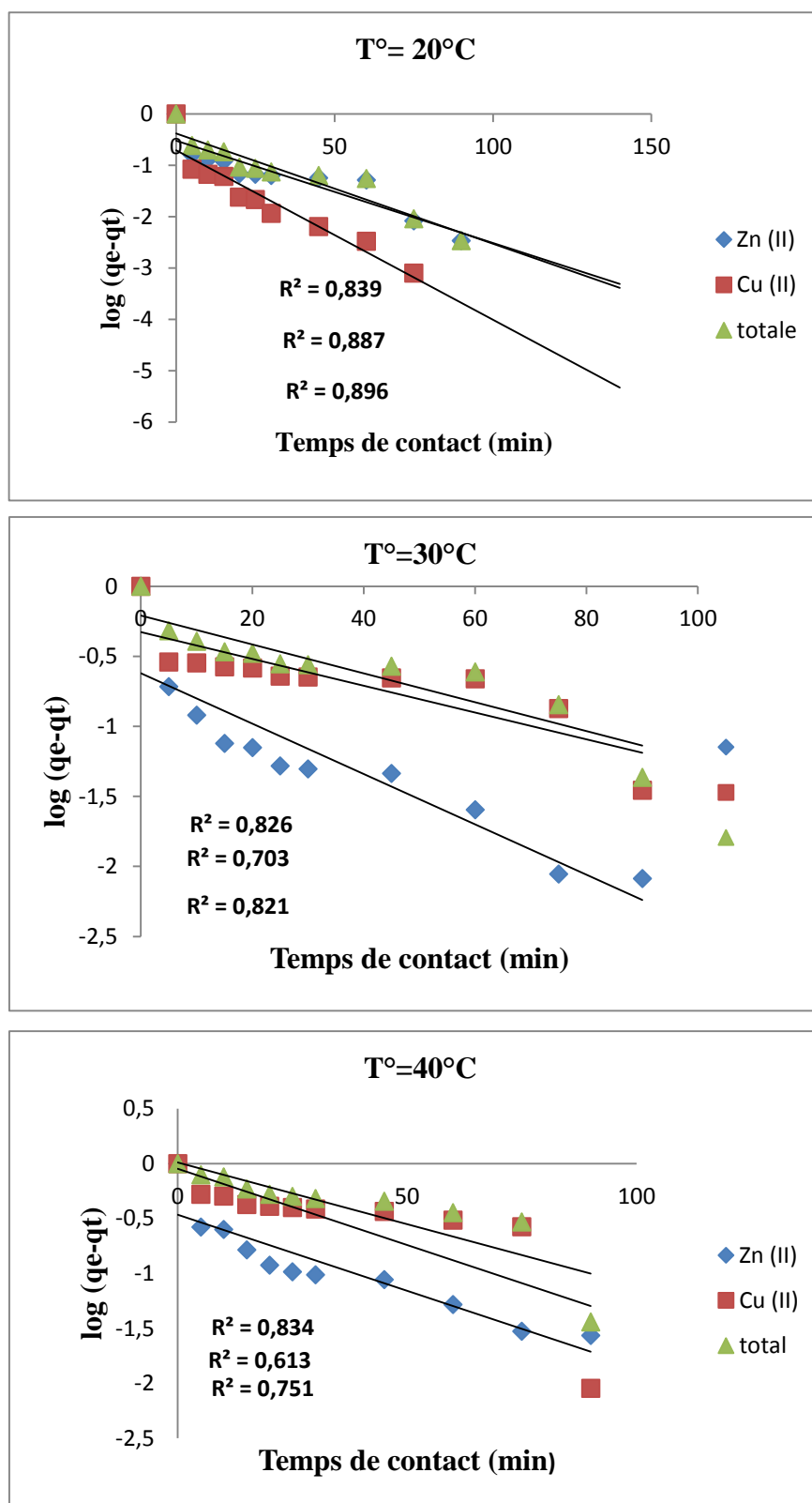


Figure IV.11 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures.

Tableau IV. 3 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- premier ordre

Métal	Température (°C)	Modèle cinétique Pseudo premier- ordre				
		R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _{e cal} (mg/g)	HYBRID	MPSD
Zn (II)	20	0,839	0,044	0,301	187,223	93,342
	30	0,826	0,041	0,239	222,783	96,511
	40	0,834	0,029	0,342	209,362	94,289
Cu (II)	20	0,887	0,076	0,671	122,610	76,374
	30	0,703	0,021	0,473	185,597	91,769
	40	0,613	0,029	0,897	122,639	74,307
Mélange	20	0,896	0,048	0,417	394,999	96,339
	30	0,821	0,023	0,618	422,943	95,896
	40	0,751	0,025	1,021	360,739	86,888

D'après les résultats obtenus (figure IV. 11), nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle du pseudo-premier ordre sont très divergentes. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible pour toutes les températures étudiées (tableau IV.3).

La variation du log (q_e-q_t) en fonction du temps ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de corrélation R² ne sont pas satisfaisants. À cet effet nous pouvons conclure que la cinétique ne répond pas au modèle du pseudo-premier ordre.

IV.2.2.2 Modèle pseudo-second ordre

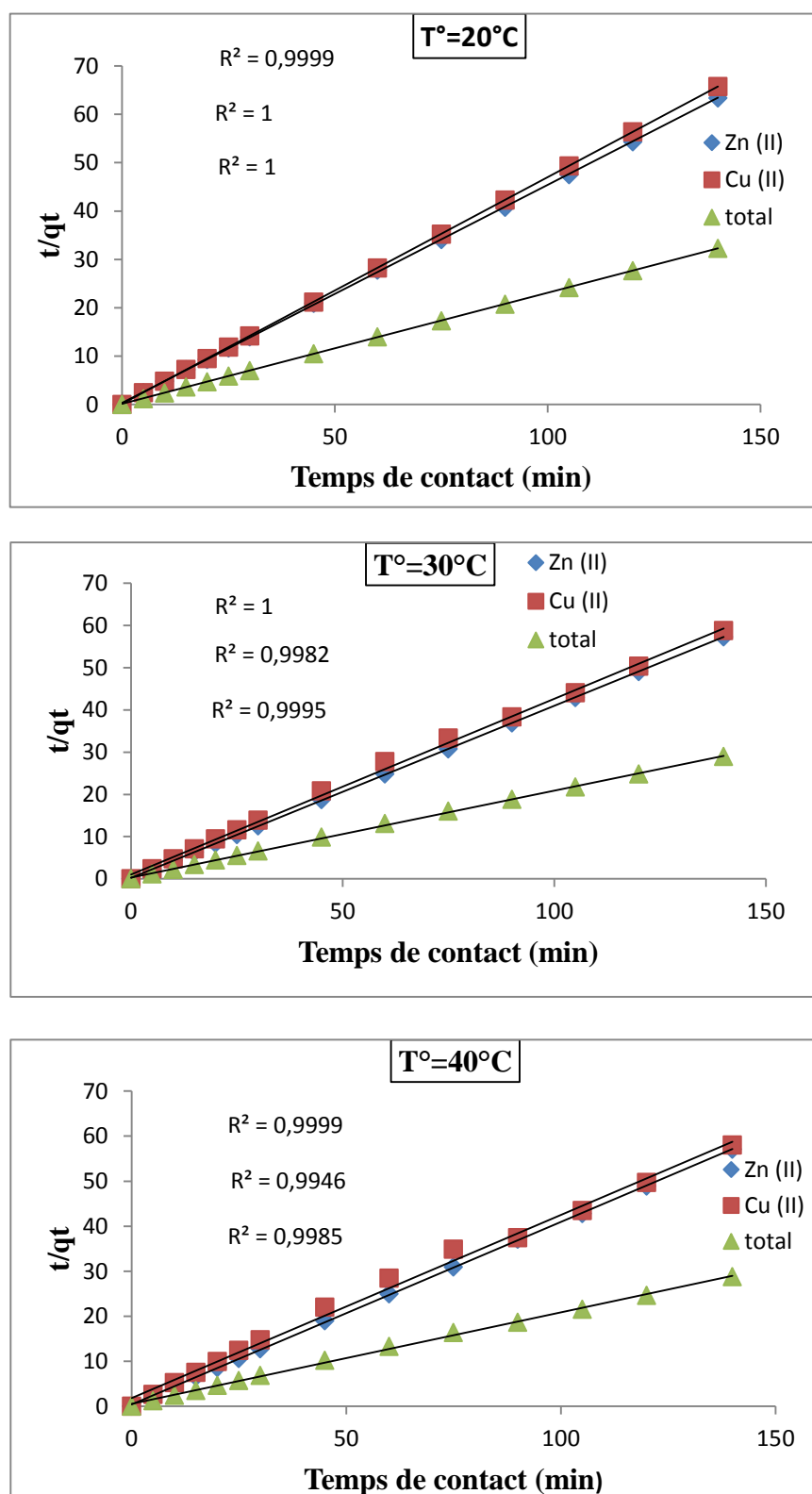


Figure IV. 12 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures.

Tableau IV. 4 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- second ordre

Métal	Température (°C)	Modèle cinétique Pseudo second- ordre				
		R ²	K ₂ (g/(mg.min))	qe cal (mg/g)	HYBRID	MPSD
Zn (II)	20	0,999	0,583	2,222	0,078	1,942
	30	1	0,729	2,457	0,013	0,741
	40	0,999	0,869	2,469	0,118	2,316
Cu (II)	20	1	0,090	2,137	0,008	0,621
	30	0,998	0,165	2,404	1,293	7,836
	40	0,994	1,888	2,463	2,259	1,799
Mélange	20	1	0,077	4,367	0,058	1,180
	30	0,999	0,139	4,854	0,883	4,488
	40	0,998	0,448	4,926	1,931	6,827

D'après les résultats obtenus dans la figure IV.12 et le tableau IV. 4, il apparaît clairement que la quantité adsorbée obtenue expérimentalement (q_e , exp), pour différentes températures coïncident parfaitement avec celles obtenues par le modèle, ($R^2 \approx 1$) aussi bien pour les ions Zn (II) que pour les ions du Cu (II) et même pour leur mélange à différentes températures.

La constante cinétique K_2 , montre une rétention assez rapide. Donc, nous concluons, que l'adsorption d'un mélange de zinc et de cuivre sur les péricarpes de glands de chêne est un processus rapide. Les ions du zinc s'adsorbent plus rapidement que ceux de cuivre. Ceci peut se justifier par sa masse molaire un peu plus élevée.

IV.2.2.3 Modèle d'Elovich

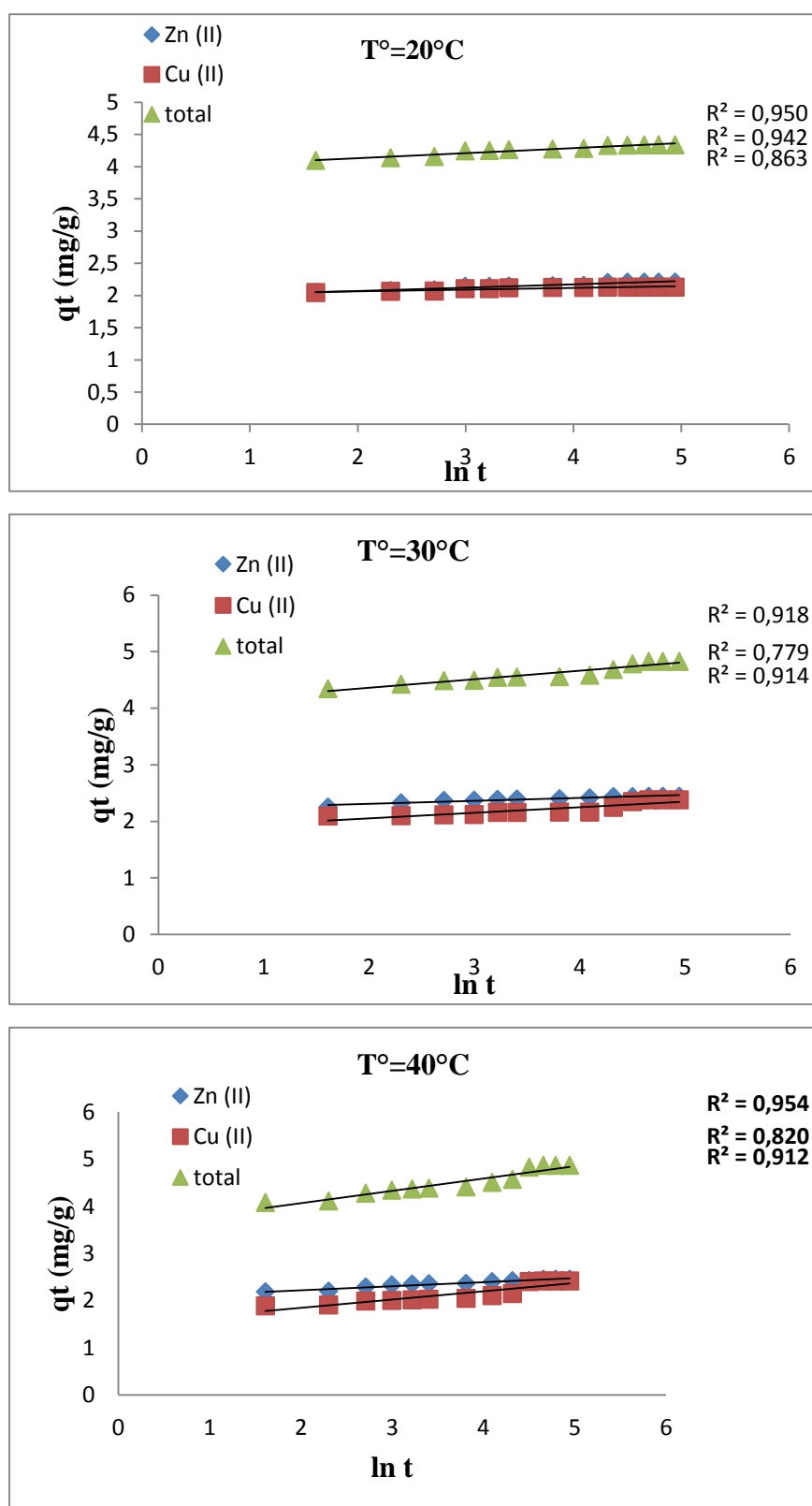


Figure IV. 13 : Modèle cinétique d'Elovich relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures.

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich

Métal	Température (°C)	Modèle cinétique d'Elovich				
		R ²	a*	b*	HYBRID	MPSD
Zn (II)	20	0,950	0,051	1,966	0,007	0,567
	30	0,918	0,051	2,206	0,011	0,699
	40	0,954	0,084	2,054	0,016	0,844
Cu (II)	20	0,863	0,026	2,010	0,006	0,536
	30	0,779	0,098	1,856	0,134	2,465
	40	0,820	0,176	1,495	0,339	3,977
Mélange	20	0,942	0,077	3,976	0,010	0,478
	30	0,914	0,150	4,062	0,049	1,029
	40	0,912	0,260	3,550	0,155	1,185

*a=1/β *b=1/β.ln(α.β)

Les coefficients de corrélation obtenus (figure IV.13 et tableau IV.5), sont plus petits que ceux obtenus à l'aide du modèle de Freundlich. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon ce modèle n'est pas vérifiée.

IV.2.2.4 Modèle de diffusion

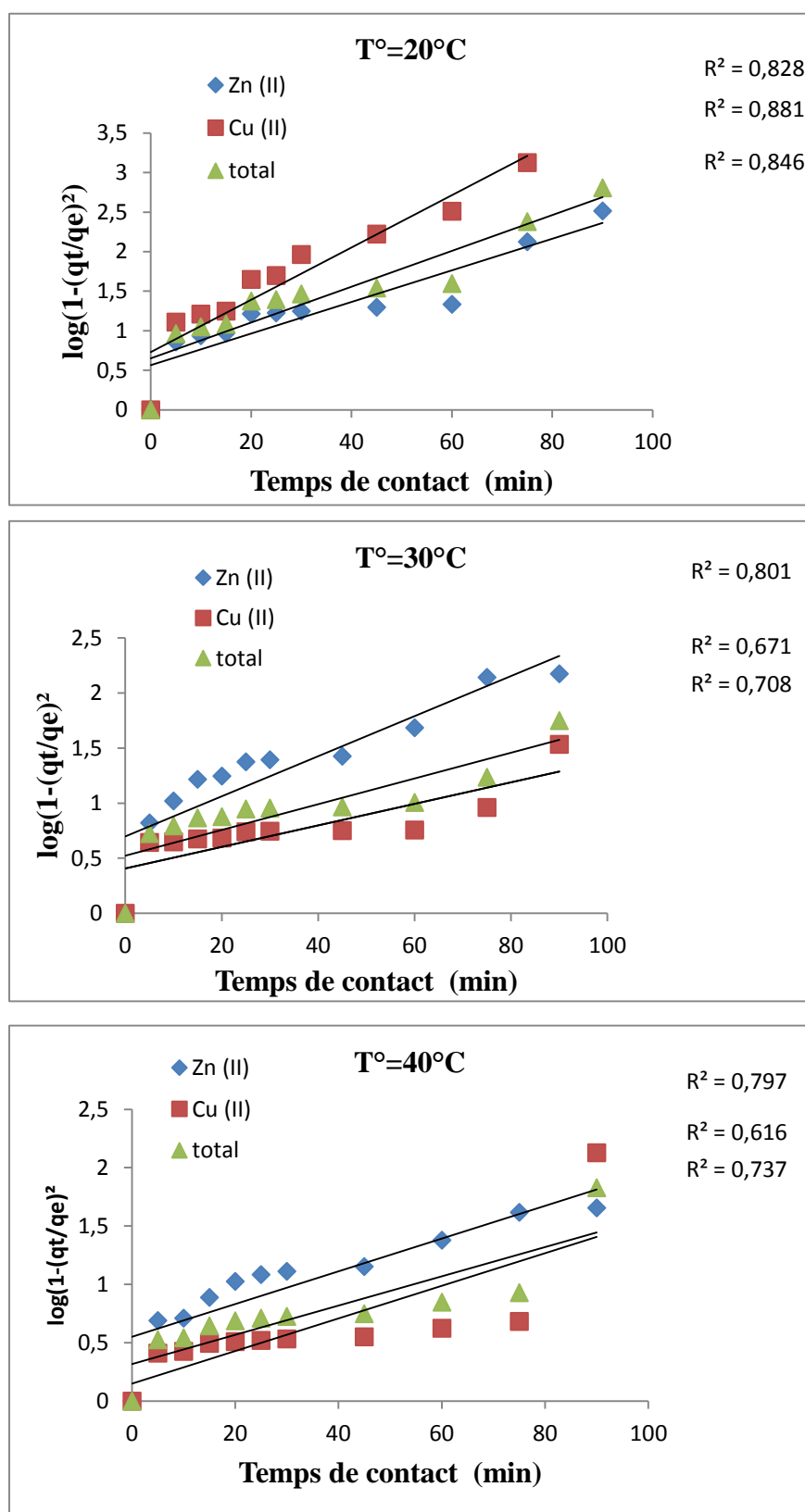


Figure IV.14 : Modèle cinétique de diffusion relatif à l'adsorption de la solution complexe à différentes températures

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion

Métal	Température (°C)	Modèle cinétique de diffusion			
		R ²	D.10 ⁻³ (mm ² .min ⁻¹)	HYBRID	MPSD
Zn (II)	20	0,828	0,292	0,081	1,969
	30	0,801	0,262	0,034	1,206
	40	0,797	0,204	0,058	1,588
Cu (II)	20	0,881	0,481	0,018	0,937
	30	0,671	0,131	0,338	3,649
	40	0,616	0,204	1,363	8,333
Mélange	20	0,846	0,321	0,099	1,546
	30	0,708	0,160	0,313	2,649
	40	0,737	0,175	0,738	4,179

Il apparaît donc que la diffusion externe ce n'est pas l'étape déterminante du procédé, en raison des faibles valeurs des constantes de diffusion et de coefficients de corrélation (tableau IV.6).

En conclusion, on peut dire que l'examen des résultats obtenus montre clairement l'adéquation du modèle de pseudo –second ordre vu les grandes valeurs de coefficient de corrélation ($R^2 \approx 1$) et les faibles valeurs d'erreurs (HYBRID et MPSD).

Cette concordance est vérifiée aussi par l'évaluation de la corrélation entre les données expérimentales et celles calculées par les quatre modèles testés (figure IV.15, figure IV.16, figure IV.17, et figure IV.18). La corrélation élevée ($R^2 \approx 1$) prouve aussi la bonne adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.

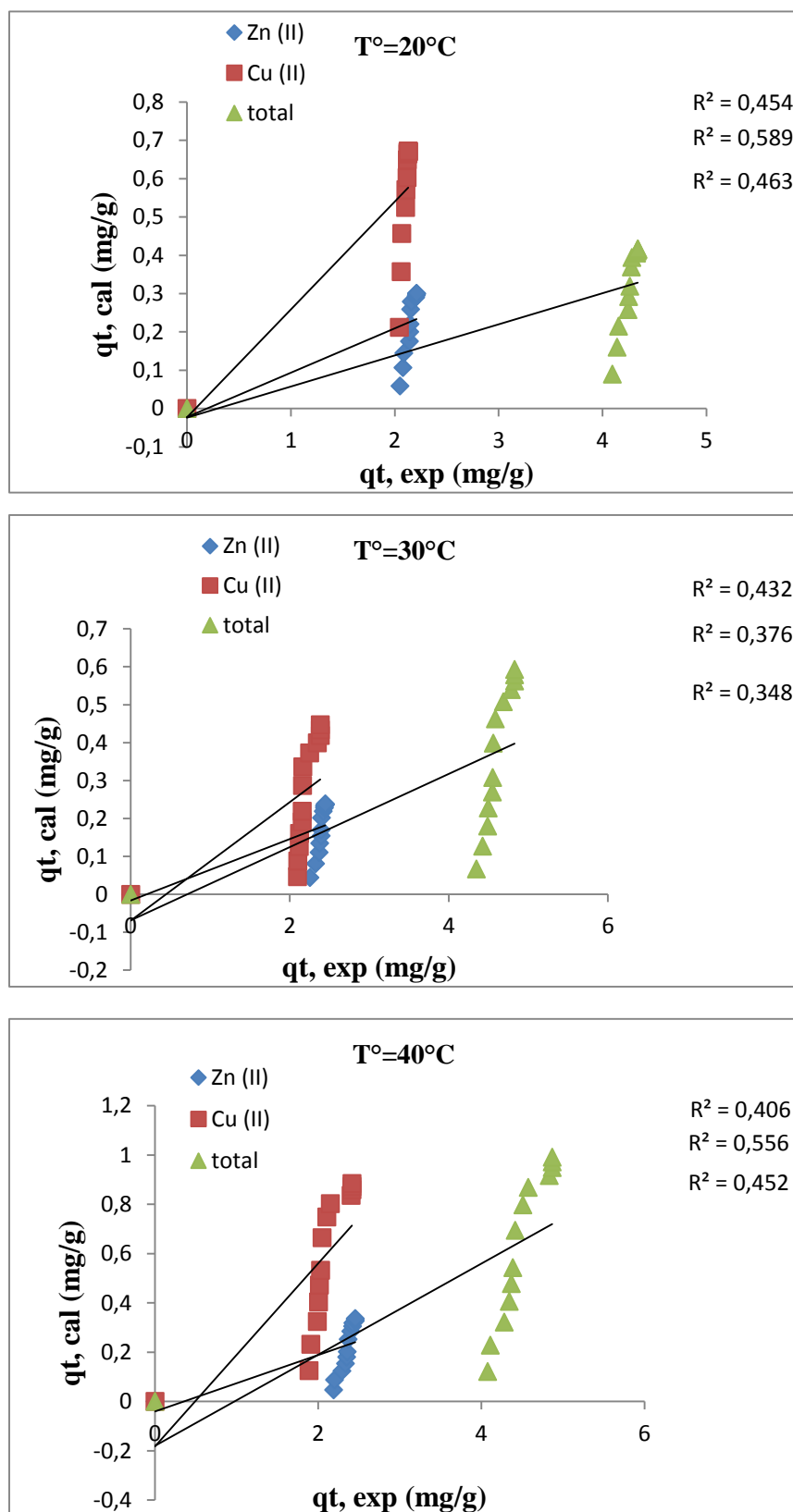


Figure IV.15 : Corrélation entre les données expérimentale de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle pseudo-premier ordre à différentes températures.

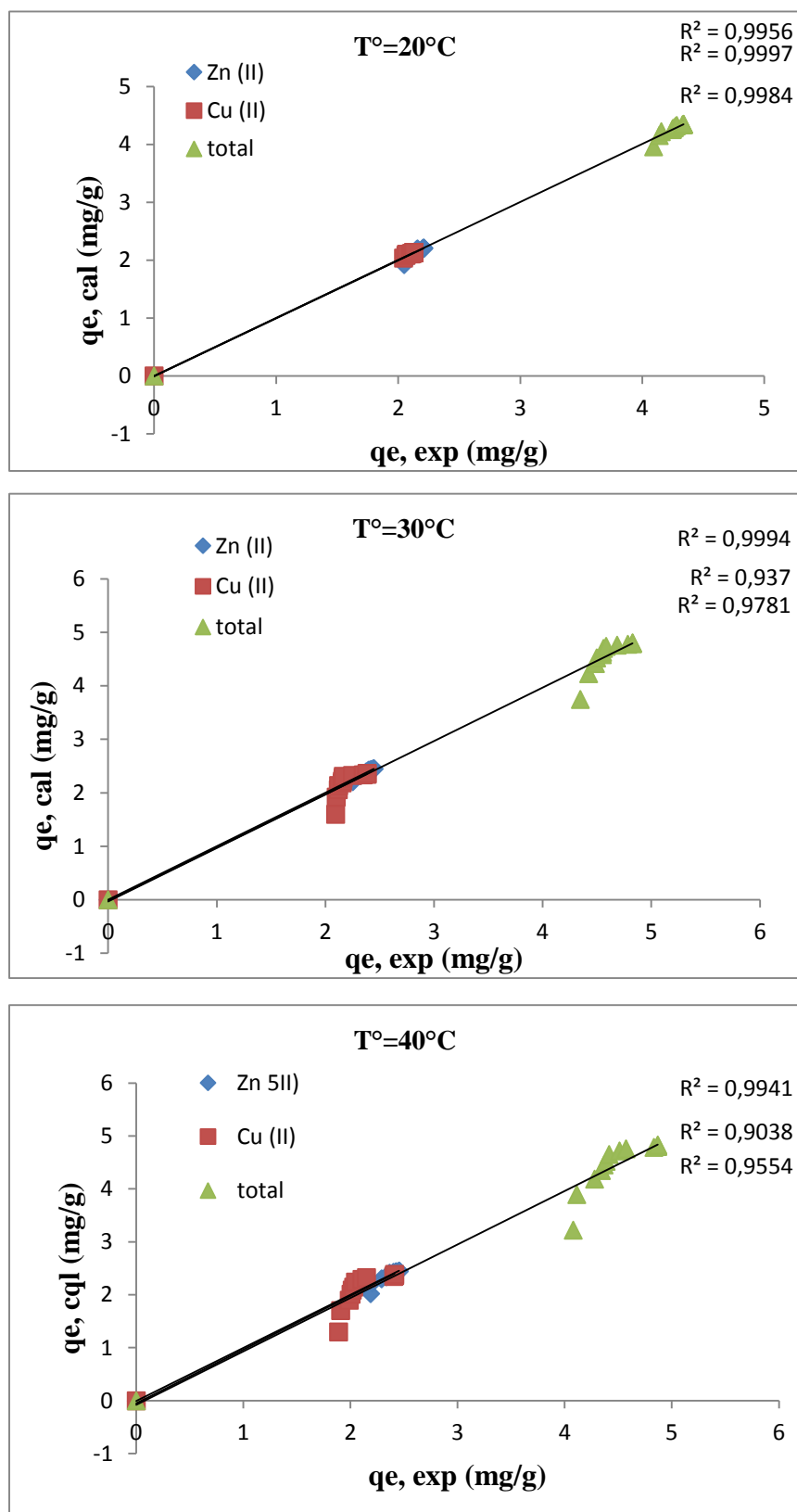


Figure IV.16 : Corrélation entre les données expérimentale de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle pseudo-second ordre à différentes températures.

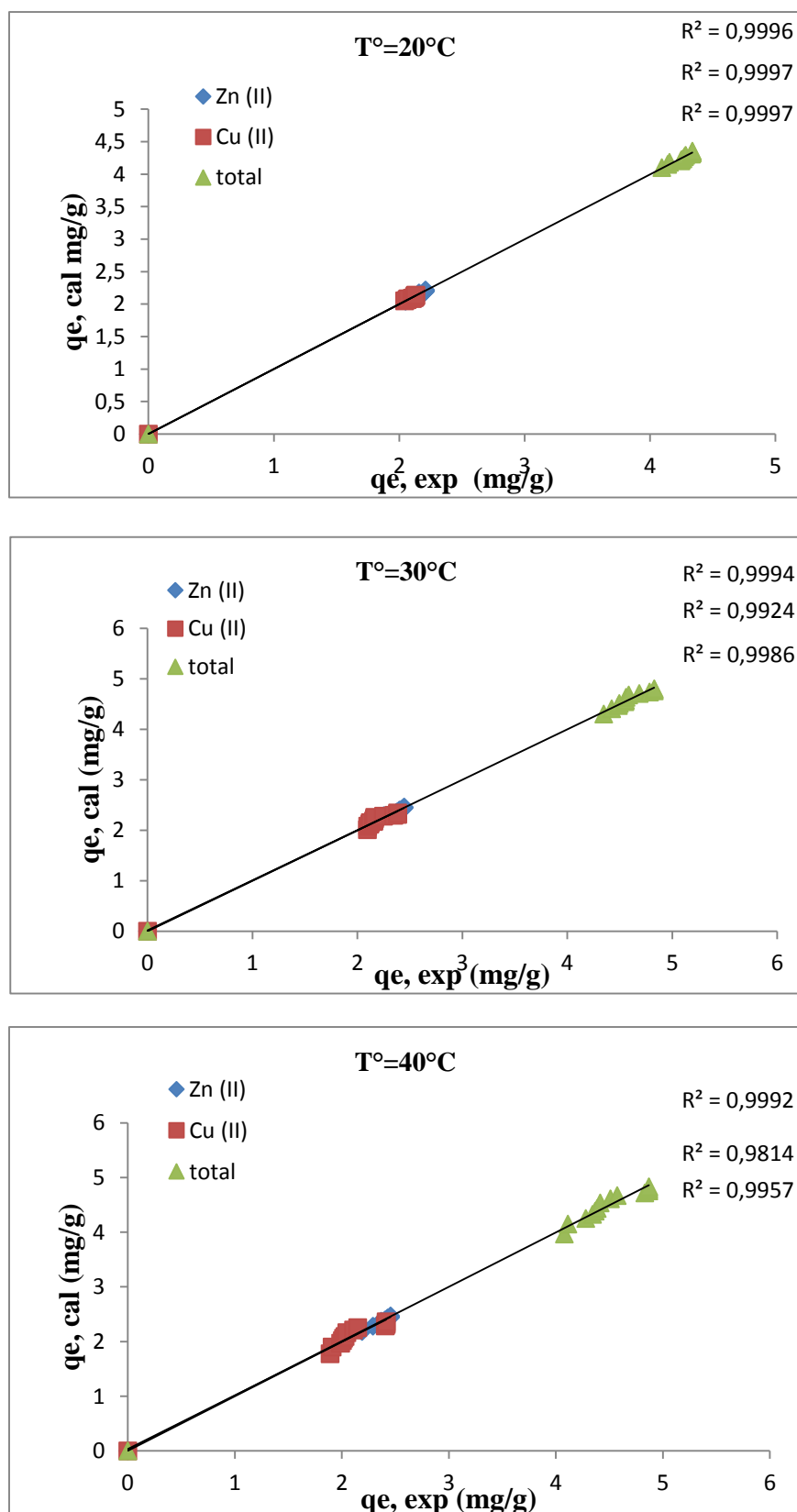


Figure IV.17 : Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle d'Elovich à différentes températures

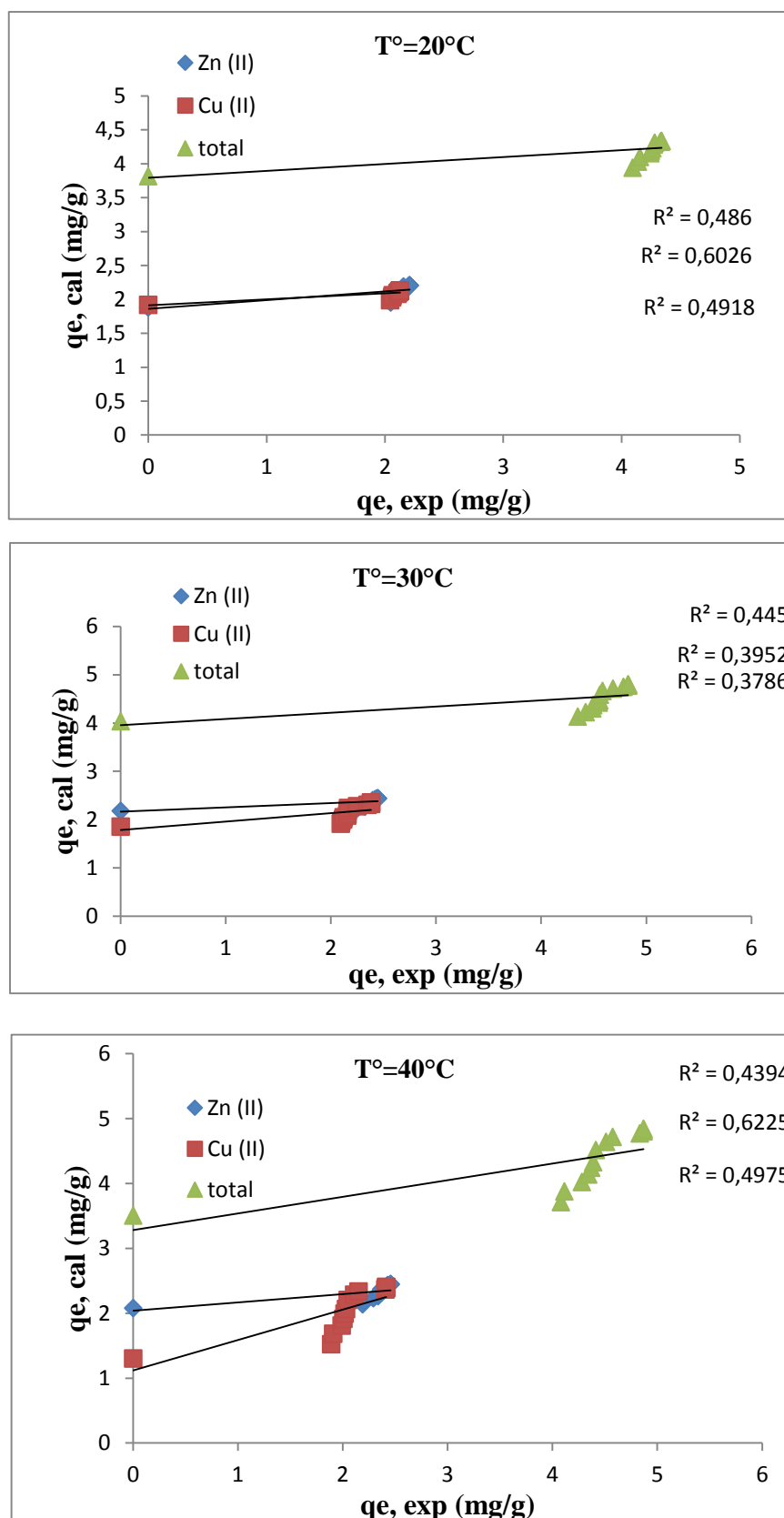


Figure IV.18 : Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des PGC et celles calculées par le modèle de diffusion à différentes températures

Des coefficients de corrélations importants et de faibles erreurs ont été observés pour la cinétique d'adsorption des deux ions métalliques et de leur mélange. Ce résultat implique que l'équation pseudo-second ordre est applicable à toutes les données de sorption et montre également que la chimisorption est le processus dominant. L'équation pseudo-second ordre permet de déterminer la capacité de biosorption maximale, la constante de vitesse d'adsorption, et le taux de biosorption initial (**Amini et al., 2013**).

L'adéquation du modèle pseudo-second ordre avec les résultats expérimentaux, est confirmée par la superposition parfaite des courbes tracées en utilisant les données expérimentales et celles prédites par différents modèles à des températures différentes (Figure IV.19, figure IV.20, figure IV.21, figure IV.22).

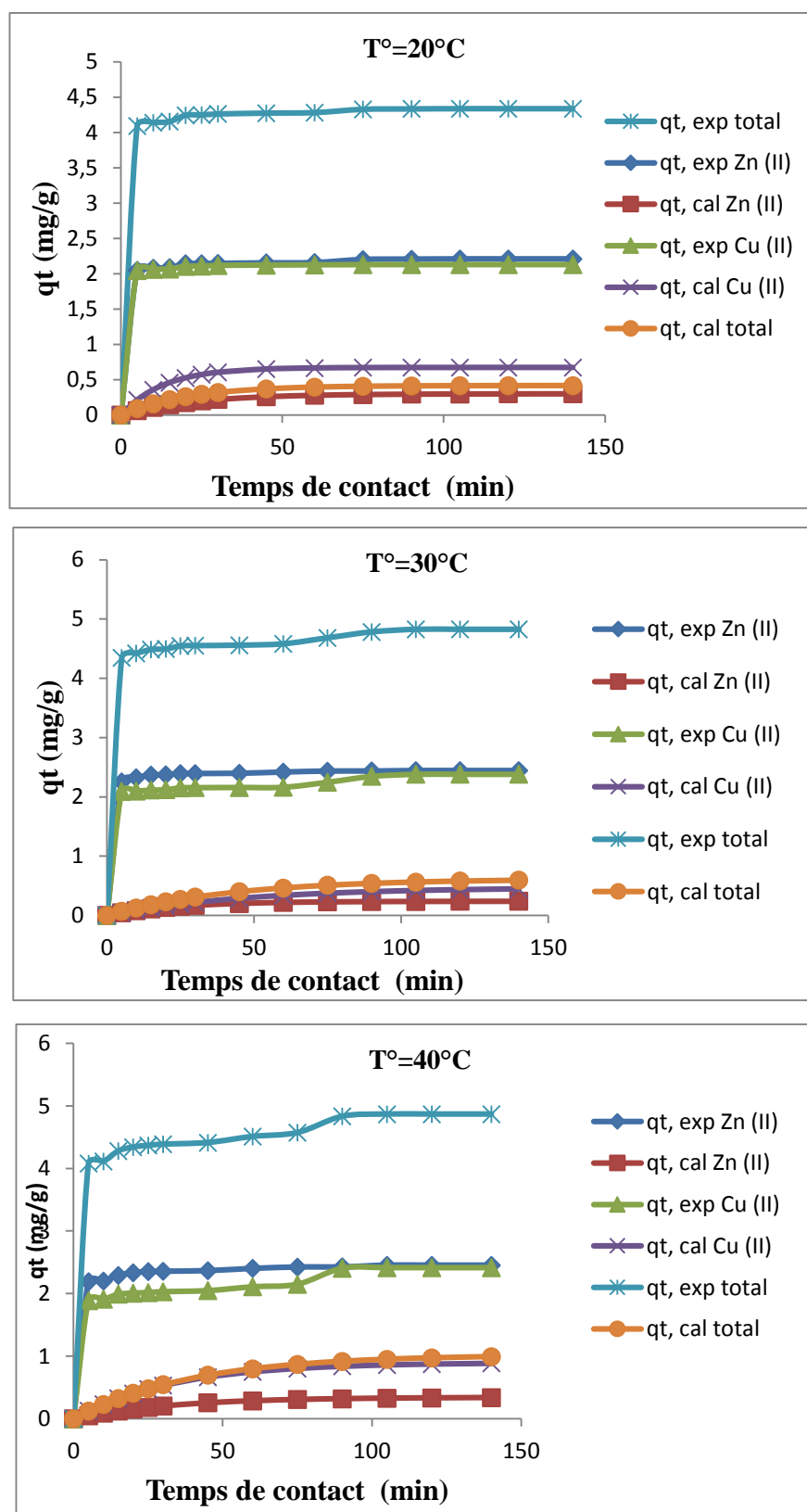


Figure IV.19 : Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par les PGC avec celles obtenues par le modèle Pseudo-premier ordre.

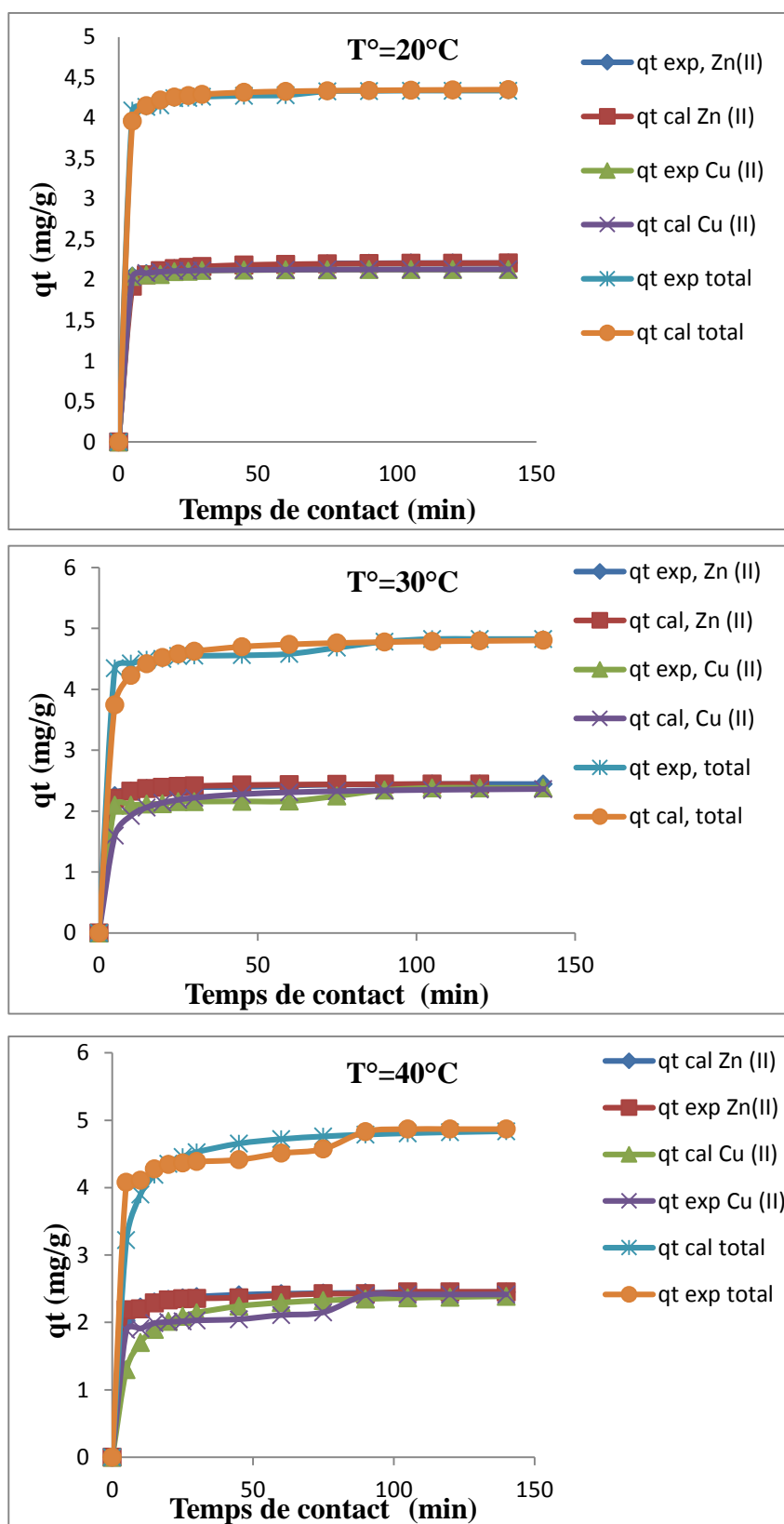


Figure IV.20 : Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par les PGC avec celles obtenues par le modèle pseudo-second ordre.

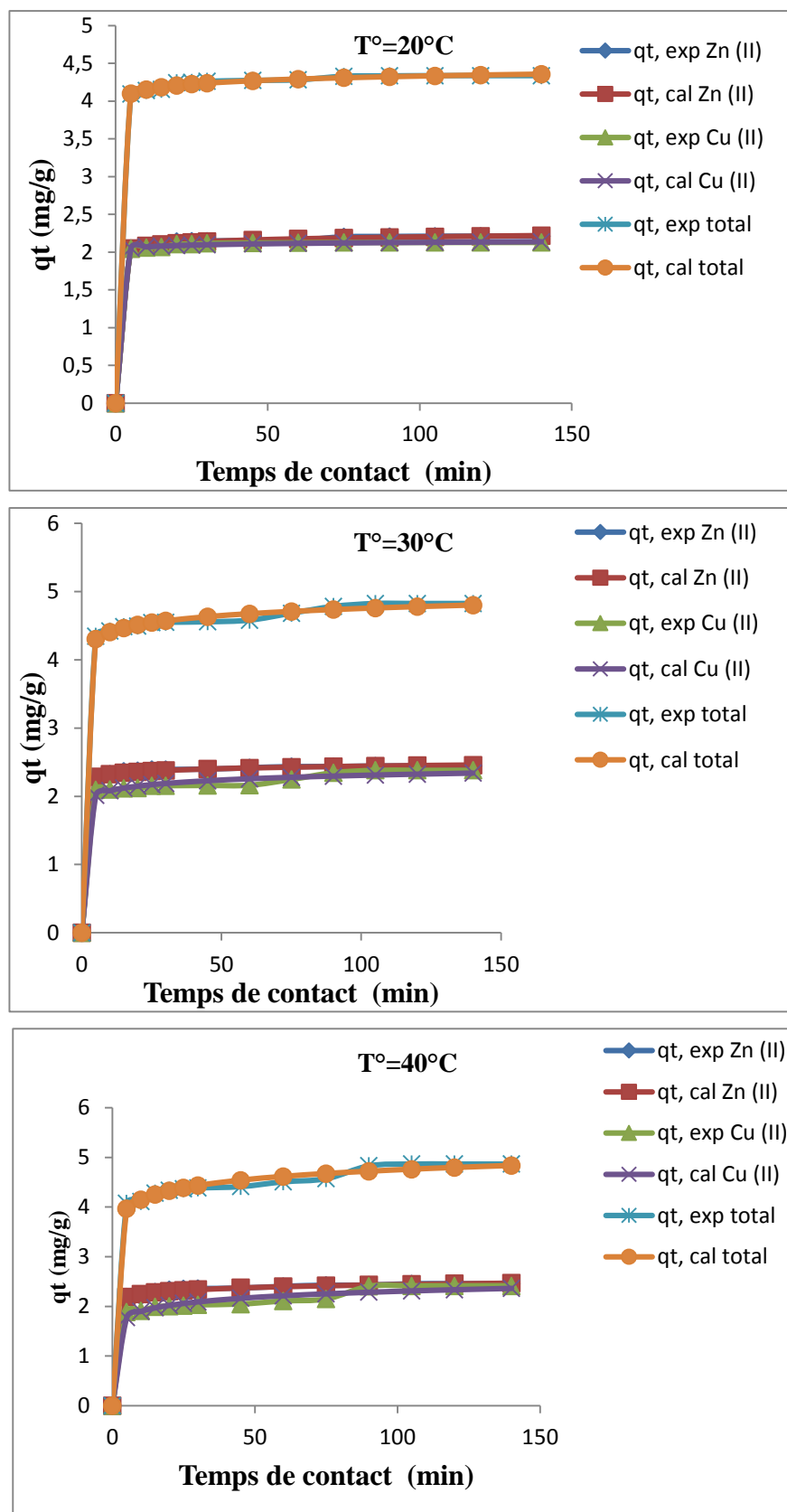


Figure IV.21 : Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par PGC avec celles obtenues par le modèle d'Elovich.

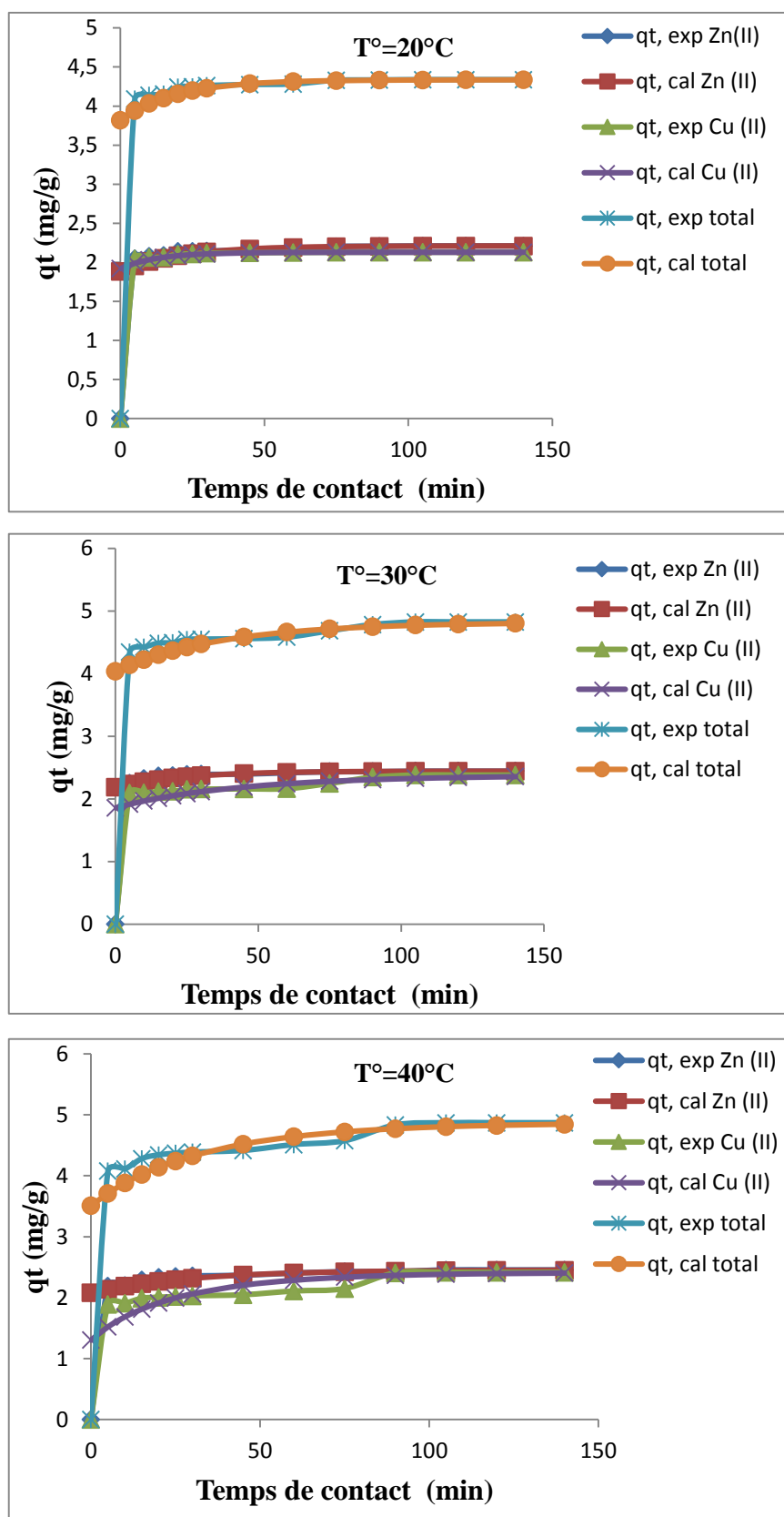


Figure IV.22 : Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la solution complexe par les PGC avec celles obtenues par le modèle de diffusion.

IV.2.3. Isothermes d'adsorption- modélisation à l'équilibre

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand l'adsorption atteint l'équilibre.

Il est bien connu que la modélisation des isothermes d'adsorption est le premier objectif à atteindre dans toute l'investigation scientifique puisqu'elle sert d'outil mathématique rationnel permettant de passer de la phase expérimentale à celle de la conception à l'échelle industrielle.

La variation de la quantité (q_e) d'ions adsorbés par les péricarpes de glands de chêne vert en fonction de la concentration d'équilibre (C_e) est montrée par la figure IV.23.

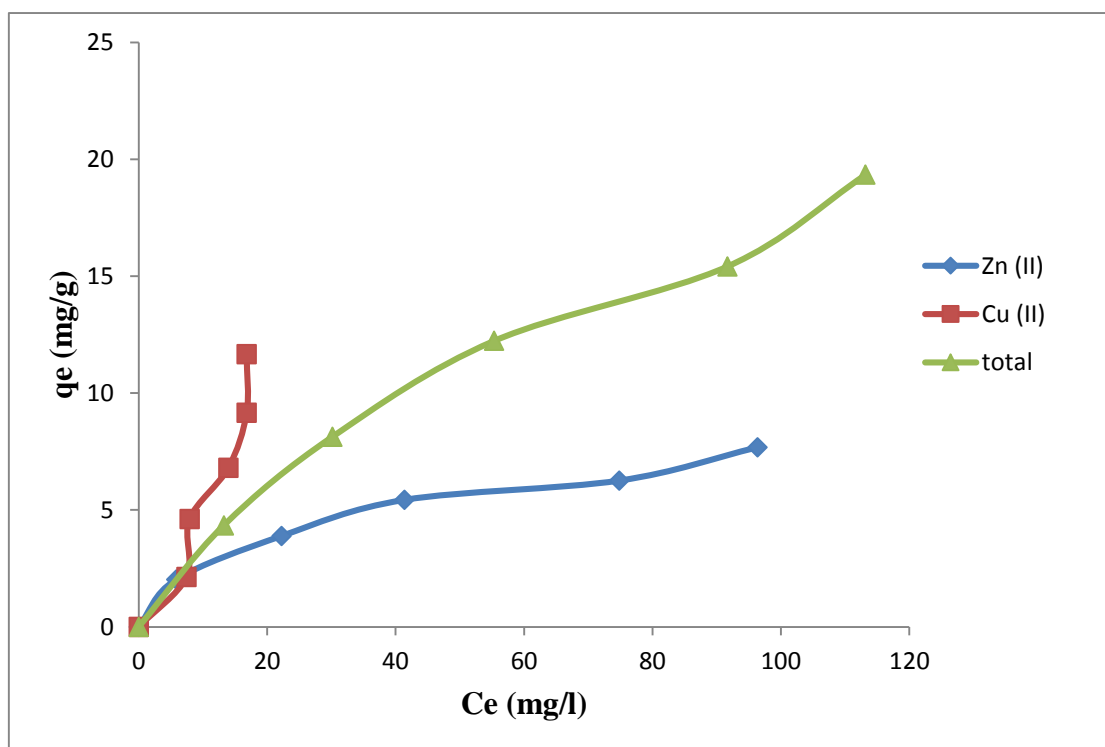


Figure IV.23 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution complexe par les PGC à 20°C.

Nous constatons d'après la figure IV.23, que la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration en ions métalliques (C_e) ce qui est conforme aux données bibliographiques : adsorption du cuivre par coquille de noisette (**Demirbas et al., 2009**), adsorption du cuivre par la coquille d'amande (**Demirbas et al., 2008**), et l'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite (**Hong et al., 2009**). Sur un autre plan, plusieurs modèles sont cités dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption. Dans ce présent travail trois modèles, Langmuir, Freundlich et Temkin, ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions de zinc (II) et de cuivre (II) adsorbés sur les péricarpes de glands de chêne vert et celle restés dans la solution.

IV.2.3.1 Isotherme de Langmuir

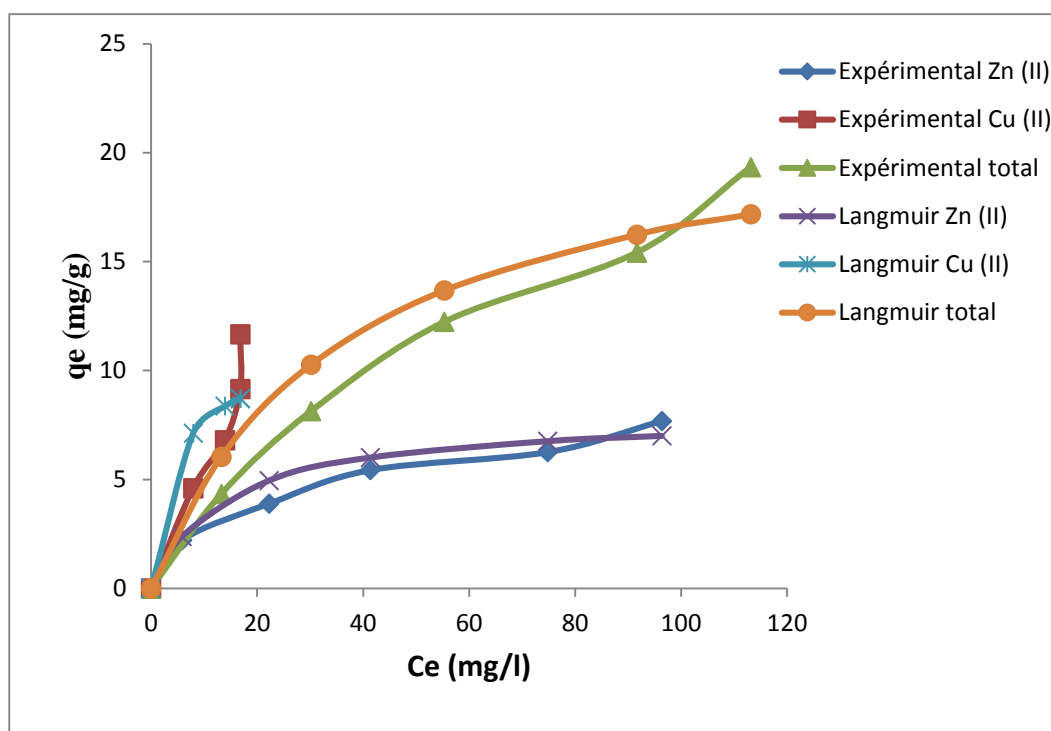


Figure IV.24 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution complexe par les PGC et celui de Langmuir

L'équation de l'isotherme de Langmuir est vérifiée à l'aide de sa transformée linéaire qui donne, en traçant (C_e/q_e) en fonction de (C_e), une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/bq_m$) (figure IV. 25). Une adéquation des résultats expérimentaux avec le modèle est vérifiée à l'aide du coefficient de corrélation associé.

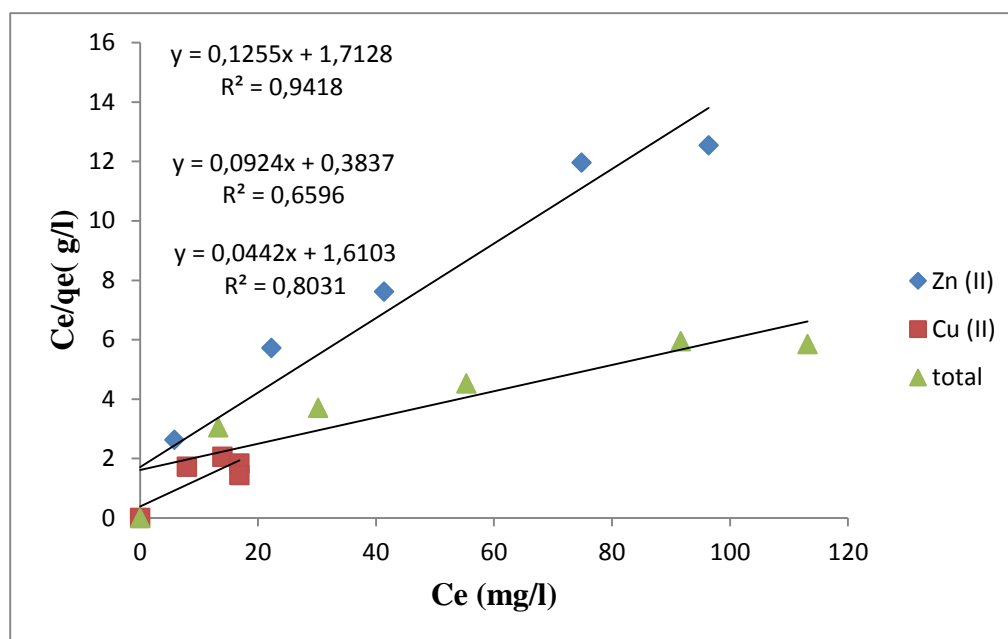


Figure IV.25 : Isotherme d'adsorption de Langmuir par les PGC à t=20°C.

Le tableau IV.7 présente la capacité d'adsorption maximale (q_m), la constante de Langmuir (b) et le coefficient de corrélation (R^2) pour les différents constituants de mélange. Sur ce tableau sont montrées aussi les valeurs des différentes erreurs estimées (HYBRID et MPSD).

Tableau IV.7 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir obtenus par l'adsorption d'une solution complexe par les PGC à 20°C.

Métal	Langmuir					
	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2	RL	HYBRID	MPSD
Zn (II)	8,000	0,073	0,941	0,120	11,692	16,352
Cu (II)	10,869	0,240	0,659	0,040	83,609	37,375
Mélange	22,727	0,027	0,803	0,268	42,169	25,112

Le facteur de séparation adimensionnel pour chacun des deux ions et pour leur mélange est inférieur à 1, d'où une adsorption favorable.

IV.2.3.2 Isotherme de Freundlich

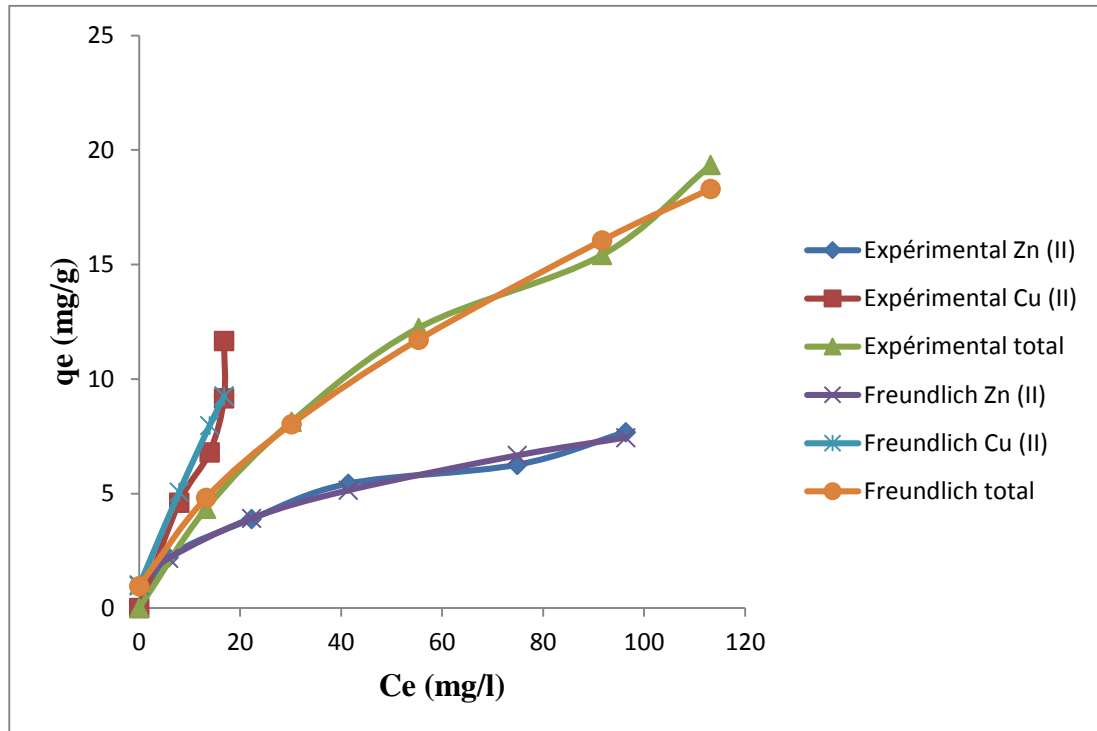


Figure IV. 26 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l a solution complexe par les PGC et celui de Freundlich

Les résultats obtenus sont représentés selon le modèle de Freundlich, en traçant sa transformée log-linéaire : $\log(q_e) = f \log(C_e)$, d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

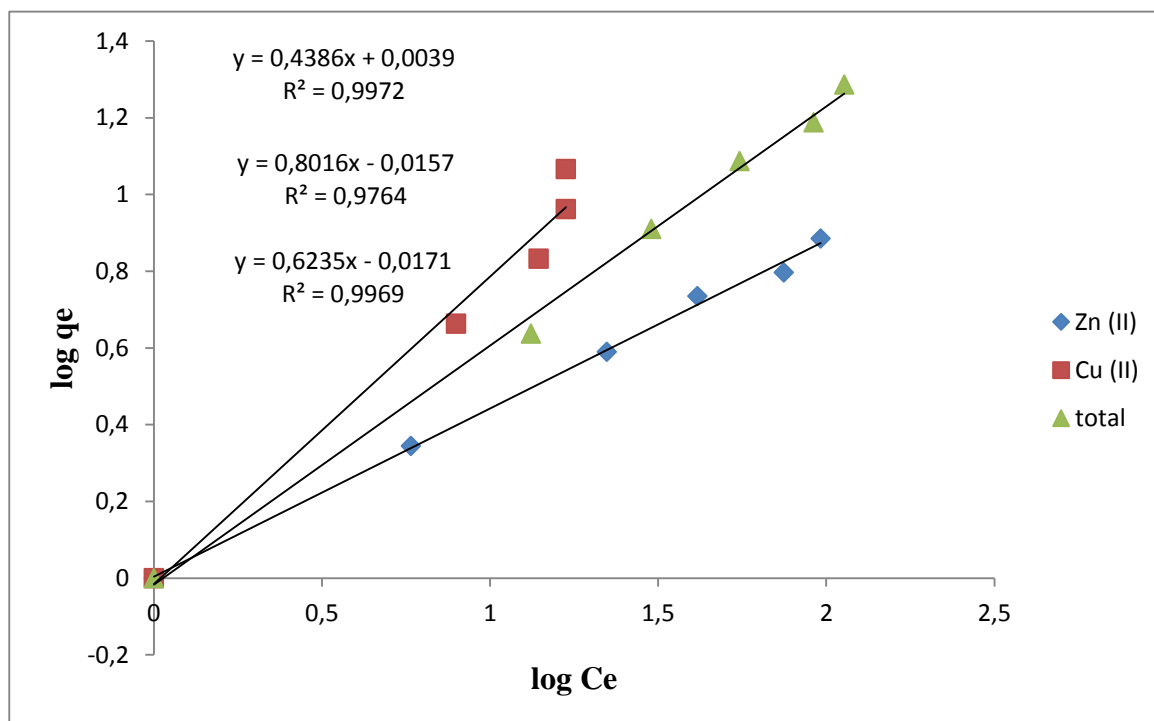


Figure IV. 27 : Isotherme d'adsorption de Freundlich par les péricarpes des glands de chêne vert à $t=20^\circ\text{C}$.

Le tableau IV.8, présente les paramètres relatifs au modèle de Freundlich et les coefficients de corrélation, de différents constituants de mélange ainsi que les valeurs des erreurs relatives (HYBRID et MPSD).

Tableau IV.8 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich obtenus par l'adsorption de la solution complexe par les PGC à 20°C.

Métal	Freundlich				
	K_F (mg/g)	n	R^2	HYBRID	MPSD
Zn (II)	1,007	2,283	0,997	1,252	4,297
Cu (II)	0,966	1,248	0,976	24,805	16,572
Mélange	0,962	1,605	0,996	3,890	6,752

Le paramètre d'intensité, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de 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'interaction 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 (Kim et al., 2003). D'après les résultats obtenus l'adsorption des ions de Zn et de Cu est favorable (spontanée) et se réalise en monocouche.

IV.2.3.3 Isotherme de Temkin

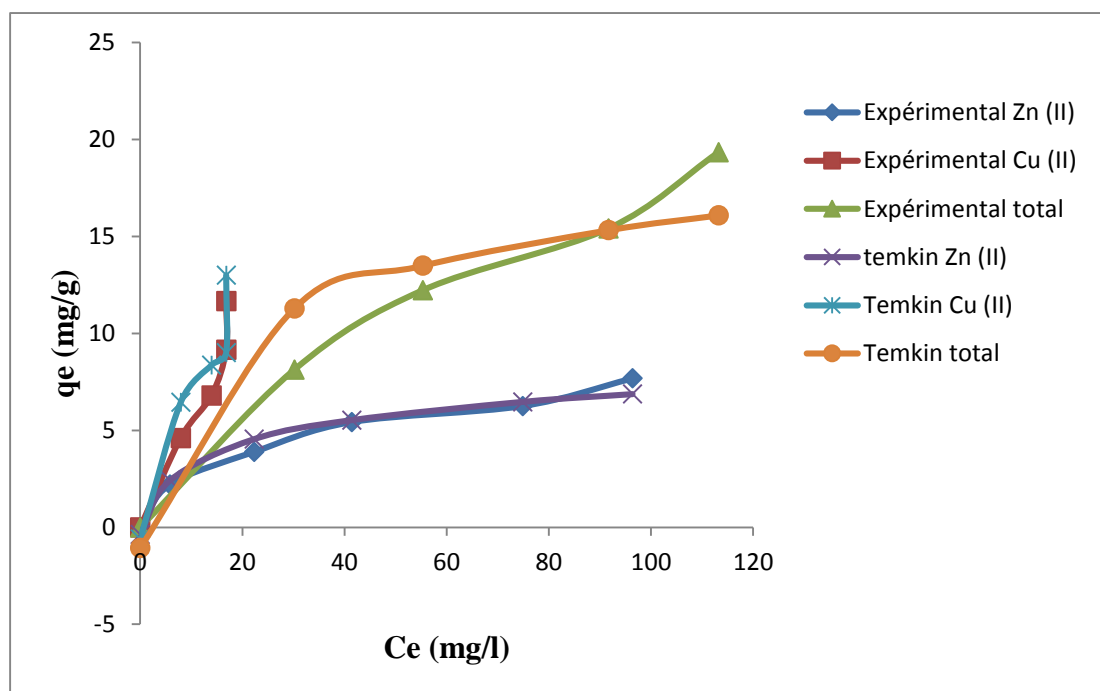


Figure IV. 28 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution complexe par les PGC et celui de Temkin

Les résultats de linéarisation des isothermes expérimentaux par le modèle de Temkin $q_e = f(\log C_e)$, sont présentés sur la figure IV.29. Les paramètres de l'équation de Temkin sont consignés dans le tableau IV.9.

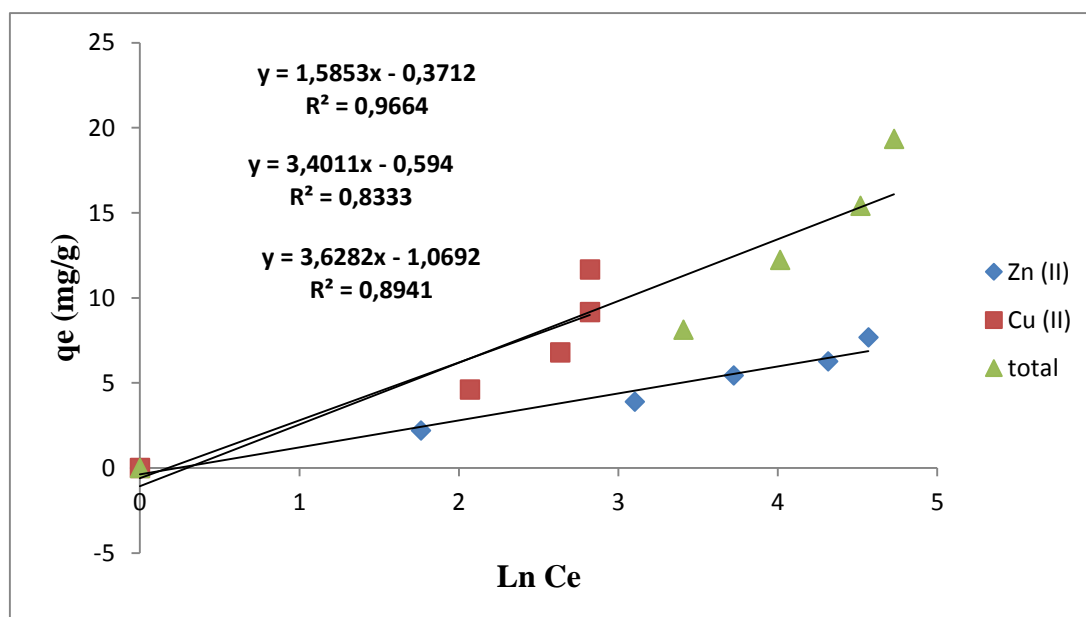


Figure IV.29 : Isotherme d'adsorption de Temkin par les PGC vert à $t=20^\circ\text{C}$.

Tableau IV.9 : Paramètres de l'isotherme de Temkin obtenus par l'adsorption de la solution complexe par les PGC à 20°C.

Métal	Temkin				
	K0 (L.g ⁻¹)	ΔQ(J.mol ⁻¹)	R ²	HYBRID	MPSD
Zn (II)	0,791	1536,910	0,966	5,662	11,230
Cu (II)	0,839	716,260	0,833	41,730	27,450
Mélange	0,745	671,445	0,894	63,440	25,140

La variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive pour les deux métaux et pour le mélange. D'où d'endothermicité de l'adsorption du mélange par les péricarpes des glands de chêne, ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la température.

L'analyse des résultats de la modélisation de l'adsorption à l'équilibre par les PGC montre une adéquation commune des trois modèles étudiés. Les modèles de Langmuir et Freundlich donnent un meilleur coefficient de corrélation ($R^2 \approx 1$) et de faibles valeurs des erreurs calculées HYBRID et MPSD. Il est semblable que l'adsorption se fait en monocouche, ce qui est le cas des processus de chimisorption. L'adéquation du modèle de Temkin est en accord avec une adsorption plus ou moins préférentielle sur des sites de potentiels énergétiques différents (surface hétérogène). Cette adéquation est supportée par la bonne corrélation entre (q_e , exp) et (q_e , cal) (figure IV.30, figure IV.31, et figure IV.32).

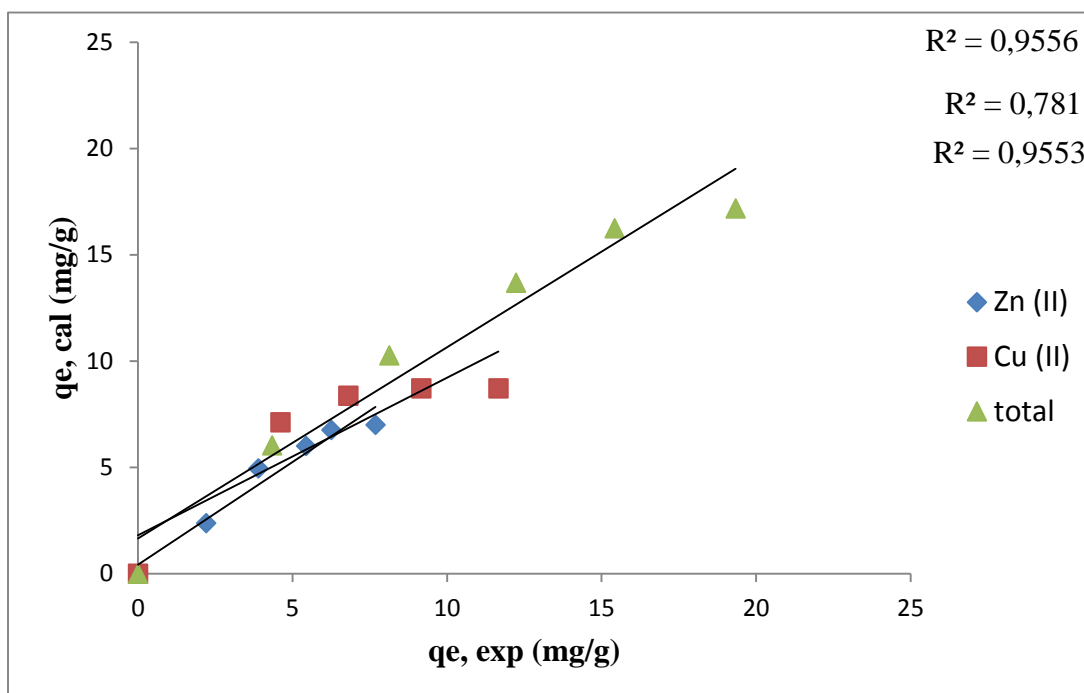


Figure IV.30 : Corrélation entre les données expérimentales des PGC et celle calculées par le modèle de Langmuir à 20°C.

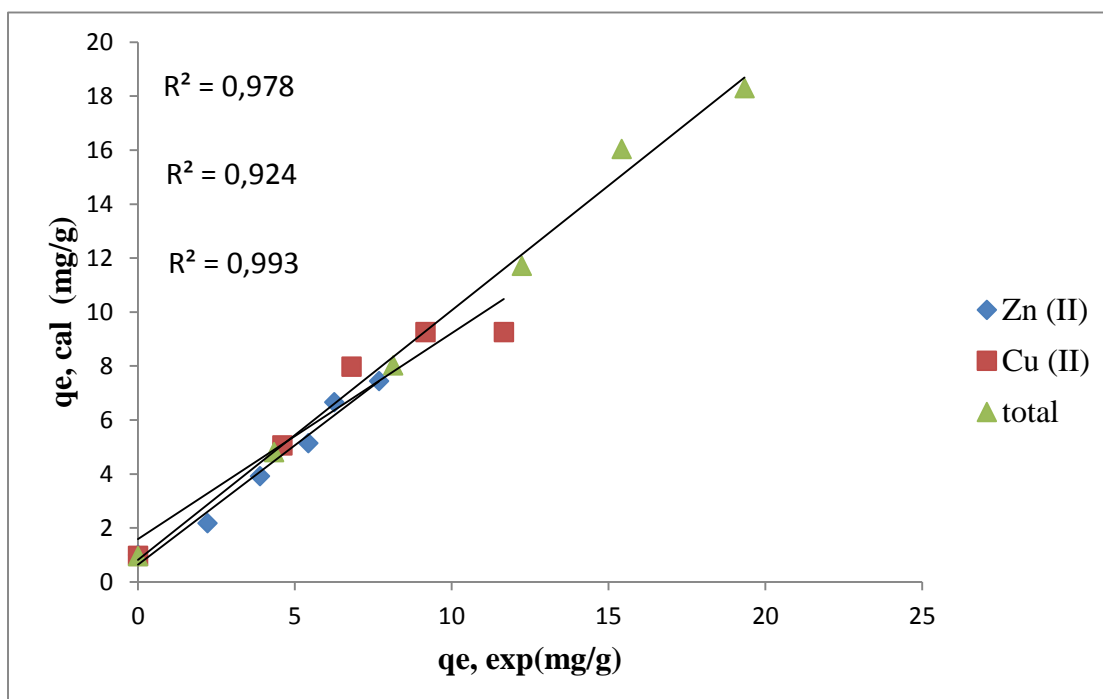


Figure IV.31 : Corrélation entre les données expérimentales des PGC et celle calculées par le modèle de Freundlich à 20°C.

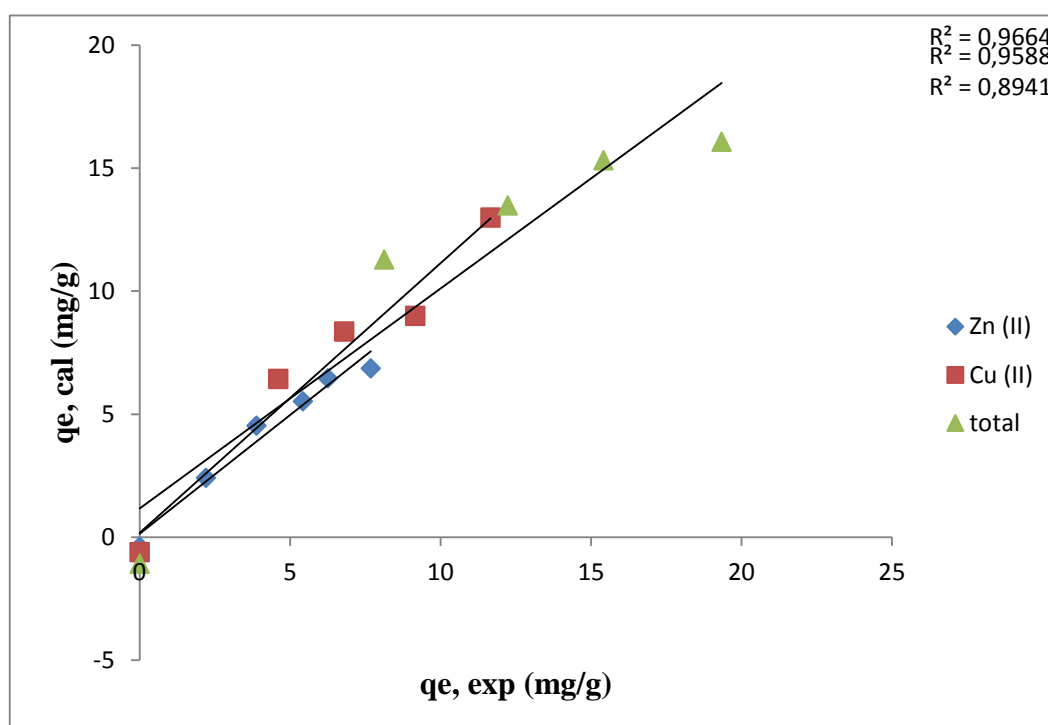


Figure IV.32 : Corrélation entre les données expérimentales des PGC et celle calculées par le modèle de Temkin à 20°C.

IV.2.4 Etude thermodynamique

Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé ou l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue, les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'enthalpie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide.

Le tracé de $\ln k = f(1/T)$, permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine) (figure IV.33)

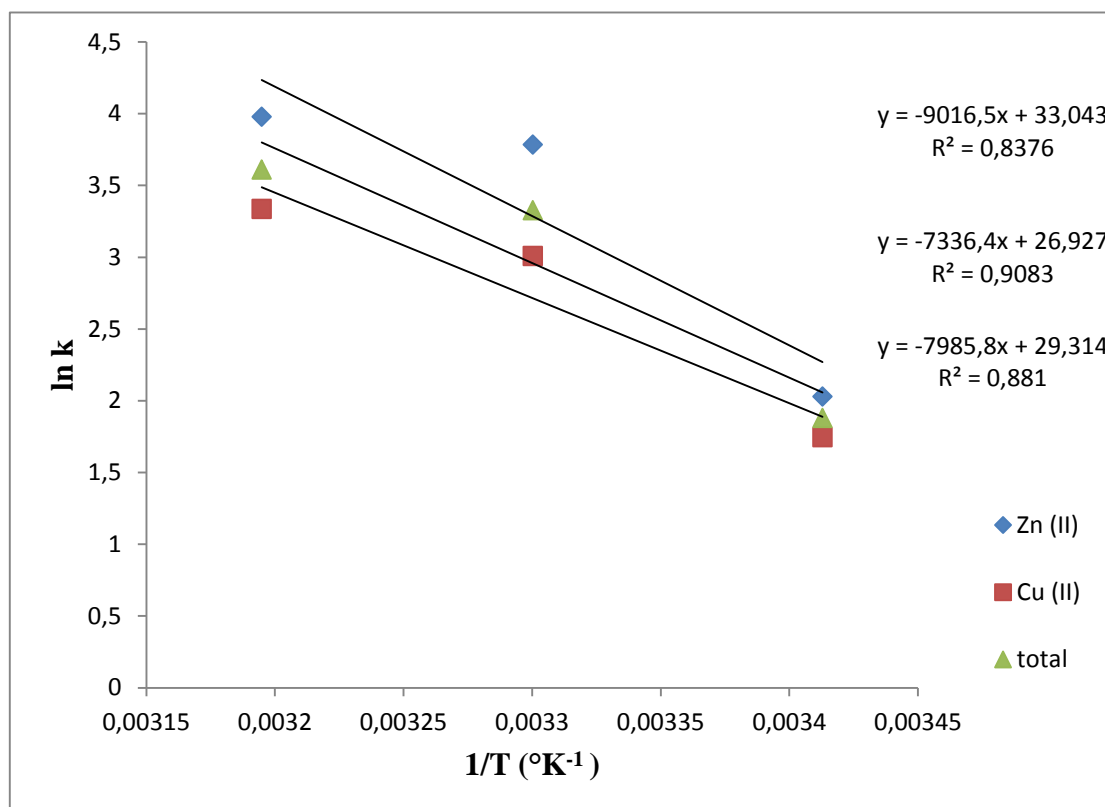


Figure IV.33 : Détermination des grandeurs thermodynamiques.

Le tableau IV.10 représente les valeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption du Zn^{2+} , de Cu^{2+} et leur total.

Tableau IV.10 : Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du Zn (II) et de Cu (II) sur les péricarpes des glands de chêne.

Métal	Température (1/T) (°K ⁻¹)	Ln k	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
Zn (II)	0,0034	2,028	-5,526			
	0,0033	3,785	-8,273	74,959	274,694	0,837
	0,0031	3,978	-11,020			
Cu (II)	0,0034	1,746	-4,586			
	0,0033	3,008	-6,824	60,991	223,813	0,908
	0,0031	3,337	-9,062			
Mélange	0,0034	1,879	-5,012			
	0,0033	3,328	-7,449	66,387	243,683	0,881
	0,0031	3,609	-9,885			

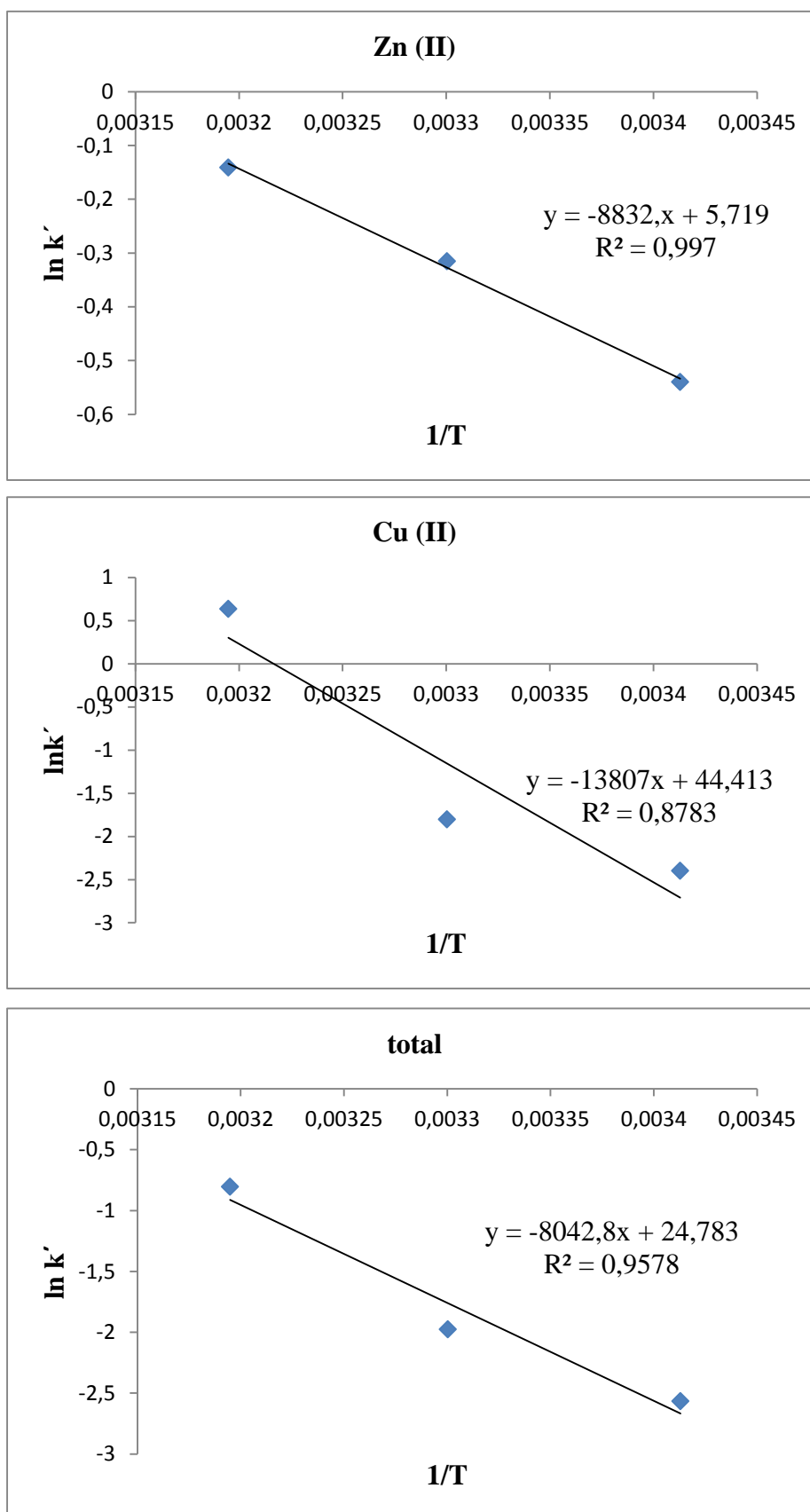
D'après le tableau IV.10, nous constatons que :

- La valeur positive de l'enthalpie libre (ΔH°) indique la nature endothermique de l'adsorption des ions Zn (II) et Cu (II) et pour leur mélange.
- La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) de l'adsorption est due au fait que le processus d'adsorption était spontané, avec une grande préférence des deux métaux Zn (II) et Cu(II) pour les péricarpes de glands de chêne vert. La diminution de la valeur de ΔG° avec l'augmentation de la température indique que la biosorption de Zn (II), Cu(II) et leur mélange sur les péricarpes de glands de chêne vert est plus favorable à des températures élevées, ceci se concorde avec ce qui a été trouvé par **Seyda et al. (2014)**, et qui concerne la biosorption du plomb par la coquille d'arachide.
- La valeur positive de l'entropie (ΔS°) reflète l'affinité des constituants d'adsorbat, et indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide durant l'adsorption du zinc et du cuivre sur les péricarpes de glands de chêne vert.

IV.2.4.1 Energie d'activation

Pour déterminer l'énergie d'activation du processus d'adsorption, il suffit d'étudier la cinétique d'adsorption de l'adsorbat pour une concentration initiale constante à différentes températures. Ces cinétiques sont modélisées convenablement par les différents modèles cinétiques qui permettent d'obtenir une meilleure corrélation et de déduire la constante de vitesse correspondante à chaque cinétique ainsi que sa variation en fonction de la température.

Le tracé de $\ln k' = f(1/T)$, permet d'obtenir les valeurs de « Ea » (pente de la droite) et de A (ordonnée à l'origine) (figure IV.34)

**Figure IV.34** : Détermination de l'énergie d'activation

Le tracé du graphe ($\ln k'$) en fonction de ($1/T$) est une droite qui ne passe pas par l'origine dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer l'énergie d'activation du zinc, du cuivre et du total d'adsorbat et la constante A. qui ont pour valeurs respectives $73,429 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $25,719 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, $114,791 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $44,410 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, $66,861 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $24,780 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. La valeur de l'énergie d'activation étant supérieure à 60 kJ.mol^{-1} , ceci permet de conclure que le processus d'adsorption est une chimisorption.

La forme de la loi d'Arrhenius montre que la valeur de l'énergie d'activation a une importance prépondérante sur la vitesse de réaction. Nous pouvons conclure que les réactions ayant les plus faibles énergies d'activation sont les plus rapides et inversement celles qui ont les énergies d'activation les plus élevées sont les plus lentes.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a montré la possibilité d'élimination des ions de zinc et de cuivre existants en même temps dans une solution aqueuse par l'utilisation d'un adsorbant naturel à base des péricarpes de glands de chêne vert, utilisé sans aucune activation ni carbonisation, un matériau homogène avec des caractéristiques adsorptives plus performantes.

La capacité d'adsorption a été examinée à divers paramètres : pH, la dose d'adsorbant, les concentrations initiales des ions, la température et le temps de contact.

- L'adsorption maximale des ions métalliques a été trouvée à un pH de 7 avec une capacité de biosorption > 85% pour le zinc (II), le cuivre (II) et leur mélange à différentes températures.
- Les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre de biosorption de zinc (II), le cuivre (II) et leur mélange sur les péricarpes de glands de chêne vert. Les modèles de Langmuir et de Freundlich conviennent particulièrement pour décrire les résultats de biosorption. Le modèle de Temkin montre une certaine hétérogénéité des sites d'adsorption.
- Des modèles cinétiques : Pseudo- premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et de diffusion, ont été utilisés pour tester la cinétique de biosorption. Il a été montré que la biosorption du zinc (II) et de cuivre (II) et leur total sur les péricarpes de glands de chêne vert peut fournir les meilleurs résultats par le modèle de pseudo-second ordre, indiquant que la sorption chimique prévaut sur la physisorption.
- L'adsorption compétitive a montré que les deux cations métalliques ont le même comportement de fixation sur les PGC. Ceci est dû à leurs propriétés chimiques similaires (valence et masse molaire)
- L'étude thermodynamique a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, endothermique avec une grande affinité pour le zinc et le cuivre sur les péricarpes des glands de chêne vert.

Sur la base de ces résultats, lorsque les conditions appropriées sont effectuées, les péricarpes de glands de chêne vert (déchets agricoles naturels) peuvent être utilisés comme un biosorbant efficace et économiquement viable pour éliminer le zinc (II) et le cuivre (II) à partir de solutions aqueuses binaires.

Cette présente étude est appelée à être approfondie par plusieurs points, particulièrement :

- l'étude de la capacité d'adsorption des péricarpes de glands de chêne vert sur un rejet industriel réel afin de mettre en évidence les limites d'application de notre adsorbant.
- l'activation de l'adsorbant par voie chimique et thermique, pour faire sortir une étude comparative et complémentaire à la présente étude.
- l'application de cet adsorbant dans le domaine de l'adsorption de colorants.
- La réalisation de l'essai en système contenu (Sur colonne) pour vérifier l'efficacité de l'élimination sur ce plan.
- L'optimisation du processus d'adsorption moyennant la méthode des plans d'expériences.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- **Aderhold, D., Williams, C. J., Edyvean, G. G. J., 1996.** The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bioresource Technology*, 58 (1), 1-6.
- **Aderval S. Luna, André L.H. Costa, Antonio Carlos A. da Costa, Cristiane A. Henriques, 2010.** Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresource Technology* 101, 5104–5111.
- **AFNOR, 1980.** Lait et produits laitiers. Méthodes d'analyses. Recueil des normes françaises.
- **AFNOR, 1982.** Recueil de normes françaises des produits dérivés des fruits et légumes jus de fruits, Ed. AFNOR.
- **Ahmady-Asbchin, S., Andrés, Y., Gérente, C., Le Cloirec, P., 2008.** Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology*. 99, 6150-6155.
- **Alén, R., 2000.** Structure and chemical composition of wood, *Papermaking Science and Technology*, 3, 11-57.
- **Al-Ghouti, M. A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., Ahmad, M. N. M., 2010.** Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 510-520.
- **Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1997.** Chemical principles of environmental pollution. Blackie academic and professional, an imprint of Chapman and hall, London, 394.
- **Aman, T., Kazi, A.A., Sabri, M.U., Bano, Q., 2008.** Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces. B* 63, 116–121.
- **Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N. 2013.** Biosorption of U (VI) from Aqueous Solution by *Chlorella vulgaris*: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Engineering*, 139, 410–421.

- **Annadurai, G., Juang, R., Lee, D., 2002.** Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B92, 263–274.
- **Araujo, A.L.P., Bertagnolli, C., Silva, M.G.C., Gmenes, M.L., Barros, M.A.S.D., 2013.** Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration. *Acta Scientiarum Technology*. 35, 325–332.
- **Atkins, P., Paula, J.D., 2010.** Atkin's Physical Chemistry, eighth ed., United States, Oxford University Press, W.F. Freeman and Company.
- **Ayral, C., 2009.** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- **Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999.** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Resources*, 33 (11), 2469–2479.
- **Banerjee, K., Ramesh, S.T., Nidheesh, P.V., Bharathi, K.S., 2012.** A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 3, 143–156.
- **Barbero M., Quezel P. et Loizel R., 1990.** Les rapports de la phytoécologie dans l'interprétation des changements et perturbation induit par l'homme sur les écosystèmes forestiers méditerranéens. *Foret méditerranéenne*, XII : 194 – 215.
- **Basci, N., Kocadagistan, E., Kocadagistan, B., 2003.** Biosorption of Cu (II) from aqueous solutions by wheat shells. *Desalination*, 164, 135-140.
- **Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008.** Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in Colloid Interface Science*, 140, 114 - 131.
- **Blatt, H.G. Sykes, R.M. et Sweney, T.L., 1999.** Management of toxic and hazardous wastes. Chelsea.
- **Boast, D.A., 1988.** Large scale chrome recovery from chrome wash liquors. *Journal of American Leather Chemists Association*. 83, 17-23.
- **Boudy P., 1955.** Description forestière de l'Algérie et de la Tunisie. Ed. Larose, Paris, 483 p.
- **Boudy P., 1950.** Economie forestière Nord-Africaine. Monographie et traitement des essences forestières. Tome 2. Edition. Larose, pp. 299-372.

- **Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, N. S., Teller, E., 1940.** *Journal of American Chemical Society*, 62, 1723.
- **Bureau National des Etudes Forestières (B.N.E.F.), 1984.** Rapport de synthèse.
- **Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A. 2013.** Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, 58, 344-354.
- **Callender, E., 2003.** Heavy metals in environment – historical trends. In: B.S. Lollar (Ed.); environmental geochemistry. Treatise on geochemistry. Elsevier-Pergamon, oxford, pp.67-105.
- **Carmen P., Lavinia T., Carmen T., Ion Bunia, Nita T., Ovidiu T., 2015.** Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety and Environmental Protection* 94, 18–28.
- **Casterline, J. L., Yuoh, K. 1993.** Binding of zinc to apple fiber, wheat bran and fiber components. *Journal of Food Science*, 58, 365-368.
- **Cédric ASTIER, 2010.** Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique. Thèse de Doctorat Université de Limoges, 190 p.
- **Celik, M.S., Yoon, R.H., 1991.** Adsorption of poly (oxyethylene) nonylphenol homologs on a low-ash coal. *Langmuir* 7, 1770–1774.
- **Chang, A.C. Granato, T.C. et Page, A.L., 1992.** A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludge. *Journal of environmental quality*, 21 (4): 521-536.
- **Chang, Y. P., Mitchell, R. L., 1955.** Chemical composition of common North American pulpwood barks, *Tappi*. 38 (5), 315-320.
- **Christoforidis A.K., Orfanidis S., Papageorgiou S.K., Lazaridou A.N., Favvas E.P., Mitropoulos A.Ch. 2015.** Study of Cu (II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption. *Chemical Engineering Journal*, 277, 334-340.

-
- **Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G., 2000.** Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Resources*, 34, 2955-2962.
 - **Crini, G. 2005.** Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38–70.
 - **Cséfalvay, E., Pauer, V., Mizsey, P., 2009.** Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240, 132 - 142.
 - **Dahmani M. 1997.** Le chêne vert en Algérie syntaxonomie, phytoécologie et dynamique des peuplements. Thèse de Doctorat. Université Houari Boumediene Alger, pp.01-50.
 - **Demirbas E., Dizge N., Sulak M.T. & Kobya M., 2009.** Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 480-487.
 - **Demirbas E., Kobya M. & Konukman A.E.S., 2008.** Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 787-794.
 - **El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., 2008.** Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 263–275.
 - **Elovich, S. Y., and Larionov, O.G., 1962.** Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Odelenie khimicheskikh Nauk*, 2. 209.
 - **Erikson, P., 1988.** Nanofiltration extends the range of membrane filtration. *Environmental Progress*, 7, 58- 61.
 - **Feng, N., Guo, X., 2012.** Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*. 22, 1224–1231.
 - **Ferguson, J.E., 1990.** The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Perga-Mon Press, Oxford, 614.
 - **Freundlich, H., 2000.** kapillarchemie. akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, Germany.

-
- **Gadd, G.M., 2009.** Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 13–28.
 - **Galedar, M., Younesi, H., 2013.** Biosorption of ternary cadmium, nickel and cobalt ions from aqueous solution onto *Saccharomyces cerevisiae* cells: batch and column studies. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 9, 47–60.
 - **García-Rosales, G., Olguin, M.T., Colín-Cruz, A., Romero-Guzmán, E.T. 2012.** Effect of the pH and temperatura on the biosorption of lead (II) and cadmium (II) by sodium-modified stalk sponge of *Zea mays*. *Environnemental Sciences and Pollution Research*, 19, 177-185.
 - **Ghorbani, F., Younesi, H.S., Ghasempouri, M., Zinatizadeh A.A., Amini, M., Daneshi, A., 2008.** Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal*, 145, 267–275.
 - **Giordano, P.M., Mortvedt, J.J., et Mays, D.A.1975.** Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy metals. *Journal of environmental quality*, 4 (3): 394-399.
 - **Gode, F., Pehlivan, E., 2006.** Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 136, 330 -337.
 - **Guo, X., Zhang, S., Shan, X., 2008.** Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134–142.
 - **Hajahmadi, Z., Habibollah Y., Nader B., Hossein K., Kasra P., 2015.** Multicomponent isotherm for biosorption of Zn (II), CO (II) and Cd (II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. *Water Resources and Industry*, 11, 71–80.
 - **Hameed, B.H, 2009.** Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of hazardous materials*. 162, 344-350.
 - **Handan Uzun, Ozkan Aksakal, Ergun Yildiza, 2009.** Copper (II) and zinc (II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1040–1045.

- **Hashem, A., Abdel-Halim, E.S., El-Tahlawy, K.F., Hebeish, A., 2005a.** Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid. *Adsorption Science and Technology*, 23, 367-380.
- **Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A., Hussein, D.A., 2005b.** Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Education Science Technology*. 19, 69–86.
- **Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A., Hussein, D.A., 2007.** Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Education and Science Technology*. 19, 69–86.
- **Hinesly, T.D., Jones, R.L., Ziegler, E.L. et Tyler, J.J., 1977.** Effect of annual and accumulative applications of sewage sludge on assimilation of zinc and cadmium by corn (*Zea mays* L.). *Environmental science and technology*, 11 (2): 182-188.
- **Ho, Y.S., McKay G., 1998.** Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Adsorption Science and Technology*, 16, 943-55.
- **Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J.M., Alami, S., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A. 2013.** Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. *Industrial Crops and Products*, 49, 526-534.
- **Hong S. et al., 2009.** Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *Journal of hazardous materials*, 167, 630-633.
- **Horowitz, A., 1985.** A primer on trace metal sediment chemistry, United States geological survey.
- **Horsfall, J.M., Abia, A.A., Spiff, A.I., 2006.** Kinetic studies on the adsorption of Cd(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions by Cassava (*Munihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresources Technology*, 97, 283–291.
- **Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Nguyen, T.V., 2012b.** Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater: experiments and sorption models. *Bioresources Technology*, 113, 97–101.
- **Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Setiadi, T., 2012a.** Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass. *Bioresources Technology*, 121, 386–395.

-
- **Hu, G., Huang,S., Chen, H., Wanga, F., 2010.** Binding of four heavy metals to hemicelluloses from rice bran. *Food Research International*, 43, 203-206.
 - **Hu, X., Zhao, M., Song, G., Huang, H., 2011.** Modification of pineapple peel fiber with succinic anhydride for Cu (II), Cd (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 32, 739–746.
 - **Hwu, C. H., Tseng,S. K., Yuan,C. Y., Kulik, Z. G., 1997.** Lettinga, Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water research*, 32, 1571-1579.
 - **Jarvis,M. C., 1984.** Structure and properties of pectin gels in plant cell walls. *Plant Cell and Environment*, 7, 153-164.
 - **Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M., 2007.** A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, 206, 9-16.
 - **Kai, Y., 1991.** Chemistry of extractives, Wood and cellulosic chemistry, 215-255.
 - **Kan, S.-H., Sun, B.-Y., Xu, F., Song, Q.-X., Zhang, S.-F. 2015.** Biosorption of aquatic copper (II) by mushroom biomass *Pleurotus eryngii*: kinetic and isotherm studies. *Water Science and Technology*, 71, 283-288.
 - **Kanae Mtsuzaki, 2011.** Validation trial of japan’s zinc water quality standard for aquatic life using field data. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74, 1808-1823.
 - **Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., Kwon, S.H., 2008.** Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 131-135.
 - **Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W., 2004.** Competitive adsorption characteristics of Co²⁺,Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, 141-147.
 - **Kartel,M. T., Kupchik,L. A., Veisov, B. K., 1999.** Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. *Chemosphere*, 38, 2591-2596.
 - **Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E.R., Sanchez-Salas, J.L.,2012.** Biosorption of heavy metals in polluted water,

- using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of Earth*, 37–39, 26–29.
- **Khotimchenko, M., Kovalev, V., Khotimchenko, Y. 2007.** Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 693–699.
 - **Kim, C., Lee, Y., Ong, S.K., 2003.** Factors affecting EDTA extraction of lead from lead- contaminated soils. *Chemosphere*, 51, 845-853.
 - **King, P., Anuradha, K., Beena Lahari, S., Prasanna Kumar, Y., Prasad, V. S. R. K., 2008.** Biosorption of zinc from aqueous solution using *Azadirachta indica* bark: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 324-329.
 - **Kongsricharoern, N., Polprasert, C., 1996.** Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process, *Water Science and Technology*, 34 (9), 109-116.
 - **Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P., 2009.** Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 465- 470.
 - **Kotrba, P., Mackova, M., Macek, T., 2011.** Microbial Biosorption of Metals. *Springer Netherlands*.
 - **Ku, Y., Jung, I.L., 2001.** Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*. 35, 135 -142.
 - **Kucera, L. J., Bergamin, L., 1993.** Structure fonction et propriétés physiques de l'écorce, Dans : Guide des Ecorces, Ed. Delchaux et Niestlé, Paris, pp. 15-32.
 - **Kumar, D.B., Smail, K., 2011.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/ journal of water science*. 24(2), 131-144.
 - **Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2005.** Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science Total and Environment*, 366(2-3), 409-426.

- **Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., Keiski, R.L., 2009.** The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination*, 240, 262- 269.
- **Langmuir, I., 1916.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *American Journal of Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- **Leckie, J.O., and Davis, J.A., 1979.** Aqueous environmental chemistry of copper. In copper in environment, part 1. J.O. Nriagu, Ed., J. Wiley and sons, p 90-121.
- **Leung, W.C., Wong, M.F., Chua, H., Lo, W., Leung, C.K., 2000.** Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal waste-water. *Water Science and Technology*, 41 (12), 233-240.
- **Li, X., Tang, Y. , Cao, X., Lu, D., Luo, F. , Shao, W. , 2008.** Preparation and evaluation of orange peel for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A*, 317, 512–521.
- **Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q., 2004.** Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85, 1201–11.
- **Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., 2009.** Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B*, 73, 10–14.
- **Liu, C., Ngo, H.H., Guo, W., 2012.** Watermelon rind: agro-waste or superior biosorbent. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167, 1699–1715.
- **Lopez, A., Iguaz, A., Esnoz, A., and Virseda, P., 2000.** ‘Thin layer Drying Behaviour of vegetable wastes from wholesale market. *Drying Technology*, 18, 995-1006.
- **Loué, A. 1993.** Oligoéléments en agriculture. Ed. Nathan (ed). 45-177.
- **Luntzy, R.J., MC Kenzie, F.T., 1979.** Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man’s impact. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 43,511-523.
- **Macchi, G., Marani, D., Tirivanti, G., 1986.** Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environmental Technology Letters*, 7, 431-444.

- **Madaeni, S. S., Mansourpanah, Y., 2003.** COD removal from concentrated wastewater using membranes. *Filtration and Separation*, 40 (6), 40-46.
- **Mahan, B.H., 1987.** Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A.
- **Majolagbe, A. O., Paramole, A. A., Majolagbe, H. O., Oyewole, O., Sowemimo, M. O., 2010.** Concentration of heavy metals in tree barks as indicator of atmospheric pollution in Oyo Town, Southwest, Nigeria. *Archives of Applied Science Research*, 2(2), 170-178.
- **Manzoor, Q., Nadeem, R., Iqbal, M., Saeed, R., Ansari, T.M., 2013.** Organic acids pretreatment effect on Rosa bourbonia phyto-biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous media. *Bioresources Technology*. 132, 446–452.
- **Marin, A.B.P., Aguilar, M.I., Ortuno, J.F., Meseguer, V.F., Saez, J., Florenz, M., 2010.** Biosorption of Zn (II) by orange waste in batch and packed bed systems. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 85, 1310–1318.
- **Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I.L., Calero, M. 2012.** Multiple biosorption-desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1006-1012.
- **Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Calero, M., Almendros, A.I., Ronda, A., 2016.** Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. *International Journal of Mineral Processing*, doi:10.1016/j.minpro.2016.01.017.
- **McIntyre, G., Rodrigues, J.J., Thackston, E.L., Wilson, D.J., 1983.** Inexpensive heavy metal removal by foam flotation. *Journal of water pollution control federation*, 55, 1144-1149.
- **Metche, M., Girardin, M., 1980.** Les tanins végétaux. Les polymères végétaux. Editions Monties, Bordas, 252-287.
- **Mishra, V., Balomajumder, C., Agarwal, V.K., 2012.** Kinetics, mechanistic and thermodynamics of Zn (II) ion sorption: a modeling approach. *Clean – Soil Air Water* 40, 718–727.

- **Mohanty, K., Jha, M., Briswas, M.N., Meikap, B.C., 2005.** Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *Chemical and Engineering Sciences*, 60, 3049–3059.
- **Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H., 2007.** Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217, 276 -281.
- **Mothé, C.G., de Miranda, I.C., 2013.** Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn– Wall isoconversional methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 497–505.
- **Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009.** Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal Mineral Processing*, 92, 42-48.
- **Moyo, M., Guyo, U., Mawenyiyo, G., Zinyama, N.P., Nyamunda, B.C. 2015.** Marula seed husk (*Sclerocarya birrea*) biomass as a low cost biosorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 126-132.
- **Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Nadavala, S. K., Alla, S. R., Abburi, K., 2010.** Biosorption of Cu (II), Cd (II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 157, 357-365.
- **Murat D., Cigdem N., Yasar N., 2008.** Biosorption of Cu (II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 86–95.
- **Murthy, Z.V.P., Chaudhari, L.B., 2008.** Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 70-77.
- **Muthukrishnan, M., Guha, B.K., 2008.** Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination*, 219, 171-178
- **Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M., 2007.** Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. *Desalination*, 217, 181-19.

- **Nawirska, A. 2005.** Binding of heavy metals to pomace fibers. *Food Chemistry*, 90, 395-400.
- **Nga Cheung Wong, Ming H. Wong, Kwok Keung Shiu, Jian- Wen Qiu, 2006.** Dependency of copper toxicity to polychaete larvae on algal concentration. *Aquatic toxicology*, 77, 117-125.
- **Nguyen, C.M., Bang, S., Cho, J., Kim, K.W., 2009.** Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane. *Desalination*, 245, 82-94.
- **Nriagu, J.O., 1991.** Human influence on the global cycling of trace metals. In: J.D. Farmer (Ed.), heavy metals in the environment. CEP consultants, Edinburgh, pp.11-5.
- **Nriagu, J.O., 1996.** A history of global metal pollution. *Science*, 272, 223-224.
- **Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J., 2010.** Biosorption of Cu (II) and Pb (II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *Journal of Environmental Management*, 91, 1674–1685.
- **Olugbenga, J. Owojori, Adriaan J. Reinecke, Andrei B. Rozanov, 2008.** Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Soil biology and biochemistry*, 40, 2385-2393.
- **Orhan, Y., Bujukgungor, H., 1993.** The removal of metals ions by using agricultural wastes. *Water Sciences Technology*, 28, 247-255.
- **Osnick J. 2009.** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat, Sciences de l'Environnement industriel et Urbain, INSA, Lyon, p.130.
- **Ostroski, I.C., Barros, M.A.S.D., Silvab, E.A., Dantas, J.H., Arroyo, P.A., Lima, O.C.M., 2009.** A comparative study for the ion exchange of Fe (III) and Zn(II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1404 - 1412.
- **Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E., 2007.** The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. *International Journal of Food Agriculture and Environment*, 5, 119-121.
- **Ozer, A., 2007.** Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 753–61.
- **Pagnanelli, F., Esposito, A., Vegliò, F., 2002.** Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. *Water Research*, 36, 4095-4105.

- **Pagnanelli,F., Mainelli,S., De Angelis, S., Toro, L., 2005.** Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: Modelling of competition effects, *Water Research*, 39, 1639-1651.
- **Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U.S., Sudersanan, M., 2006.** Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co (II), Cr (III) and Ni (II) onto coir pith. *Process and Biochemistry*, 41, 609-615.
- **Phelan, J.M, Finngan, D.L., Ballantine, D.S., Zoller, W.H., Hart, M.A et Moyers, J., 1982.** Airborne aerosols measurement in the quiescent plume of mount St. Helen in September, 1980. *Journal of geophysics research*, 90, 1093-1096.
- **PICHARD, A. 2003.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS. 66p.
- **Pirzadeh, K., Ghoreyshi, A.A., 2013.** Phenol removal from aqueous phase by adsorption on activated carbon prepared from paper mill sludge. *Desalination and Water Treatment*, 1–14.
- **Plaza Cazón, J., Viera, M., Donati, E., Guibal, E., 2013.** Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. *Journal of Environmental Management*, 129, 423-434.
- **Plum, Laura M., Lothar, Rink, Hajo, Haase, 2010.** The essential toxin: impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7 (4), 1342-1365.
- **Quezel P., 1979.** La région méditerranéenne française et ses essences forestières. Signification écologique dans le contexte circumméditerranéen. *Forêt méditerranéenne*, 1 (1) : 7 – 78.
- **Randall, J. M., Bermann,R. L., Garrett,V., Waiss, A. C. Jr., 1974.** Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. *Forest Products Journal*, 24 (9), 81-84.
- **Ratola, N., Botelho, C., Alves, A. 2003.** Influence of metals on lindane adsorption onto pine bark. *Water, Air, and Soil Pollution*, 3, 181-188.
- **Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Ralet, M.C., Thibault, J.F., Cloirec, P.L., 2002.** Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymer*, 49, 23-31.

-
- **Romane F., 1987.** Efficacité de la distribution des formes de croissance pour l'analyse de la végétation à l'échelle régionale. Thèse Doctorat. es. Sci., Marseille.
 - **Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Bachs, N.M., Calero, M., 2014.** Copper biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 192-204.
 - **Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Blázquez, G. 2013.** Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecological Engineering*, 58, 278-285.
 - **Ruthven, D.M., 1984.** Principles of Adsorption and Adsorption Processes. *JohnWiley and Sons, New York*.
 - **Sadrzadeha, M., Mohammadi, T., Ivakpour, J., Kasiri, N., 2009.** Neural network modeling of Pb²⁺ removal from wastewater using electro dialysis. *Chemical Engineering and Processing*, 48, 1371-1381.
 - **Saouli A., 2009.** Caractérisation des composés chimiques des glands du chêne. Etude de la germination; Interaction Glands-Insectes. Mémoire de magister, université Badji Mokhtar-Annaba. 75p
 - **Saqib, A.N.S., Waseem ,A., Khan A.F., Mahmood, Q., Khan, A., Habib, A., Khan, A.R. 2013.** Arsenic bioremediation by low cost materials derived from Blue Pine (*Pinus wallichiana*) and Walnut (*Juglans regia*). *Ecological Engineering*, 51, 88-94.
 - **SarI, A., Tuzen, M. 2009.** Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1004–1011.
 - **Satge, C., 2002.** Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides. Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 183 p.
 - **Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Abhinaya, R.V., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Sivanesan, S., 2012.** Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste. *Clean – Soil Air Water*, 40, 188–197.
 - **Şeyda T., Fatih K., Ahmet Ö, 2014.** Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1018–1026.

- **Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H., Nazemi, A.H., Manshouri, M., 2011.** Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 9, 243–255.
- **Shalini Srivastava, S.B. Agrawal, M.K. Mondal. 2015.** Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. *Ecological Engineering* 85, 56–66.
- **Shanmugaprakash, M., Sivakumar, V., 2015.** Batch and fixed-bed column studies for biosorption of Zn (II) ions onto pongamia oil cake (*Pongamia pinnata*) from biodiesel oil extraction. *Journal of Environmental Management* 164, 161-170.
- **Sharma, A., Bhattacharyya K.G., 2004.** Adsorption of chromium (VI) on *Azadirachta indica* (neem) leaf powder. *Adsorption*, 10, 327–38.
- **Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W., 2000.** Chimie des milieux aquatiques. Dunod, Paris, 592pp.
- **Singh, K.K., and Goswami, T.K., 1996.** Physical properties of cumin seed. *Journal of Agriculture and Engineering Research*, 64, 93-98.
- **Sips, R.J., 1948.** On the structure of a catalysts surface. *Chemical Physics*, 16, 490.
- **Soleimani, M., Kaghazchi, T., 2008.** Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from shell of apricot stones- an agricultural waste. *Bioresource Technology*, 99, 5374-5383.
- **Srivastava, N.K., Majumder, C.B., 2008.** Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 1-8.
- **Srivastava, S., Goyal, P., 2010.** Novel Biomaterials. *Environmental Science and Engineering*, Springer.
- **Stumm, W. et Morgan, J.J., 1996.** Aquatic chemistry: chemical equilibrium and rates in natural waters. wiley interscience, New York.
- **Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., 2008.** Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review. *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.

- **Taffarel, S.R., Rubio, J., 2009.** On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22, 336-343.
- **Tee, T.W., Khan, R.M., 1988.** Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environmental Technology Letters*, 9, 1223-1232.
- **Temkin, M.J., 1940.** Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica USSR*, 12, 217-225.
- **Tondi, G., Oo, C.W., Pizzi, A., Trosa, A., Thevenon, M. F., 2009.** Metal adsorption of tannin based rigid foams. *Industrial Crops and Products*, 29, 336–340.
- **Tossapol L., Najjapak S., Anchana S., Thiranun A., Maleeya K., Prayad P., Choowong A., (2015).** Bioaccumulation and biosorption of Cd and Zn by bacteria isolated from zinc mine in Thailand. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 322–330.
- **Turan, N.G., Elevli, S., Mesci, B., 2011.** Adsorption of copper and zinc ions on illite: determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. *Applied Clay Science*, 52, 392-399.
- **Van Bemmelen 1888; FREUNDLICH, 1909.** Die adsorption Verbindungen und das adsorption.
- **Velazquez-Jimenez, L.H., Pavlick A., Rangel-Mendez, J.R. 2013.** Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206.
- **Vertigo ; 2006.** « la revue en science de l'environnement », vol N°2, septembre 2006.
- **Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammass, N.K., 2007b.** Advanced physicochemical treatment technologies. In: Handbook of Environmental Engineering, vol. 5. *Humana, New Jersey*.
- **World Health Organization S, 1997.** Guidelines for Drinking-water Quality: Surveillance and Control of Community Supplies. World Health Organization, p. 3.
- **Xi Z., Chen B. 2014.** The effect of structural compositions on the biosorption of phenanthrene and pyrene by tea leaf residue fractions as model biosorbents. *Environmental Sciences and Pollution Research*, 21, 3318-3330.

- **XiaoJun Zuo, R. Balasubramanian, DaFang Fu, He Li, 2012.** Biosorption of copper, zinc and cadmium using sodium hydroxide immersed *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng (lemon grass). *Ecological Engineering*, 49, 186– 189.
- **Yargıç, A.S., Yarbay Şahin, R.Z., Özbay,N., Önal, E., 2015.** Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*, 88, 152-159.
- **Zou, W., Bai, H., Gao, S., Li, K. 2013.** Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 111-122.