

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



LA VALEF

Département de Génie Chimique
Laboratoire de La Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Master
Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Les différents adsorbants utilisés dans la
décoloration des effluents liquides**

Proposé et dirigé par :

Dr S.HADDOUM

Dr F.MEZIANI

Etudié par :

Mlle. Naziha GOUGAM

Soutenu le 18 Juin 2016, devant le jury composé de :

Présidente	Mme A.MEFTI	Maitre de Conférences A	ENP
Examinatrice	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Examinatrice	Mlle F. KIES	Maître de Conférences B	ENP
Promotrice	Mme S.HADDOUM	Maître de Conférences B	ENP
Promotrice	Mme F.MEZIANI	Maître Assistante A	ENP

ENP 2016

Dédicaces

Je dédie ce travail à toutes les personnes qui m'ont aidé à arriver jusque-là :

A mes chers parents, à qui je dois tout ; ma vie, ma réussite et mon épanouissement. Eux qui ont tout donné pour faire de moi celle que je suis aujourd'hui,

A mes frères et sœurs, Bady, Sissi, Yacine et Fifi, mes modèles, qui m'ont toujours montré le chemin à suivre,

A Lotfi, qui a illuminé ma vie durant ces sept dernières années par son amour, sa patience et son dévouement,

A mes meilleures amies, Safou, Djow, Ghanima, Kahina et Hadjer avec qui j'ai grandi, appris et vécu tant de moments inoubliables,

A Yasmine, ma binôme depuis mon arrivée à l'ENP, celle qui a rendu l'ambiance des études agréable et avec qui j'ai partagé tant de fous rires, et à Massi, qui m'a toujours aidé et encouragé, longue vie à notre trio,

A mes amis de la prépa : Ghizlène, Fella, Assia et Lyes, grâce auxquels j'ai pu surmonter des moments difficiles et qui, à leur manière, ont su les transformer en des moments de joie,

Enfin à Ilou, Poupi, Amel et Mirouch des personnes formidables, que j'ai eu la chance de connaître.

Remerciements

Mes vifs remerciements s'adressent à Mme Mefti qui me fait l'honneur de présider le jury,

Je remercie également Mme Mohellebi et Mlle Kies qui ont bien voulu m'accorder de leur temps afin d'évaluer le présent travail,

Je tiens à remercier chaleureusement Mmes Haddoum et Meziani, mes encadreurs, pour leur disponibilité et leurs conseils éclairés qui m'ont guidé tout au long de l'élaboration de ce projet,

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans la formation de qualité et le savoir qui m'a été transmis tout au long de ces trois dernières années de spécialité par tous les enseignants du département du Génie Chimique,

J'exprime ma profonde reconnaissance à chaque membre de ma famille, et plus particulièrement mes parents, qui m'ont toujours permis de travailler dans les meilleures conditions possibles,

A tous mes amis, toujours présents, qui à leur manière ont su rendre les moments difficiles plus agréables à vivre, un énorme merci,

Je termine en remerciant toute notre promotion du génie chimique, avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.

ملخص

تعد عملية الإمتزاز من أكثر التقنيات المستخدمة للقضاء على الأصباغ المحتواة في مياه الصرف الناتجة عن المدايع و مصانع النسيج و الورق، و بالتالي فإن الطلب المتزايد للممتازات المستخدمة في عمليات حماية البيئة أدى العديد من الباحثين إلى النظر عن قرب في جميع أنواع المواد ذات قدرات إمتزاز.

تعد بعض المممتازات مثل الكربون التجاري، الراتنجات و الألومين من الأكثر إستعمالا في المصانع، إلا أنها جد مكلفة و تتطلب عملية تجديد.

و بالتالي أدى ذلك إلى تطوير ممتازات بديلة، أقل تكلفة و متوفرة على نطاق واسع. أظهرت المعادن، الكربون المنشط من السلانف العضوية و عملية الإمتزاز على المواد العضوية قدرات إمتصاص مماثلة للكربون التجاري المنشط، فهي إذا مثيرة للإهتمام.

في إطار هذا العمل، تم مراجعة الأدبيات من أجل تصنيف هذه المواد إلى ممتازات تقليدية و غير تقليدية.

الكلمات المفتاحية : المممتازات التقليدية، المممتازات الغير تقليدية، الكربون المنشط، الإمتزاز على المواد العضوي

Résumé

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour la décoloration des eaux résiduaires provenant des industries, notamment celle du textile, les tanneries et les papeteries. De ce fait, la demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement, a conduit de nombreux chercheurs à s'intéresser de plus près à tout type de matériaux ayant des capacités d'adsorption.

Des adsorbants, tels que les charbons actifs commerciaux, les résines ou les alumines sont les plus couramment utilisés dans l'industrie, mais restent très onéreux et nécessitent en plus une régénération constituant un facteur limitant.

Ceci a donc conduit au développement et à l'application d'adsorbants alternatifs, moins couteux et largement disponibles. Les minéraux, les biosorbants ainsi que les charbons actifs provenant de précurseurs organiques ont montré des capacités d'adsorption comparables à celles des charbons actifs commerciaux, et semblent ainsi être une voie prometteuse.

Dans le cadre de ce Master, nous avons élaboré une synthèse bibliographique permettant de classer ces matériaux en adsorbants conventionnels et non conventionnels.

Mots clés : adsorbants conventionnels, adsorbants non-conventionnels, charbons actifs, biosorbants.

Abstract

Adsorption is one of the most adopted technology in the discoloration of effluents coming textile industries, tanneries and paper mills. Therefore, the growing demand of adsorbents used in environmental protection processes, has led many researchers to look more closely at all types of materials having adsorption capacities.

Adsorbents, such as commercial activated carbon, resins or aluminas are the most commonly used by industries, but they are very costly and require a regeneration that constitutes a limiting factor.

This has therefore led to the development and implementation of alternative adsorbents, less expensive and widely available. Minerals, biosorbents and activated carbon from organic precursors showed high adsorption capacities comparable to those of commercial activated carbon, and thus seem to be promising.

As part of this Master, we have developed a literature review to classify these materials in conventional and non-conventional adsorbents.

Key words: conventional adsorbents, non-conventional adsorbents, activated carbon, biosorbents.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....	12
Chapitre I : Les adsorbants conventionnels	14
I.1 Introduction	15
I.2 Le charbon actif	16
I.2.1 Généralités sur les CA	16
I.2.2 Préparation du CA.....	16
I.2.2.1 La carbonisation	17
I.2.2.2 L'activation	17
I.2.3 Structure du CA	17
I.2.4 Propriétés des CA	18
I.2.5 Classification des CA.....	18
I.2.5.1 Charbons actifs en poudre	18
I.2.5.2 Charbons actifs en grains.....	19
I.2.6 Applications	19
I.2.7 Régénération des charbons actifs.....	21
I.2.8 Inconvénients	21
I.3 Les résines échangeuses d'ions	21
I.3.1 Généralités	21
I.3.2 Origine des résines	22
I.3.2.1 Les résines naturelles.....	22
I.3.2.2 Les résines synthétiques	22
I.3.3 Différents types de résines	23
I.3.3.1 Résines inertes	23
I.3.3.2 Résines fonctionnalisées.....	23
I.4 Les matériaux inorganiques.....	24
I.4.1 Les alumines	24
I.4.1.1 Généralités	24
I.4.1.2 Extraction de l'alumine.....	25
I.4.1.3 Propriétés des alumines	27
I.4.1.4 Les différentes formes des alumines.....	28
I.4.2 Les gels de silice	28

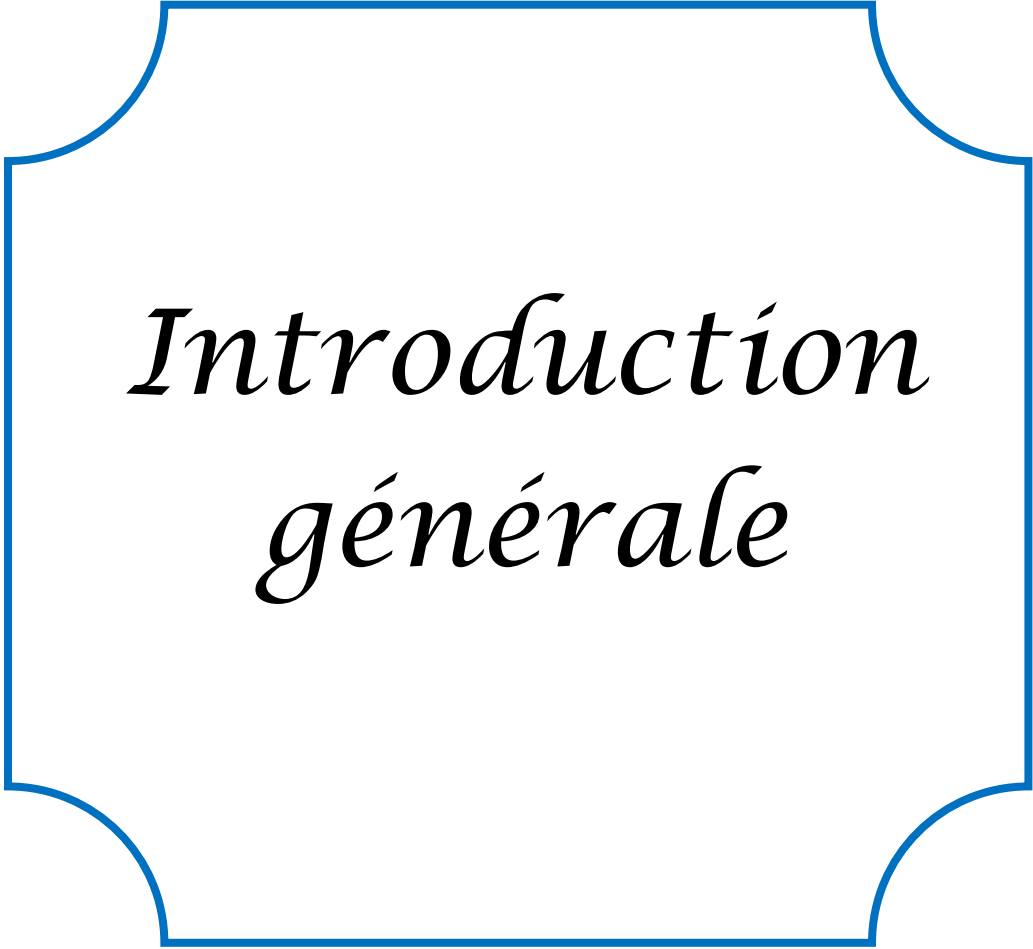
I.4.2.1	Généralités	28
I.4.2.2	Préparation des gels de silice	29
I.4.2.3	Utilisation des gels de silice	29
I.4.2.4	Réactivation du gel de silice	30
I.4.3	Les zéolites.....	30
I.4.3.1	Généralités	30
I.4.3.2	Structure moléculaire.....	31
I.4.3.3	Les types de zéolites	32
I.4.3.4	Les zéolites comme adsorbants	33
Chapitre II	Les adsorbants non-conventionnels	34
II.1	Introduction	35
II.2	Les adsorbants minéraux	36
II.3	Les biosorbants	37
II.3.1	La biosorption	37
II.3.2	Les biosorbants.....	37
II.3.3	Classification des biosorbants	37
II.3.3.1	Algues et cellules bactériennes	38
II.3.3.2	Les biosorbants d'origine agro-industrielle	38
II.3.4	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	40
II.3.4.1	La cellulose	40
II.3.4.2	L'hémicellulose.....	40
II.3.4.3	La lignine	40
II.3.4.4	Le tanin	41
II.3.4.5	La chitine	41
II.3.4.6	Le chitosane	42
II.4	Charbon actifs à partir de précurseurs organiques.....	43
	Conclusion générale	46
	Références bibliographiques	48

Liste des tableaux

Tableau I - 1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	16
Tableau I - 2 : Capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) des charbons actifs commerciaux (CAC) vis-à-vis des colorants.....	20
Tableau I - 3 : Propriétés des alumines.....	27
Tableau II - 1 : Capacités maximales d'adsorption des adsorbants minéraux vis-à-vis de certains colorants.....	36
Tableau II - 2 : Exemples de valeurs de capacité d'adsorption rapportés dans la littérature pour différents bio-adsorbants.....	39
Tableau II - 3 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	41
Tableau II - 4 : Capacité maximale d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants	43
Tableau II - 5 : Capacité d'adsorption des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs organiques.....	44

Liste des figures

Figure I - 1 : Schéma des trois principales familles d'adsorbants conventionnels	15
Figure I - 2 : Structure cristalline du graphite et du charbon actif	18
Figure I - 3 : Charbon actif en poudre	19
Figure I - 4 : Charbon actif en grain	19
Figure I - 5 : Copolymères utilisés pour la synthèse des résines	23
Figure I - 6 : Poudre calcinée de grande pureté d'alumine	25
Figure I - 7 : Procédé Bayer	27
Figure I - 8 : Les différentes formes des alumines	28
Figure I - 9 : gels de silice – a : blanc / b : coloré	29
Figure I - 10 : Cristal de zéolites	30
Figure I - 11 : Structure zéolitique - Création de cage par association des tétraèdres AlO_4 ou SiO_4	31
Figure I - 12 : Méthode de synthèse des zéolites	33
Figure II - 1 : Schéma des principales familles d'adsorbants non-conventionnels	35
Figure II - 2 : Structure chimique de la chitine et du chitosane	42



*Introduction
générale*

Introduction générale

Beaucoup d'industries se sont développées ces dernières années, grâce à l'avancement technologique. Parmi celles-ci, l'industrie du textile, les tanneries ou encore les papeteries. Ces industries, aux divers stades de la fabrication, nécessitent de grands volumes d'eau, qui par la suite seront déversés dans la nature, avec tous les résidus toxiques qu'ils contiennent.

A titre d'exemple, dans les opérations de teinture ordinaire, une fixation des colorants de plus de 90% peut être obtenue, mais ce taux tombe à 60%, voire moins, lorsque des colorants réactifs sont utilisés. En d'autres termes, plus d'un tiers de la teinture passe dans les eaux usées lors du dégommage du tissu imprimé, sans compter les quantités d'eau dues au lavage [1].

La contamination des eaux par les colorants, composés organiques insaturés et/ou aromatiques, est donc devenue une préoccupation majeure pour tout un chacun (citoyens, industries et dirigeants). C'est une problématique considérée avec une inquiétude croissante, elle a suscité l'attention de nombreux chercheurs, qui tentent d'améliorer les techniques de dépollution existantes et de développer de nouveaux procédés, permettant de réduire les risques de cette pollution sur les êtres humains, la faune et la flore.

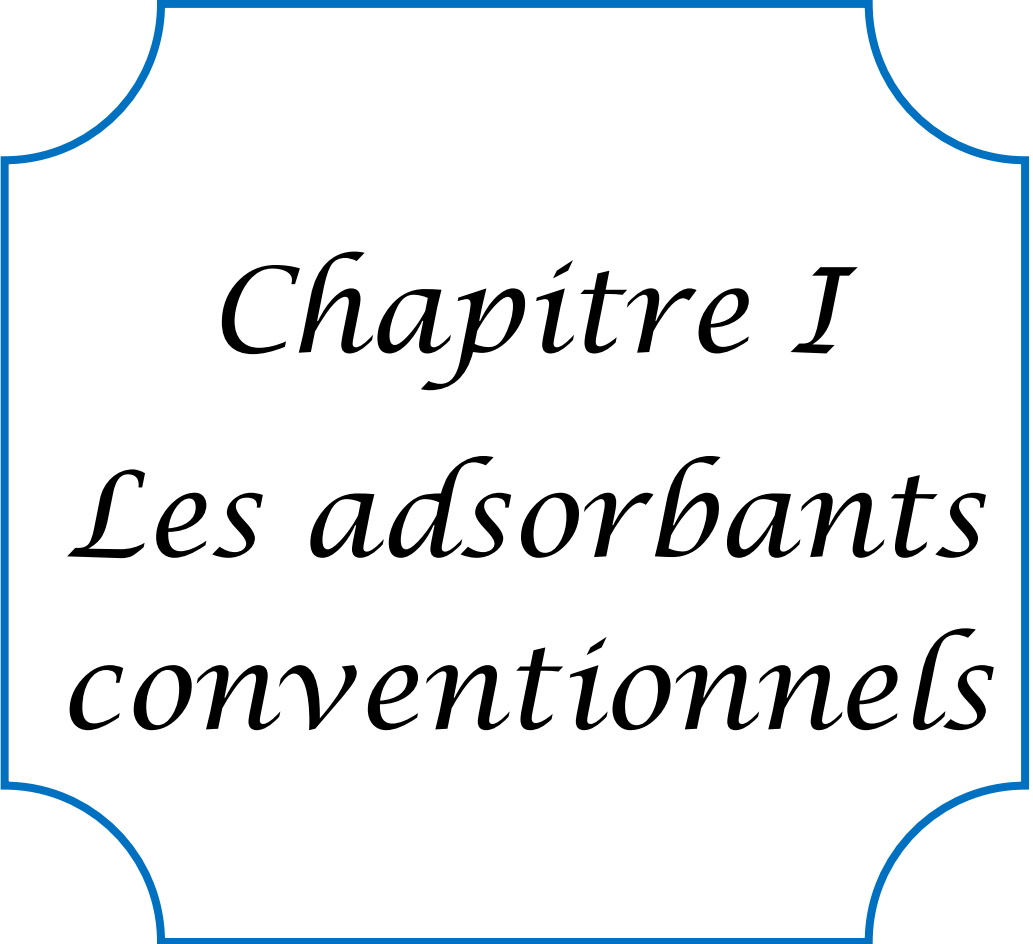
Cependant, il reste difficile de parvenir à trouver une méthode universelle qui convienne pour l'élimination de tout type de polluants/colorants contenus dans les eaux usées. Parmi les différentes méthodes de traitements des effluents liquides qui existent, seulement quelques-unes sont appliquées à grande échelle par les industries du textile et les tanneries. Toutefois, l'adsorption, procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) et une phase solide, est actuellement considérée comme un procédé de choix, permettant d'obtenir des résultats satisfaisants pour une large gamme de colorants.

Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. Leurs propriétés ainsi que leur grande surface spécifique leur confèrent un bon pouvoir adsorbant. Plusieurs études ont été effectuées par la suite afin de remplacer le charbon actif par d'autres adsorbants. Certains, tels que les zéolites, les alumines activées, les gels de silice et les résines échangeuse d'ions, ont été testés à l'échelle industrielle. Les résines permettent l'élimination des polluants organiques, notamment les molécules de colorants contenues dans les eaux de rinçage, et écartent la problématique de la régénération de solvant. Néanmoins, un facteur à ne pas négliger, est que ces matériaux sont à des coûts élevés.

A cet effet, divers travaux sont portés actuellement sur une variété d'adsorbants à bas prix, appelés « adsorbants non conventionnels ». Les procédés d'adsorption pour la décoloration des eaux résiduaires, utilisant ces derniers, tels que la biomasse, les biopolymères ou encore

les argiles, ont montré des résultats satisfaisants et faisables sur le plan économique, et ce à des prix beaucoup moins élevés que ceux des adsorbants conventionnels.

Le présent travail consiste en une synthèse bibliographique sur les différents types d'adsorbants et est constitué de deux chapitres, l'un portant sur les adsorbants conventionnels et l'autre sur les adsorbants non conventionnels.



Chapitre I
Les adsorbants
conventionnels

I.1 Introduction

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie à l'essor des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants [2].

La figure (I-1) représente les principaux adsorbants conventionnels.

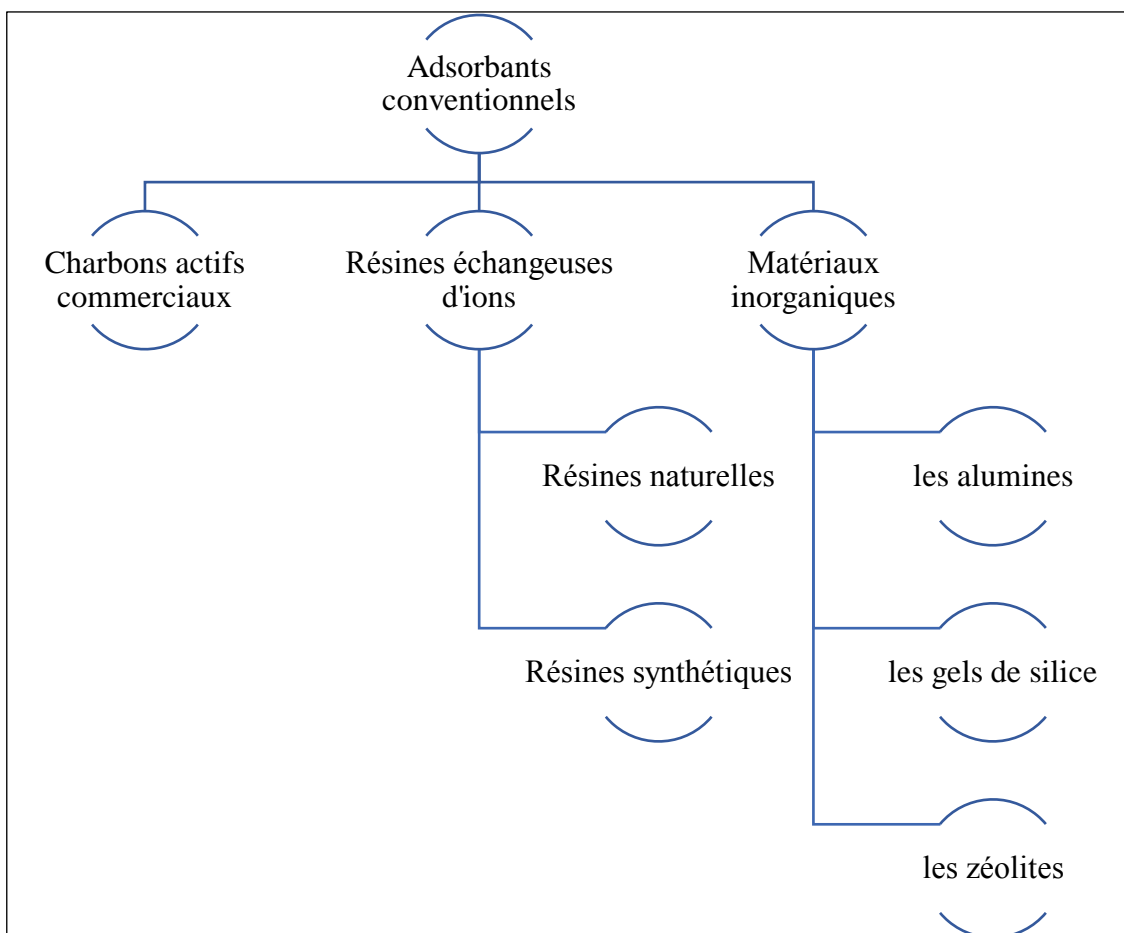


Figure I - 1 : Schéma des trois principales familles d'adsorbants conventionnels

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores (tableau I-1), et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [3].

Tableau I - 1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [4]

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.2 Le charbon actif

I.2.1 Généralités sur les CA

Le charbon actif (CA) ou charbon actif commercial (CAC) est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activé afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [5].

Les charbons actifs comptent parmi les plus importants et les plus anciens des adsorbants fabriqués et exploités par l'Homme. Dans l'Ancienne Egypte, par exemple, ces matériaux étaient employés sous forme de charbon de bois pour la purification de l'eau et ce n'est qu'à partir du XVIII^{ème} siècle que les propriétés adsorbantes (adsorption d'odeurs et décoloration des liquides) des charbons actifs ont véritablement été découvertes. Au cours des siècles suivants, d'importants progrès concernant leur élaboration ont été réalisés et le procédé d'activation a été mis au point et n'a cessé d'être amélioré afin d'augmenter les capacités d'adsorption de ces matériaux [6].

Ces adsorbants, très utilisés dans le traitement des eaux polluées, peuvent être obtenus à partir de différentes ressources comme le bois, la noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe etc... En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné [7]. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix.

I.2.2 Préparation du CA

La préparation des charbons actifs comprend en général deux étapes : la carbonisation de la matière première brute et l'activation du carbonisat ainsi obtenu. Les propriétés du produit final dépendent de la nature de la matière première, des conditions de carbonisation et d'activation mises en œuvre dans ces procédés. Ainsi, la vitesse de chauffage durant la carbonisation, la température finale et la durée d'activation sont parmi les facteurs principaux qui modifient l'aire spécifique du charbon actif, ainsi que le volume et la taille des pores [8].

I.2.2.1 La carbonisation

Elle consiste en une décomposition thermique de la matière première à une température allant de 600 à 900 °C, sous atmosphère de gaz inerte (l'azote par exemple) afin d'éviter sa combustion. Ce traitement s'effectuant sans agent chimique entraîne l'élimination, sous forme de gaz volatils, des hétéroatomes (N, H, O, S) contenus dans la matière première.

Les atomes de carbone restant après carbonisation sont organisés sous forme de noyaux aromatiques condensés et forment des feuillets graphitiques disposés de manière irrégulière les uns par rapport aux autres, créant ainsi des interstices qui sont à l'origine de la structure poreuse primaire des charbons actifs [9].

I.2.2.2 L'activation

C'est une oxydation ménagée du produit carbonisé, elle est réalisée généralement à une température comprise entre 700 et 1100 °C, en présence de gaz oxydants. Cette étape permet l'élimination du carbone désorganisé ainsi que la combustion des parois entre les pores adjacents, ce qui augmente le volume et la taille des pores formés, et crée de nouvelles porosités.

Par conséquent, une activation contrôlée permet d'obtenir un charbon actif caractérisé par une large distribution des pores et une grande aire spécifique. Ces caractéristiques lui confèrent d'excellentes propriétés d'adsorption [9].

On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants tels que l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc [10].

I.2.3 Structure du CA

La structure du charbon actif tel que représentée sur la figure (I-2) est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers comparables aux cycles aromatiques.

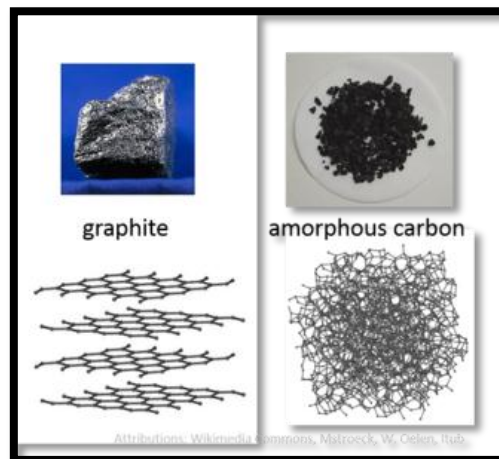


Figure I - 2 : Structure cristalline du graphite et du charbon actif

I.2.4 Propriétés des CA

La littérature a rapporté les propriétés suivantes des CAC :

- la structure physique et les fonctions de surface des CAC sont les caractéristiques essentielles pour expliquer les résultats d'adsorption : la surface spécifique se situe entre 500 et $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; elle peut atteindre pour les tissus de charbon $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [11] ;
- les matériaux carbonés hydrophobes utilisés n'ont aucune affinité pour la solution aqueuse ; leur nature hydrophobe les rend efficaces sur les substances organiques non polaires [12] ;
- les charbons actifs présentent de fortes capacités d'adsorption pour une large gamme de polluants [7].

I.2.5 Classification des CA

Actuellement, on distingue, parmi les matériaux carbonés, les charbons actifs et les matériaux à base de fibre de carbone. Les premiers, les plus utilisés, se présentent généralement sous forme de poudre (CAP) ou de granulés (CAG), tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mâts.

I.2.5.1 Charbons actifs en poudre

Les charbons actifs en poudre (figure I-3) ont une granulométrie très fine (inférieure à $100 \mu\text{m}$) avec un diamètre moyen compris entre 15 et $25 \mu\text{m}$. Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide.



Figure I - 3 : Charbon actif en poudre

I.2.5.2 Charbons actifs en grains

Les charbons en grains (figure I-4) présentent une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. Ils sont préconisés de préférence pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et le lignite [20], le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques.



Figure I - 4 : Charbon actif en grain

I.2.6 Applications

Les charbons actifs trouvent des applications dans de nombreux domaines, tels que :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles ; le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces ;
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles ; dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traitement biologique. Ce procédé peut être utilisé pour l'élimination des colorants (Tableau I-2) ;

- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables ;
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...) ;
- L'adsorption des gaz (dans les cartouches des masques à gaz) ;
- En catalyse en tant que support de catalyseur (réaction d'oxydation de l'eau par le chlore).

Ces matériaux carbonés font l'objet de nombreuses recherches et trouvent également des applications dans d'autres domaines variés comme les aérogels, les systèmes de stockage de l'énergie, l'industrie de l'aluminium ou encore les composites [13].

Tableau I - 2 : Capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) des charbons actifs commerciaux (CAC) vis-à-vis des colorants

Charbon actif/Fabricant	Colorant	Q_{max} (mg/g)	Référence
Tapei Chemical Corporation (Taiwan)	A. Yellow	1179	[14]
Chemviron Carbon (UK)	Remazol yellow	1111	[15]
	B Red 22	720	[16]
	A Yellow 17	57,47	[17]
Filtrisorb Corporation (USA)	R. Orange 107	714	[18]
Miloje Zakic (Macédonie)	Basic dye	309,2	[19]
E.Merk (Inde)	B. Blue 9	296,3	[20]
Calgon Corporation (USA)	A. Red 88	109	[21]
	D. Brown 1	7,69	[22]

I.2.7 Régénération des charbons actifs

Le charbon actif peut être régénéré selon trois procédés de désorption :

- Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et les désinfecter.

- Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée.

C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages : très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours et une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10 % (l'utilisation de fours électriques réduit ces pertes).

- Régénération chimique

Procédé utilisant un solvant à une température de 100 °C et avec un pH élevé. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [23].

I.2.8 Inconvénients

Les charbons actifs commerciaux, bien qu'utilisés depuis longtemps, continuent à être utilisés, en particulier en raison de la demande croissante d'eaux de qualité. Cependant, même si le fort pouvoir adsorbant des charbons n'est plus à démontrer, ces adsorbants ont un coût relativement important. Les CAC posent également des problèmes d'élimination après usage, mais aussi, et surtout, de saturation rapide. En effet, l'efficacité des filtres diminue avec le temps. Il faut alors les changer ou les régénérer. Les étapes de régénération effectuées par voie thermique, chimique, ou encore par régénération à la vapeur, sont très coûteuses en énergie, induisant de réels problèmes économiques. Ainsi il est indispensable de caractériser chaque charbon en terme de propriétés physiques (porosité et texture) et chimiques (chimie de surface) afin d'optimiser le procédé à l'échelle industrielle [24].

I.3 Les résines échangeuses d'ions

I.3.1 Généralités

L'échange d'ions est un procédé chimique dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité

équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Cette technologie a été développée à l'échelle industrielle dans les années 1950-1970.

Un échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50 % de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur.

L'échange d'ions est une technologie particulièrement adaptée au traitement de solutions de faible concentration, la plupart du temps inférieure à 1 g/L [25].

I.3.2 Origine des résines

Selon leur origine, deux types de résines se distinguent : les résines organiques ou naturelles et les résines synthétiques.

I.3.2.1 Les résines naturelles

Les résines naturelles sont des produits de sécrétion de nombreux végétaux. Sous cette appellation, on va trouver essentiellement des substances exsudées par des plantes sous forme de résines, oléorésines, gommes, baumes ou latex. Elles sont soit récoltées à partir du végétal vivant (résines naturelles de récolte), la résine de pin étant l'une des plus représentatives, soit recueillies à l'état fossilisé dans le sol (résines naturelles d'origine fossile).

Les résines naturelles ont eu, dans le passé, des applications assez larges et variées (peintures, vernis, laques, encres d'imprimerie, agents de collage du papier, polymères, alimentation, médicaments, parfums...) ; cependant, en raison des besoins grandissants, du coût de production et des problèmes liés à leur approvisionnement, les différentes industries utilisatrices se sont tournées de plus en plus vers des produits synthétiques de substitution.

De nos jours, même si l'emploi des résines naturelles est en régression, certaines d'entre elles ont conservé malgré tout une importance industrielle, en raison de leur qualité pour des applications spécifiques [26].

I.3.2.2 Les résines synthétiques

La plupart des résines utilisées de nos jours sont des matières synthétiques produites à partir de polymères. Le nombre et la variété des groupes fonctionnels influencent la capacité d'échange et la sélectivité pour les ions de ces résines.

Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut

procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses.

On utilise principalement des copolymères réticulés tels que le polystyrène et divinylbenzène (DVB) représentés sur la figure (I-5), capables de résister à l'écrasement dans la colonne et se présentant sous forme de petites billes sphériques d'un diamètre de quelques micromètres.

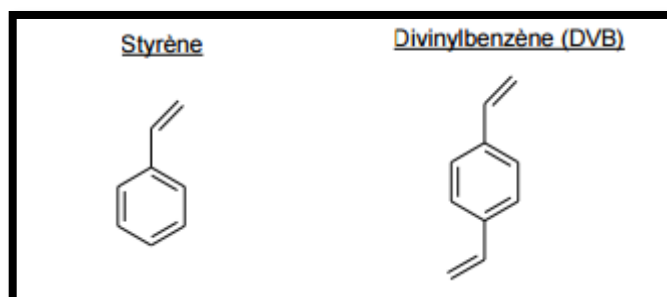


Figure I - 5 : Copolymères utilisés pour la synthétisation des résines

I.3.3 Différents types de résines

Suivant leurs activités chimiques, les résines sont divisées en deux grandes classes : résines inertes et résines fonctionnalisées [39].

I.3.3.1 Résines inertes

Les résines inertes correspondent à une gamme assez importante de polymères ne possédant pas de sites acides ou basiques (sans groupements actifs) et qui présentent des degrés de porosité et de polarité importante.

Parmi, les résines commerciales inertes, on distingue deux catégories : les résines type gel (microporeuses) et les résines type macroporeux (macro-réticulées).

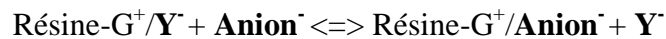
Les deux formes possèdent une structure macromoléculaire obtenue par polymérisation ou copolymérisation, par exemple du styrène et/ou du divinylbenzène et ne peuvent être différenciées que par leurs porosités [27].

I.3.3.2 Résines fonctionnalisées

Les résines sont classées en deux catégories. On parle de résines anioniques ou cationiques selon que l'ion échangé est un anion ou un cation [27].

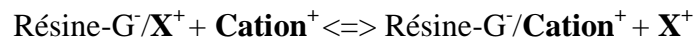
- Résine anionique

Les résines échangeuses d'anions (ou « résines anioniques ») portent des charges positives sur leur squelette qui sont compensées par des anions . appelés « contre-ions » (ions de charge contraire aux charges fixées sur la résine).



- Résine cationique

De même, les résines échangeuses de cations (ou « résines cationiques ») portent donc des charges négatives dans leur squelette qui sont compensées par des cations.



Remarque

Selon le groupement actif, les résines anioniques et cationiques peuvent se subdiviser en

- résines anioniques faiblement basiques
- résines anioniques fortement basiques
- résines cationiques faiblement acides
- résine cationiques fortement acides

- **Résine chélatante**

Les résines complexantes ou chélatantes sont des résines cationiques qui présentent la particularité d'une sélectivité marquée pour toute une série de métaux lourds et de métaux de transition. Par ailleurs, elles fixent en priorité les métaux ou groupement bivalents avec une très faible affinité pour le calcium. Elles sont régénérées par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, puis conditionnées à la soude, de manière à limiter l'abaissement du pH de la solution ainsi traitée [28].

I.4 Les matériaux inorganiques

Les minéraux inorganiques qui peuvent être utilisés comme adsorbants sont les alumines, les gels de silice et les zéolites

I.4.1 Les alumines

I.4.1.1 Généralités

L'alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al_2O_3 , est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer. L'alumine a été isolée en 1754 par le chimiste allemand Marggraf à partir de l'alun. C'est Louis Guyton de Morveau (1737-1816), collaborateur de Lavoisier, qui baptisa « alumine » l'un des sulfates contenu dans l'alun [29].

L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. La bauxite y est attaquée par la soude à haute température et sous pression.

L'alumine est exploitée industriellement pour obtenir de l'aluminium par le procédé électrolytique Héroult-Hall. Elle est aussi utilisée comme matériau réfractaire (résistant aux très fortes températures), comme céramique, et comme adsorbant. Elle peut également être utilisée sous forme d'abrasifs.

Plusieurs pierres précieuses sont à base d'alumine anhydre, colorée ou non par des oxydes métalliques : rubis, topaze, saphir [30].

La figure (I-6) représente de la poudre d'alumine.



Figure I - 6 : Poudre calcinée de grande pureté d'alumine

I.4.1.2 Extraction de l'alumine

L'extraction de l'alumine est un procédé chimique qui permet d'extraire l'oxyde d'aluminium appelé alumine contenu dans la bauxite. L'alumine est la principale matière première qui permettra la fabrication de l'aluminium métal par un procédé d'électrolyse, la mise au point du procédé a été faite au cours de la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle. Plusieurs procédés ont été élaborés : le procédé Deville, le procédé Peniakoff Sapeck, le procédé Petersen Haglund, ainsi que le procédé inventé par Karl Josef Bayer qui sera finalement universellement utilisé.

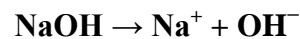
- Procédé de Bayer

Il a été mis au point par Karl Josef Bayer en 1887.

Comme le montre la figure (I-7), ce procédé est basé sur la dissolution de l'alumine provenant de la bauxite par de la soude. Dans la bauxite, l'alumine est présente sous forme d'hydrate :

- gibbsite : trihydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$;
- boehmite ou diaspore : monohydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

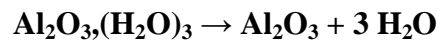
La soude est une base forte qui fournit des ions hydroxyde :



A chaud, la soude dissout l'alumine alors que les impuretés (oxyde de fer, silice, oxydes divers), restent insolubles. Les réactions de dissolution sont les suivantes :



Pour être efficace, la décomposition demande la présence d'hydrate d'aluminium fraîchement extrait. Une partie de l'hydrate d'alumine produit est réutilisée dans le processus de production. Les impuretés sont séparées de la liqueur d'alumine par décantation et filtration. En refroidissant et en diluant la liqueur, la réaction est inversée. Il y a précipitation d'un hydrate d'alumine. Le trihydrate d'alumine est calciné afin de produire de l'alumine :



La calcination permet donc au trihydrate d'alumine de perdre ses 3 molécules d'eau pour devenir de l'alumine (un procédé toujours utilisé) [31].

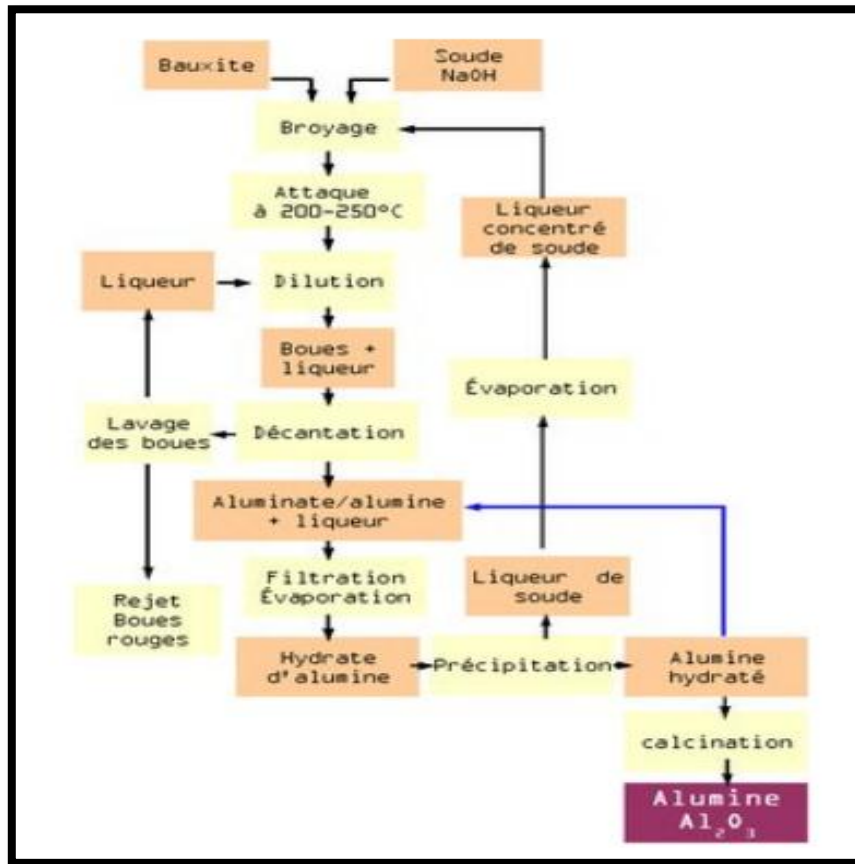


Figure I - 7 : Procédé Bayer

I.4.1.3 Propriétés des aluminés

De par ses propriétés physiques, l'alumine qui se forme naturellement à la surface de l'aluminium par exposition à l'oxygène de l'air, forme, contrairement à la rouille dans le cas du fer, une couche hermétique protectrice qui empêche le reste de l'aluminium d'être oxydé [32].

Le tableau (I-3) regroupe certaines propriétés des aluminés.

Tableau I - 3 : Propriétés des aluminés

Propriété	Valeur
Point de fusion	2054 ± 6°C
Point d'ébullition	3000°C
Chaleur spécifique	0,753 J.g ⁻¹ .K ⁻¹
Résistivité	10 19 Ω.cm

Les alumines sont essentiellement utilisées comme déshydratant en phase gazeuse bien que certaines applications pour éliminer des ions comme le fluor sont prometteuses pour les filières industrielles. Les alumines sont également utilisées pour complexer les hydrocarbures et les composés soufrés [24].

I.4.1.4 Les différentes formes des alumines

Il existe quatre formes principales des alumines représentées dans la figure (I-8) : les hydroxydes, les alumines calcinées, les tabulaires et le corindon.



Figure I - 8 : Les différentes formes des alumines [33]

Les hydroxydes sont particulièrement connus pour avoir :

- de bonnes propriétés d'adsorption des liquides aqueux et organiques,
- un pouvoir absorbant du rayonnement ultra-violet (longueur d'onde $< 0,4\mu\text{m}$).

I.4.2 Les gels de silice

I.4.2.1 Généralités

Le gel de silice a été découvert il y a deux siècles, mais n'a été utilisé à grande échelle qu'à la fin de la seconde guerre mondiale pour conserver la pénicilline à l'abri de l'humidité [34].

C'est un adsorbant synthétique très hydrophile qui se compose de dioxyde de silice pratiquement pur. C'est une sorte de polymère d'acide de silice granulé rigide qui peut avoir une structure de chaîne amorphe et une structure réticulaire [35].

Le gel de silice se présente comme de petites billes qui semblent imperméables comme des billes de verre, mais sous microscope, la structure interne ressemble à des éponges. Sa surface spécifique varie de 300 à 800m²/g [24], ce qui lui confère une grande capacité d'absorption/adsorption (il peut absorber environ 50% de son poids en eau.)

I.4.2.2 Préparation des gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [10].

Plusieurs types de gel de silice sont commercialisés, on distinguera le gel de silice blanc et le gel de silice coloré.

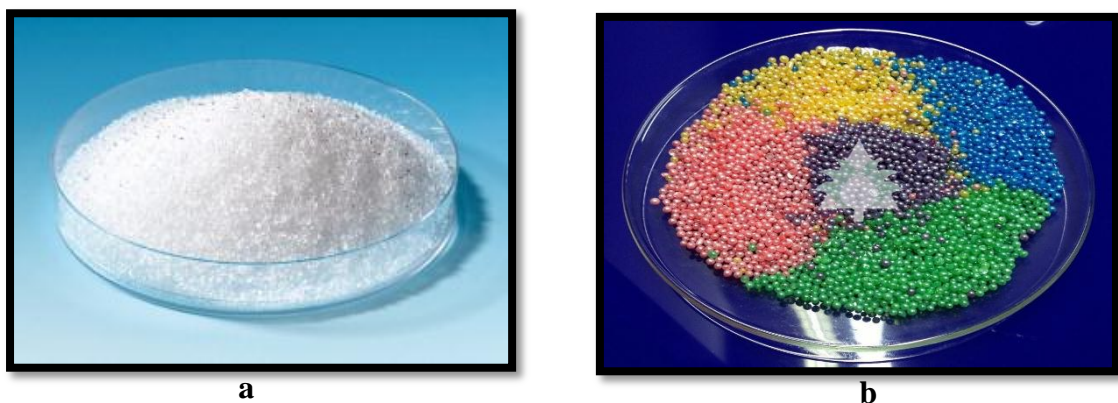


Figure I - 9 : gels de silice – a : blanc / b : coloré

I.4.2.3 Utilisation des gels de silice

Les gels de silice, comme les alumines, sont considérés comme des adsorbants forts (à forte capacité d'adsorption).

Le gel de silice est principalement utilisé pour séparer des composés neutres contenant un ou deux groupes fonctionnels.

Ils peuvent être à usage industriel ou domestique :

a) Usages industriels : [24], [36], [37]

- Complexation des hydrocarbures, dont les halogénés et les colorants ;
- Séparation des mélanges de gaz de constituants de pétrole ;
- Absorption d'encre pour certains types de papier d'imprimante en utilisant un coating qui se compose de silice ;
- Chromatographie liquide sur colonne ;
- Protection de marchandises (appareils électroniques, chaussures...)

- Usage médical/dermatologique car il ralentit le vieillissement ;
- Dessiccation (dans le dessiccateur) pour dessécher des matières en laboratoire ;
- Conservation des aliments sensibles à l'humidité tels que les biscuits, le chocolat... ;
- Protection des œuvres d'art dans les musées.

b) Usage domestique [37]

- Séchage de plantes pour la constitution de bouquets de fleurs et d'herbier ;
- Assèchement de l'air en tant qu'absorbant d'humidité ;
- Constitution de litière animale.

I.4.2.4 Réactivation du gel de silice

Il est possible de réactiver le gel en le chauffant dans un four (ou étuve) à 120-150°C pendant au moins une heure. Le gel perd ses qualités d'absorption s'il est chauffé à 200°C car il perd sa structure cristalline et devient amorphe (poudre inerte).

Il faut ensuite garder le gel réactivé dans un emballage étanche pour éviter qu'il ne se sature en eau avant son utilisation effective [34].

I.4.3 Les zéolites

I.4.3.1 Généralités

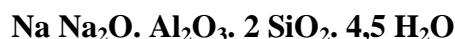
L'origine du terme zéolite remonte au milieu du XVIII^{ème} siècle (1756), époque à laquelle le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt remarqua que certains minéraux semblaient fondre et bouillir lorsqu'ils étaient fortement chauffés. Il désigna ces minéraux sous le nom de zéolites dérivé des mots grecs : zien (bouillir) et lithos (pierre) « pierre qui bout ». Le nom de zéolites est lui-même dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition : quand les molécules d'eau sont libérées de cages de zéolites, leur température est largement supérieure à 100°C, ainsi, le cristal semble bouillir [38].



Figure I - 10 : Cristal de zéolites

Les zéolites représentent une classe unique de solides cristallins dont les propriétés très spécifiques de surface et de porosité régulière ont permis un développement industriel dès la fin des années 1950. Les activités concernées sont très variées mais le domaine pétrolier et gazier, la pétrochimie et l'industrie de la détergence ont particulièrement profité de l'apparition de ces matériaux [39].

La formule brute des zéolites les plus connues est la suivante :



Elles se présentent sous la forme hydratée, et contiennent au moins un atome de silicium pour un atome d'aluminium [38].

I.4.3.2 Structure moléculaire

Structurellement, une zéolite est un assemblage de cages aluminosilicates cristallisées. La cage unitaire consiste en un assemblage de tétraèdres associant des complexes d'oxydes d'aluminium $[\text{AlO}_4]^{5-}$ et d'oxydes de silicium $[\text{SiO}_4]^{4-}$ liés entre eux par des atomes d'oxygènes. Les cages anioniques sont alors équilibrées par la présence de cations, généralement, alcalins ou alcalinoterreux (Na, K, Li, Ca), mais ils peuvent être aussi des métaux lourds (Pb, Cu, Ni, Co, Cs...), des cations non-métalliques (H^+ , NH_4^+) ou organiques. Ils s'organisent finalement selon la formule :



L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires (figure I-11) confère au matériau des propriétés poreuses particulières. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie jouant le rôle de barrière empêchant l'entrée dans les cages de molécules de taille trop importante, d'où leur nom générique de « tamis moléculaire ». La dimension de la cage est variable selon la taille (et donc la nature) du cation compensant la valence des tétraèdres originels. Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires ont été trouvées et classées selon un code à trois lettres par *l'International Zeolite Association*.

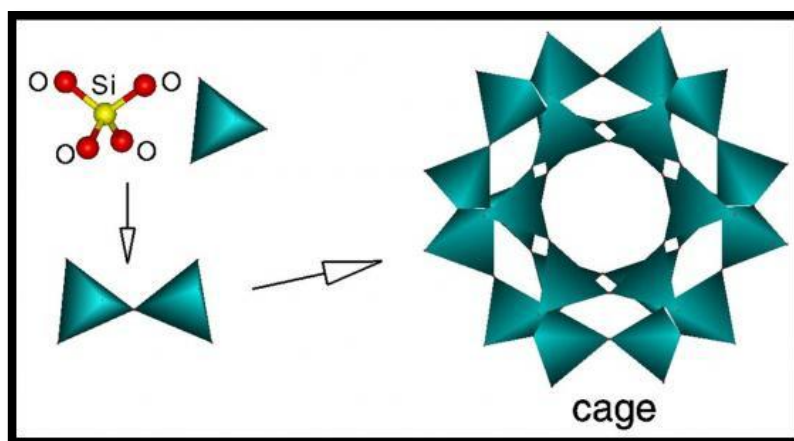


Figure I - 11 : Structure zéolitique - Création de cage par association des tétraèdres AlO_4 ou SiO_4

Les zéolites peuvent être des adsorbants hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins.

Les zéolites hydrophobes elles peuvent être synthétisées avec une taille de pore bien précise, permettant ainsi de conserver le caractère sélectif. Ces matériaux sont non inflammables, demeurent stables thermiquement et peuvent être ainsi utilisées pour l'adsorption de composés organiques.

L'hydrophobie de certaines d'entre elles peut jouer un rôle important dans le phénomène d'adsorption. La stabilité thermique et l'hydrophobie sont d'autant plus marquées que le rapport Si/Al dans le réseau de la zéolite est élevé.

Cependant, le coût d'une zéolite hydrophobe est encore élevé. Aussi, son utilisation est économiquement limitée à des applications pour lesquelles le charbon actif ne convient pas.

I.4.3.3 Les types de zéolites

- Les zéolites naturelles

Les zéolites naturelles se sont formées après plusieurs millions d'années à partir de cendres volcaniques déposées dans des lacs salés. Au cours du temps et sous l'effet du milieu alcalin, les cendres se sont altérées puis ont cristallisé pour aboutir aux zéolites. Les zéolites naturelles sont exploitées dans des carrières à ciel ouvert [40].

Parmi la trentaine de zéolites naturelles, seulement sept existent dans des gisements suffisamment importants pour être exploités à grande échelle dans des carrières.

La pureté et la nature des impuretés qui varient d'un gisement à l'autre, ont un rôle déterminant sur les propriétés physico-chimiques de la zéolite naturelle [41].

- Les zéolites synthétiques

La première synthèse de zéolite a eu lieu en 1862 mais ce n'est qu'en 1956 que la première zéolite synthétique a pu être réalisée [40].

La méthode de synthèse des zéolites, schématisée sur la Figure (I-12), résulte d'une cristallisation hydrothermique de gels aluminosilicates réactifs ou de solution dans un environnement basique. Ces gels sont formés en mélangeant de la silice avec une solution d'aluminate en présence d'hydrogène alcalin et/ou de bases organiques. Ils cristallisent dans un système hydrothermique fermé à une température élevée, généralement comprise entre 100 et 200°C. La pression est voisine de la pression de vapeur saturante de l'eau à ces températures. Quant au temps de cristallisation requis, il varie entre quelques heures et plusieurs jours [38].

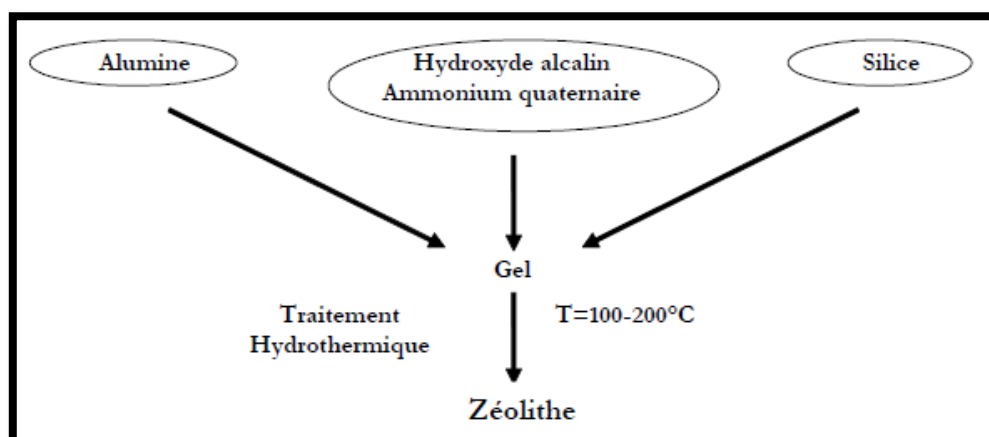


Figure I - 12 : Méthode de synthèse des zéolites [38]**I.4.3.4 Les zéolites comme adsorbants**


Les zéolites sont capables d'adsorber des molécules organiques et minérales en phase gaz sans aucune modification structurale. Cette adsorption est due à leur surface spécifique élevée (100 à 800 m²/g), à des effets de surface hydrophobe-hydrophile et à leur structure.

Certaines zéolites ont une très grande affinité pour l'eau. Cela se traduit par une capacité d'adsorption pouvant atteindre jusqu'à 30% en poids et ce, sans aucune variation de leur volume. La régénération a lieu en éliminant l'eau par des effets de pression et/ou de température. Dans d'autres conditions de mise en œuvre, l'eau adsorbée est restituée naturellement lorsque le milieu est trop sec. Cette réversibilité de l'adsorption de l'eau en fonction de l'équilibre hydrique fait des zéolites de parfaits stabilisateurs d'humidité.

Les zéolites sont également capables d'adsorber des molécules organiques ou minérales en solution aqueuse ou non. La spécificité de chaque zéolite permet de les appliquer dans le traitement d'effluents chargés en pesticides, en colorants, en organo-chlorés ou encore en hydrocarbures.

Les zéolites peuvent avoir d'autres applications telles que :

- Le stockage d'énergie ;
- L'échange Cationique ;
- La catalyse.



Chapitre II
Les adsorbants
non-
conventionnels

II.1 Introduction

Les adsorbants conventionnels, et plus particulièrement les charbons actifs, ont d'excellentes capacités d'adsorption. Cependant, leur coût élevé, dû notamment à leur production et à leur régénération, demeure un inconvénient majeur.

De ce fait, de nombreuses recherches ont été effectuées ces dernières années afin d'évaluer les capacités de dépollution d'adsorbants alternatifs moins onéreux, appelés « adsorbants non-conventionnels ». Ils sont abondants dans la nature, pas chers, efficaces et nécessitent peu de traitement.

Le choix des adsorbants non-conventionnels est vaste allant des adsorbants minéraux jusqu'aux polymères synthétiques, en passant par les adsorbants végétaux et les charbons non-conventionnels (figure II.1). Les argiles, les écorces d'arbres, les sous-produits industriels comme la bauxite, ou encore les polymères naturels comme la cellulose peuvent être cités à titre d'exemple.

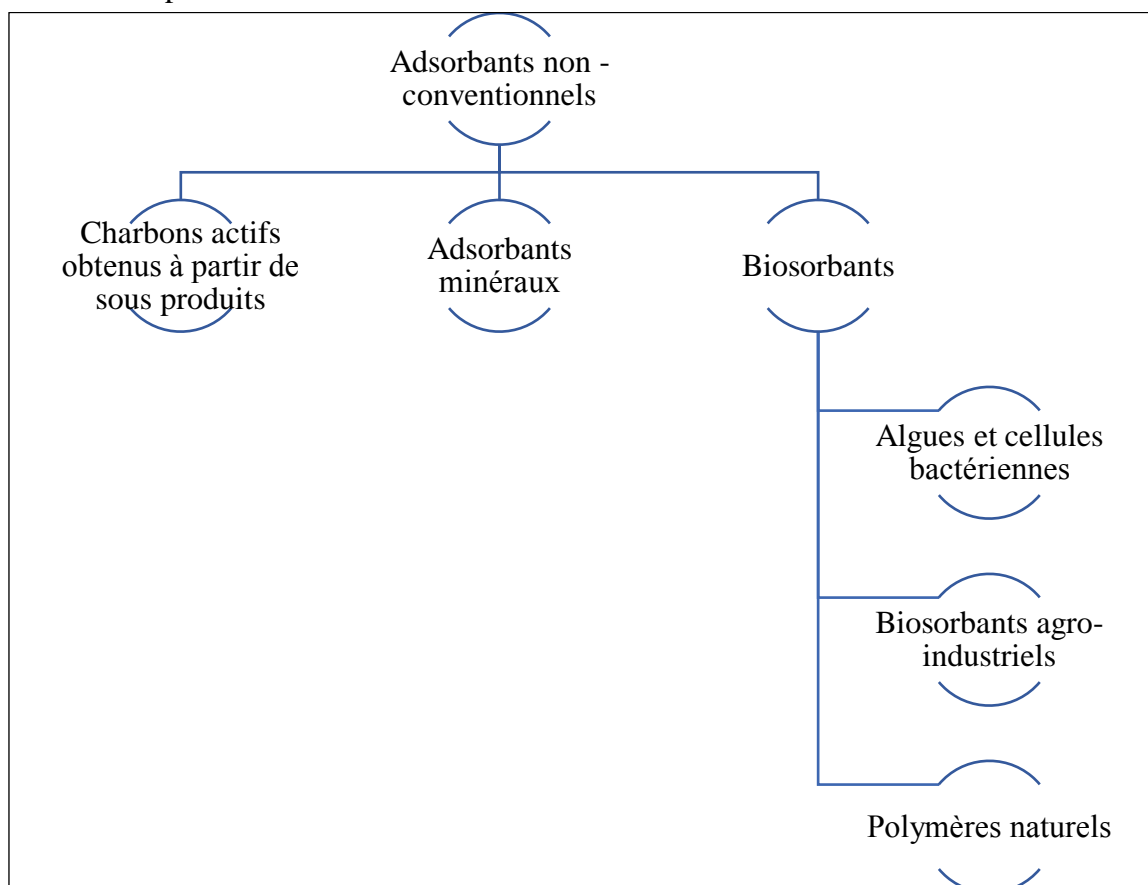


Figure II - 1 : Schéma des principales familles d'adsorbants non-conventionnels

II.2 Les adsorbants minéraux

Il existe plusieurs minéraux qui peuvent être utilisés comme adsorbants, parmi ceux-ci les argiles sont les plus utilisées.

- **Les argiles**

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse, les espèces les plus fréquentes sont la silice, les silicates non phylliteux, les oxydes, les hydroxydes cristallisés ou amorphes et les carbonates.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent (comprises entre 5 et 800 m²/g) leur conférant des propriétés d'adsorption très importantes, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations compensateurs qui sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité, attribuant à ces argiles des propriétés hydrophiles [42].

Les argiles sont utilisées dans de nombreux domaines, entre autres la décoloration des effluents liquides.

D'autres minéraux tels que les alunites, roches métamorphiques, ou encore les perlites, roches aqueuses, vitreuses et d'origines volcaniques (Tableau II-1) sont également utilisés pour la décoloration des eaux.

Tableau II - 1 : Capacités maximales d'adsorption des adsorbants minéraux vis-à-vis de certains colorants

Adsorbants minéraux	Colorant	Q _{max} (mg/g)	Référence
Argiles	Supranol yellow 4GL	111,1	[43]
Alunites	Reactive Yellow 64	236	[44]
	Disperse Blue 56	20,1	[45]
Perlites	Bleu de méthylène	0,94	[46]

II.3 Les biosorbants

II.3.1 La biosorption

La biosorption est une sous-catégorie de l'adsorption, où l'adsorbant est un matériau biologique ayant un grand potentiel de fixation des polluants. Ces matériaux peuvent être organiques ou inorganiques, sous formes soluble ou insoluble [47]. Ils sont souvent peu coûteux et peuvent être obtenus à partir de l'agriculture ou de déchets industriels [48].

La biosorption est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants.

II.3.2 Les biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ils peuvent être d'origine végétale (sciure de bois, bagasse de canne à sucre, noix de coco, etc.) ou animale (bactéries, algues, champignons, etc.)

De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants sont généralement appelés sorbants bon marché ou « *low cost sorbents* ». Selon certains auteurs, un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature, s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel, et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [49].

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio-polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et le chitosane [50].

L'utilisation de ces matériaux vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois [51].

II.3.3 Classification des biosorbants

Selon leur origine, les biosorbants peuvent être classés en deux catégories : les algues et cellules bactériennes, et les biosorbants d'origine agro-industrielle.

II.3.3.1 Algues et cellules bactériennes

Les algues constituent une biomasse abondante. Elles sont brunes, rouges ou vertes. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols.

Ainsi, cette biomasse est largement disponible tant dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux ont traité de l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants [52], [53], [54]. Ces travaux montrent que les algues constituent de bons adsorbants avec des capacités et vitesses d'adsorption pouvant rivaliser avec celles des charbons actifs commerciaux.

Les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration [55], [56] ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés [57], [58].

A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches qui consistaient à évaluer la capacité d'adsorption de colorants par certaines cellules (Tableau II-2).

II.3.3.2 Les biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [49].

Ces dernières décennies ont vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme support d'adsorption tels que : les boues d'épuration, les déchets de coton, la sciure de bois, les écorces et noyaux de fruits etc.

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux, comme illustré dans le tableau (II-2)

Tableau II - 2 : Exemples de valeurs de capacité d'adsorption rapportés dans la littérature pour différents bio-adsorbants.

Types de biosorbants	biosorbant	Colorants	Q _{max} (mg/g)	Référence
Déchets végétaux – résidus agricoles	Ecorces d'orange	Bleu de Méthylène	18,21	[59]
		Congo Red	22,44	[60]
	Noix de coco	Bleu de Méthylène	99	[61]
	Résidu de Mais	Télon Blue	47,7	[62]
	Noyaux d'olive	Bleu de Méthylène	30	[2]
	Noyaux de nêfle	Bleu de Méthylène	25	
Déchets et sous-produits industriels	Boues d'épuration	Vat Red	73,1	[63]
		Indigo carmine	16,1	[64]
	déchets de coton	Bleu de Méthylène	240	[65]
		Remazol Black B	35,7	[66]
		Reactive Blue MR	12,9	[67]
Déchets forestiers	Sciures d'hêtre	Direct brown 2	416,7	[68]
		Basic Blue 86	136,9	
Biomasses utilisant des microorganismes morts ou vivants	Levure	Bleu de Méthylène	52,6	[69]
	Boue activée	B. Yellow 24	105,6	[70]
	Bactérie - C Glutamicum	R Black 5	419	[57]
	Bactérie - Aeromonas SP	R Violet 2	114,5	[71]
	Bactérie - Pseudomonas Luteola	R Yellow 2	102,6	

II.3.4 Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La méthode de Van Soest est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale des biosorbants. Elle repose sur une série d'hydrolyses sélectives et permet de distinguer, par analyse gravimétrique ses principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine insolubles dans l'eau [72].

II.3.4.1 La cellulose

La cellulose est un glucide et constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. C'est un polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et elle représente le principal constituant des végétaux. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes [73]. La cellulose ne semble pas jouer un grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [49].

II.3.4.2 L'hémicellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide plus complexe que la cellulose. C'est un polyholoside ramifié dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce [74].

Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire [75].

II.3.4.3 La lignine

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère, après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Elle confère aux cellules végétales de la solidité étant donné sa résistance à la compression.

Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants [76], [77].

Le tableau (II-3) regroupe les résultats issus des travaux de quelques auteurs, menés sur certains biosorbants et portant sur la détermination de leurs constitutions en ces trois éléments.

Tableau II - 3 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

Biosorbant	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Référence
Coque d'arachide	45,3	8,1	32,8	[78]
Coque de noisette	38,6	11,2	28,6	
Epi de maïs	38,4	40,7	9,1	
Bagasse de canne (Haïti)	50,69	27,01	13,21	[79]
Fibre de noix de coco	64	-	22	[80]

En plus de ces trois constituants majeurs, les biosorbants contiennent également d'autres biopolymères : le tanin, la chitine et le chitosane.

II.3.4.4 Le tanin

Le tanin est parfaitement soluble dans l'eau. Il provient de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique et les acides polyphénoliques. Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques.

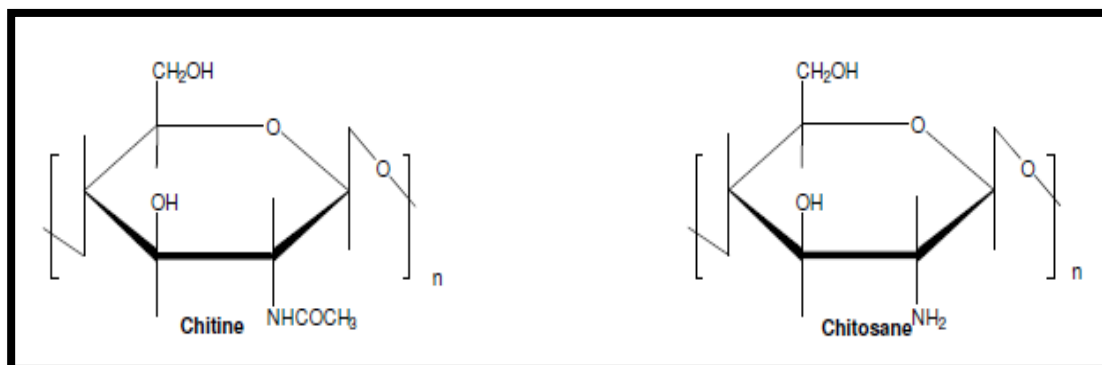
Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants [49].

Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il peut provoquer la coloration de l'effluent à traiter, un prétraitement chimique des matériaux riches en tanin s'avère donc nécessaire afin prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

II.3.4.5 La chitine

La chitine est un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [81]. Elle constitue le squelette de différents arthropodes, comme les crustacés et les insectes et se retrouve aussi dans la paroi des cellules de certaines espèces de champignons [82], elle fut d'ailleurs découverte en 1811 par Braconnot qui a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires de ces derniers.

La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant, son dérivé deacétylé, le chitosane, est plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption.



II.3.4.6 Le chitosane

Le chitosane fut découvert en 1859 par Rouget mais le nom « chitosane » n'a été introduit pour la première fois qu'en 1894 par Hoppe-Seyler [83].

Le chitosane peut être obtenu soit naturellement, par extraction de la carapace des crustacés [24] ou des parois cellulaires de certains champignons [49], soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine.

C'est un aminopolysaccharide possédant une structure rigide et cristalline caractérisée par un pourcentage d'azote élevé [84], [85].

Ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis des colorants. En effet, comme le montre le Tableau (II-4), il peut être utilisé pour l'élimination d'une grande variété de colorants et ses capacités d'adsorption sont souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [86].

De plus, c'est un matériau très versatile qui peut être modifié de manière relativement facile par voie physique (préparation de nouveaux conditionnements) ou chimique (greffage de groupements fonctionnels spécifiques). Ces modifications ont pour objectif d'augmenter les performances de fixation, d'améliorer la sélectivité, d'accélérer les cinétiques de transfert, de stabiliser le matériau, ou encore d'étendre le champ d'application du bioadsorbant [87].

Tableau II - 4 : Capacité maximale d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants

Biosorbant	Colorants	Q_{\max} (mg/g)	Référence
Perle de chitosane réticulé	R Blue 2	2498	[88]
Perle de chitosane réticulé	R Red 189	1936	[89]
Chitosane	A Orange 12	973,3	[90]
Chitosane	A Green 25	645,1	
Paillette de chitosane (Langouste, homard)	R Red 222	398	[91]
Paillette de chitosane (crabe)	R Red 222	293	

II.4 Charbon actifs à partir de précurseurs organiques

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières non classiques, en particulier à partir des déchets végétaux.

Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées : les dérivés ligno-cellulosiques (bois, coques de noix de coco [92], coques d'amandes de noisettes et de noix, pulpe de pomme, noyaux d'abricot, noyaux de pêches, noyaux d'olives [2] et noyaux de dattes [93] ...), les polymères ainsi que les charbons minéraux (Tableau II-5).

Une quantité importante de déchets industriels et agricoles est générée chaque année. De tels sous-produits sont susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère ainsi, important de valoriser de tels déchets, qui représentent une source significative de précurseurs pour la production des charbons actifs.


L'élaboration des charbons activés à partir des déchets agricoles permet d'une part de les recycler et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

- **Fabrication des charbons actifs à partir des précurseurs organiques**

La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs commerciaux. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface. A titre d'exemple, Phan et al. ont mis en évidence les modifications intervenues au niveau de la structure poreuse et de la chimie de surface de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco, suite à leur transformation en charbons actifs [94] .

Tableau II - 5 : Capacité d'adsorption des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs organiques

Précurseurs	Colorants	Q_{\max} (mg/g)	Référence
Noyaux d'olive activés	Vert Brillant	750,2	[2]
	Bleu de Méthylène	144,9	
Noyaux de nèfles	Vert Brillant	700,3	
	Bleu de Méthylène	280	
Noix de coco	Bleu de Méthylène	436	[92]
Ecorces d'orange	Direct Yellow	75,76	[95]
Fibre de Coco	Green Malachite	27,44	[96]
Noyaux de dattes (Deglet Nour)	Bleu de Méthylène	175	[93]
	Rouge Congo	30	



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

L'eau, une denrée essentielle à tout être vivant, est sujette à différentes formes de pollutions (agricoles, industrielles, domestiques...). De ce fait, pour les besoins de l'Homme et afin de préserver l'équilibre des écosystèmes aquatiques, il est nécessaire de s'assurer de sa bonne qualité.

A cet effet, la pollution des eaux par les matières organiques est aujourd'hui devenue une problématique qui concerne particulièrement les industries qui déversent des quantités importantes de polluants dans leurs rejets.

Les effluents issus de l'industrie du textile, des tanneries et des papeteries contiennent particulièrement des molécules de colorants qui nuisent à l'environnement.

L'amélioration et le développement de nouvelles méthodes de décontamination/décoloration des eaux est actuellement un domaine de recherche actif. Néanmoins, l'adsorption demeure parmi les méthodes les plus utilisées de nos jours.

Le présent travail a donc porté sur une synthèse bibliographique sur les différents matériaux utilisés pour l'adsorption des colorants et a permis de les classer en deux grandes familles :

- Les adsorbants conventionnels qui comptent principalement les charbons actifs commerciaux, les résines échangeuses d'ions ainsi que les matériaux inorganiques (les alumines activées, les gels de silice et les zéolites).
- Les adsorbants non-conventionnels qui regroupent les minéraux, tels que les argiles, les biosorbants ainsi que les charbons actifs provenant des précurseurs organiques.

Le choix du matériau adsorbant est primordial car il conditionne l'efficacité et la rentabilité du procédé ;

Les adsorbants conventionnels utilisés depuis des décennies présentent des capacités d'adsorption remarquables, en particulier les charbons actifs commerciaux, matériaux de texture poreuse très développée, qui restent de loin les adsorbants de choix dans la dépollution environnementale. Toutefois, ces adsorbants ont un inconvénient majeur qui réside dans leurs coûts élevés dus à leur production et à leur régénération.

A cet effet, divers travaux sont portés actuellement sur une variété d'adsorbants à bas prix ; les adsorbants non-conventionnels. Les procédés d'adsorption pour la décoloration des eaux résiduaires, utilisant ces derniers, tels que les argiles, les biosorbants issus des déchets agroindustriels ou forestiers, les biopolymères tels le chitosane ou encore les charbons actifs

produits à partir de précurseurs organiques ont permis d'obtenir des résultats satisfaisants. La valorisation de ces matériaux semble donc être une voie intéressante et prometteuse.

Cependant, il est à noter que la plupart des études réalisées sur ces matériaux sont faites sur des échantillons ne contenant qu'un seul colorant. Ainsi, un adsorbant non-conventionnel pourrait ne pas être suffisant à lui seul pour le traitement des eaux.

De ce fait, des recherches plus approfondies sur ces adsorbants à bas prix devraient être entreprises afin d'évaluer les possibilités d'exploitation de ces derniers à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

- [1] J. Warshaw, L'industrie textile : Histoire, sécurité et santé, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, 13ème édition..
- [2] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture., Magister, Université Ferhat Abbas de Setif , 2014.
- [3] M. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires, Thèse de doctorat, Université d'Ottawa, 1999.
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications., London: Academic Press, 1999.
- [5] H.F.Stoeckli, Carbon.
- [6] N. Naitbahloul, Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2014.
- [7] F. Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation and Applications. In : Introduction to Carbon Technologies, Espagne: Ed. Universidad de Alicante, 1997.
- [8] M.V. Lopez-Ramon, C.Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, R. Hidalgo Alvarez, Carbon.
- [9] H. Jankowka, A.Swiatkowski, J.Chomo, Active carbon, Ellis Harwood, 1991.
- [10] S. Mayer, H. Soyer, Adsorption et adsorbants, L'adsorption et l'Environnement, 2003.
- [11] A. Dabrowski, Adsorption-from theory to practice., Advances Colloid and Interface Science, Volume 93, pp. 135-224., 2001.
- [12] A. Dabrowski, M.Barczak, Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons. Sorption Processes and Pollution, Ed. Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 4, pp. 113-127., 2010.
- [13] N.Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre - PAR Melle -, Boumerdes: Magister, Institut National des hydrocarbures (INH), 2007.
- [14] J.M. Chern, C.Y.Wu, Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol., Water Research, Vol. 35, pp. 4159-4165, 2001.
- [15] Y.Al Degs, M.A.M. Kraishah, S.J.Allen, M.N. Ahmed, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent., Water Research, Vol. 34, pp. 927-935, 2000.
- [16] S.J. Allen, Q.Gan, R. Matthews, P.A.Jackson, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu., Bioresource Technology, Volume 88, pp.

- 143-152., 2003.
- [17] M. Özacar, A.I.Sengil, Adsorption of dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon., *Adsorption*, Vol. 8, pp. 301-308., 2002.
- [18] Z. Aksu, S. Tezer, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*., *Process Biochemical*, Volume 40, pp. 1347-1361., 2005.
- [19] V. Meshko, L.Markovska, M.Mincheva, A.E. Rodrigues, Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural reolite., *Water Research*, Volume 35, pp. 3357-3366., 2001.
- [20] N. Kannan, M.M.Sudaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study., *Dyes and Pigments*, Volume 51, pp. 25-40., 2001.
- [21] S.Venkata Mohan, P.Sailaja, M.Srinmurali, J.Karthikeyan Colour removal of monoazo acid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation., *Environmental Engineering Policy*, Volume 1, pp. 149-154., 1999.
- [22] J.Karthikeyan, S.Venkata Mohan, N.Chardrasekhar Roa, Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study., *Journal of Hazardous Materials*, Volume B 90, pp. 189-204., 2002.
- [23] «www.lenntech.fr/charbonactif-regeneration,» [En ligne]. [Accès le 01 Juin 2016].
- [24] B. Sancey, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental, Thèse de doctorat, Université de Franch-Comté, 2011.
- [25] F. D. Dardel, Echange d'ions - Principes de base, *Technique de l'ingénieur*, 2015.
- [26] B. Delmond, Résines naturelles - caractéristiques, *Technique de l'ingénieur*, 2002.
- [27] F. Gressier, Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2008.
- [28] «Traitement des eaux résiduaires/résine,» [En ligne]. Available: www.dlk.ch/traitement-des-eaux-résiduaires/résine . [Accès le 26 Mai 2016].
- [29] G. A. Baudart, Histoire française de l'alumin, *Revue de l'aluminium*, Volume 217, pp. 35. , 1955.
- [30] O. Raveux, Les débuts de l'alumine à Gardanne (1892 - 1899), *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, Volume 13, pp. 7., 1994.
- [31] D. Belkharchouche, Adsorption du Bore par les alumines modifiée., Magister, Université Mentouri Constantine .

- [32] R. Erd, Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, New York: Longman, Volume 5, Part A, section A1, p.7., 1980.
- [33] «www.alteo-alumina.com/,» [En ligne]. [Accès le 27 Mai 2016].
- [34] «www.idemdito.org/silica-gel,» [En ligne]. [Accès le 27 Mai 2016].
- [35] «www.tianyichemical.fr,» [En ligne]. [Accès le 27 Mai 2016].
- [36] «www.idemdito.org/silica-gel,» [En ligne]. [Accès le 27 Mai 2016].
- [37] «www.gel-de-silice.com/Silicagel-Gel-de-silice,» [En ligne]. [Accès le 27 Mai 2016].
- [38] L. Majoli, Elaboration, caractérisation des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : Application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Université Jean Monnet de Saint- Etienne, 2005.
- [39] D.Plee, Les zéolites, Technique de l'ingénieur, 2003.
- [40] «www.zeolitestore.com».
- [41] www.chabasai.com, «SOMEZ Société Méditerranéenne des zéolites».
- [42] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Skikda: Univesité 20 Aout 55, 2007.
- [43] Z.Bouberka, S.Kacha, M.Kameche, S.Elmleh, Z.Derriche, Sorption study of an acid dye from an aqueous solution usinf modified clays, Journal of Hazardous Materials B, Volume 119, pp. 117-124, 2005.
- [44] M. Özacar, I.Ayam Senkil, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions., Journal of Hazardous Materials B98, pp. 211-224, 2003.
- [45] M. Özacar, I.Ayam Senkil, Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite., Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 242, pp.105-113., 2004.
- [46] B. Acemioglu, Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite., Chemical Engineering Journal 106, pp. 73-81, 2005.
- [47] G. Gadd, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment., Journal of Chemical Technology et Biotechnology, Volume 84, p. 13-28., 2009.
- [48] N. Kuyucak, Feasibility of biosorbents application., Ed. Volesky B- Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 371-378., 1990.
- [49] S.E. Bailey, T.J.olin, M.R.Bicka, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals., Water Research, Volume 33, p. 2469-2479., 1999.

- [50] E. Clervil, Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux., Université Quisqueya , 2007.
- [51] A. Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine., 2012.
- [52] M.A. Hashim, K.H.Chu, Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds., *Chemical Engineering Journal*. Volume 97, pp. 249-255., 2004.
- [53] P. Kaewsarn, Q.Yu, Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina*, *Environmental Pollution*. Volume 112, pp. 209-213., 2001.
- [54] A. Leusch, Z.R.Holan, B.Volesky, Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Volume 62, pp. 279-288, 1995.
- [55] P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration - Mise en oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant., Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, pp, 297, 1996.
- [56] R. Gourdon, S.Bhende, E.Rus, S.Soffer Comparison of cadmium Biosorption by Grampositive and Gram-negative bacteria from activated sludge., *Biotechnology letters*, Volume 12, pp. 839-842., 1990.
- [57] K. Vijayaraghavan, Y.Yun Utilization of fermentation waste (*Cyanobacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution., *Journal of Hazardous Materials*, Volume 141, pp. 45-52., 2007.
- [58] K. Vijayaraghavan, M.H.Han, S.B.Choi, Y.Yun, Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices., *Chemosphere*, Volume 68, pp. 1838-1845., 2007 .
- [59] M. Bounaas, S. Tadjine, Adsorption de colorant de l'industrie textile sur les écorces d'orange, *Projet de Fin d'Etude*, Ecole Nationale Polytechnique, 2015.
- [60] C. Namasivayam, N.Muniasamy, K.Graytit, M.R. Ranganathan, Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel., *Bioresource Technology*, Volume 57, pp. 37-43., 1996.
- [61] K.S. Low, C.K.Lee The removal of cationic dyes using coconut husk as an adsorbent, *Pertanika* 13, pp, 221-228, 1990.
- [62] M. El-Geundi, Colour removal from textile effluents by adsorption techniques., *Water Research*, Volume 25,pp, 271-273., 1991.
- [63] M. H. Dhauadi, Vat dye sorption onto crude dehydrated sewage sludge., *Journal of*

- Hazardous Materials, Volume 164, pp,448-458, 2009.
- [64] E.Gutierrez-Segura, M.Solache-Rios, A.Collin-Cruz, Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 170, pp, 1227-1235, 2009.
- [65] G. McKay, G.Ranprasad, P.Pratagamowli, Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solution by low-cost materials, *Air Soil Pollution*, Volume 29, pp,273-283, 1986.
- [66] O. Tunç, H.Tanaci, Z.A.Ksu, Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 163, pp,187-198, 2009.
- [67] K.S. Thangamani, K.S.Tangamani, M.Sathishkumar, Y.Sameena, N.Vernilamani, K.Kadirvelu, S.Pottabhi, Utilization of modiWed silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution., *Biosource Technology*, Volume 98, pp, 1265-1269, 2007.
- [68] V. Dulman, S.M, Cucu,Man, Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust., *Journal of Hazardous Materials*, Volume 162,pp, 1457-1464, 2009.
- [69] J.X. Yu, B.H.Li, X.M.Sun, Y.Jun, R.A.Chi, Adsorption of methylene blue and rhodamine B on Baker's yeast and photocatalytic regeneration of the biosorbent, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 45, pp. 145-151, 2009.
- [70] H. C. Chu, K.M.Chen, Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass., *Process Biochemistry*, Volume 37, pp. 595-600., 2002.
- [71] T. Hu, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera., *Water Science and Technology*, Volume 34, pp. 89-95., 1996.
- [72] P. V. Soest, *Nutritional ecology of the ruminant*. 2.
- [73] A. Demirbas, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass., *Energy Convers. Manage.* Volume 41, pp, 633-646, 2000.
- [74] P. Arnaud, *Chimie organique.*, Paris: Ed. 16. , 1997.
- [75] O. Theander, *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion.*, New York: R.P. Overand, T.A. Mile, L.K. Mudge, Elsevier Applied Science Publisher, 1985.
- [76] W.S. Peternele, A.A.Winkler-Hechenleither, E.A.Gomez Pineda, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse., *Bioresource Technology*, Volume 68, pp. 95-100, 1999.
- [77] D. Mohan, C.U.Pittman J R, P.H.Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent., *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 297, pp. 489-504., 2006.

- [78] L.H. Wartelle, W.E.Marshall, Citric acid modified agricultural by-products as copper ion.
- [79] S. Alténor, Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux., Gouadeloupe: Thèse de doctorat, Faculté des Sciences exactes et naturelles. .
- [80] N.H. Phan, S.Rio, C.Faur, L.Le Coq, P.Le Cloirec, T.H.Nguyen, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications., *Carbon*, Volume 44, pp. 2569-2577., 2006.
- [81] M. Chiou, P.Ho, H.Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically crosslinked chitosan beads., *Dyes and pigments*, Volume 60, pp. 69-84., 2004.
- [82] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review., *Bioressource. Technology*, Volume 97, pp. 1061-1085., 2005.
- [83] G. Crini, E.Guibal, M.Morcellet, G.Torri, P.M.Badot, Chitine et Chitosane : Synthèse, Propriétés et Principales Applications., Ed. Presses Universitaires de Franche-Comté - Chitine et Chitosane, chapitre 1, pp. 19-54., 2009.
- [84] M. Goosen, Applications of Chitin and Chitosan., Ed. Technomic, Lancaster, USA., 1997.
- [85] G. Roberts, Chitin Chemistry., Ed. Mac Millan Press, Londres, UK., 1992.
- [86] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review., *Bioresource Technology*, Volume 97, pp. 1061-1085., 2006.
- [87] G. Crini, P.M.Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique., 2007.
- [88] M.S. Chioui, P.Y.Ho, H.Y.Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads., *Dyes and Pigments*, Volume 60, pp. 69-84., 2004.
- [89] M. S. Chioui, H.Y.Li, Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of reactive dyes on crosslinked chitosan beads., *Journal of Hazardous Materials*, Volume B93, pp. 233-248., 2002.
- [90] Y. C. Wong, Y.S. Szeto, W.H.Cheung, G.McKay, Adsorption of acid dyes on chitosanequilibrium isotherm analyses., *Process Biochemical*, Volume 39, pp. 693-702., 2004.
- [91] F.C. Wu, R.L.Tseng. R.S.Juang, Comparative adsorption of metal and dye on flake- and beadtypes of chitosan prepared from fishery wastes., *Journal of Hazardous Materials*, Volume B73, pp. 63-75., 2000.
- [92] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption Of Basic Dye Using Activated Carbon Prepared From Oil Palm Shell: Batch And Fixed Bed Studies., *Desalination*,

Volume 225, pp. 13-28., 2008.

- [93] N.Bouchemal, Z.Merzouigui, F.Addam, Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte, Journal de la Société Algérienne de Chimie, 2009.
- [94] N.H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T.H. Nguyen «Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications.» 2006, Carbon, Volume 44, pp. 2569-2577..
- [95] K. Azza, E.N.Ahmed, E.S.Amany, A.Ola, Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon., Desalination, Volume 238, p. 210 - 232., 2009.
- [96] Uma, S. Banerjee, Y. Sharma, Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 19, pp. 1099-1105., 2013.