

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master
Spécialité : Génie Chimique

Thème

Adsorption de différents colorants sur différents types de biomasses

Fatima Bahria MEZIOUD

Sous la direction de : M. A. SELATNIA Professeur
Mme Y.TCHOULAK MAA

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

Composition du Jury :

Président	M. C.E. CHITOUR	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. MEZIANI	MAA	ENP
Examinatrice	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
Promoteur	M. A. SELATNIA	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Y. TCHOULAK	MAA	ENP

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master
Spécialité : Génie Chimique

Thème

Adsorption de différents colorants sur différents types de biomasses

Fatima Bahria MEZIOUD

Sous la direction de : M. A. SELATNIA Professeur
Mme Y.TCHOULAK MAA

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

Composition du Jury :

Président	M. C.E. CHITOUR	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. MEZIANI	MAA	ENP
Examinatrice	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
Promoteur	M. A. SELATNIA	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Y. TCHOULAK	MAA	ENP

ENP 2017

Dédicaces

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 ma famille,
Qui m'ont toujours soutenu et aidé à
Réaliser mon rêve...*

A Ghizléne, ma binôme, celle qui m'a toujours encouragé, qui a rendu l'ambiance des études agréable et avec qui j'ai partagé des moments inoubliables;

A mes meilleures amies ;

A tous mes amis;

A tous ceux et celles qui me sont chers...

Remerciement

Avant tout je tiens d'abord à remercier DIEU tout puissant qui de par sa grâce et son infini bonté, a éclairé mon chemin, m'a permis de surmonter tous les obstacles inhérents à mes études pour pouvoir les suivre et de m'avoir aidé dans ma vie.

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,

Je tiens à remercier chaleureusement mes encadreurs Pr A. SELATNIA et Mme Y. TCHOULAK pour leurs aides précieuses et leurs conseils utiles et fructueux qui m'ont permis d'avancer durant ce projet et le grand souci dont ils ont montré pour la réalisation de ce travail. Merci..

Je tiens aussi à remercier Pr C.E CHITOUR professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire. Ainsi qu'à Mme F. MEZIANI et Mme S. HADDOUM qui m'ont fait l'honneur d'être membre de mon jury. Un grand merci à vous.

Et surtout, un grand merci à mes parents source d'inspiration qui m'ont toujours permis de travailler dans les meilleures conditions possibles, et sans eux, je ne serais jamais à un tel niveau. Merci pour votre soutien.

ملخص

وجود الأصباغ في مياه الصرف الصحي بات مصدر قلق بيئي من قبل الباحثين. هذه الأصباغ لها العديد من التطبيقات في مجال الصناعة. لذلك، أدى الطلب المتزايد على الممتزات التي تستخدم بتكلفة منخفضة لتطبيقات معالجة النفايات السائلة وعمليات حماية البيئة إلى تحقيق العديد من الأعمال التي تدرس عن كثب تطبيق الممتزات الجديدة. الأساليب التقليدية لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي عادة ما تكون مكلفة ولها الكثير من القيود، واعتبرت وسائل أخرى للتخلص من الأصباغ التي تستخدم المواد البيولوجية. المراجعة الحالية تقيم امكانية عدد من الكائنات الدقيقة كمتزات مثل البكتيريا والفطريات هذه الكائنات الدقيقة قد تحتفظ بكميات من الأصباغ بالطرق المعروفة باسم الادمصاص. في اطار هذا الماستر، وضعنا مراجعة الأدبيات لجميع الاعمال التي تم القيام به حول الادمصاص على أنواع مختلفة من الممتزات وقدرة معالجة هذه المواد الحيوية صفقة مع الأصباغ

الكلمات المفتاحية : الأصباغ، الممتزات، الادمصاص

Abstract

The presence of dyes in the waste water has caused environmental concern among researchers. These dyes have many applications in the industry. As a result, the increasing demand for low-cost adsorbents for effluent treatment applications and environmental protection processes has led to a number of studies that are studying the application of new adsorbents more closely. Conventional dye removal methods from wastewater are generally expensive and have many limitations, other methods of removing dyes using biological materials have been considered. The current review assesses the potential of a number of microorganisms such as biosorbent such as bacteria, fungi. These microorganisms can retain quantities of dyes by passive methods known as biosorption. Within the framework of this Master, we have developed a bibliographic synthesis to gather the work that has been done on the biosorption of dyes on different types of biosorbents and the purification capacity of these biomaterials in the face of dyes.

Keywords : dyes, biosorbents, biosorption.

Résumé

La présence des colorants dans les eaux résiduaires a emporté une inquiétude environnementale par les chercheurs. Ces colorants ont de nombreuses applications dans l'industrie. De ce fait, la demande croissante des adsorbants utilisés à faible coût pour des applications de traitement des effluents et les procédés de protection de l'environnement, a conduit à la réalisation de nombreux travaux qui étudient de plus près l'application de nouveaux adsorbants.

Les méthodes classiques d'élimination des colorants à partir des eaux usées sont généralement coûteuses et ont de nombreuses limitations, d'autres méthodes d'élimination des colorants à l'aide de matériaux biologiques ont été considérés. L'examen actuel évalue le potentiel d'un certain nombre de micro-organismes comme biosorbants tels que les bactéries, les champignons. Ces micro-organismes peuvent retenir des quantités des colorants par des procédés passifs connus sous le nom biosorption. Dans le cadre de ce Master, nous avons élaboré une synthèse bibliographique permettant de rassembler les travaux qui ont été effectués sur la biosorption des colorants sur différents types de biosorbants et la capacité épuratoire de ces biomatériaux face aux colorants.

Les mots clés : Les colorants, biosorbants, biosorption.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale12

Chapitre 1 : Les colorants

1.2.	Les colorants	14
1.3.	Utilisation des colorants	15
1.4.	Nomenclature des colorants:	16
1.5.	Classification des colorants.....	16
1.5.1.	Classification technologique ou (appellation usuelle)	16
1.5.2.	Classification technique	17
1.5.3.	Classification chimique	17
1.5.4.	Classification tinctoriale.....	20
1.6.	Toxicité des colorants.....	23
1.7.	Les colorants et leurs impacts environnementaux	25
1.7.1.	Les dangers évidents.....	25
1.7.2.	Les dangers à long terme :	26
1.8.	Législation sur l'environnement	27
1.9.	Procédés de traitement des colorants	28
1.9.1.	Méthodes biologiques	29
1.9.2.	Méthodes physiques.....	29
1.9.3.	Méthodes physico-chimiques: Coagulation – Flocculation	30
1.9.4.	Méthodes chimiques	30

Chapitre 2 : La biosorption

2.1.	Introduction	33
2.2.	Définition de la biosorption	33
2.3.	Principe de la biosorption.....	33
2.4.	Les biosorbant.....	33
2.5.	Avantages de la biosorption :	34
2.6.	Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption	34
2.7.	Classification des biosorbants.....	34
2.7.1.	Algues.....	35
2.7.2.	Les bactéries.....	36
2.7.3.	Les champignons	37

2.7.4.	La levure.....	38
2.7.5.	Biosorbants issus des déchets agricoles et industriels	38
2.8.	Propriétés des biosorbants.....	40
2.8.1.	Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique.....	40
2.8.2.	Propriétés chimiques des biosorbants.....	41
2.8.2.1.	Composition élémentaire.....	41
2.8.2.2.	Les fonctions de surface	41
2.8.2.3.	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	42
2.9.	Propriétés des biosorbants en solution aqueuse.....	46
2.9.1.	Fraction soluble	46
2.9.2.	Gonflement	47
2.9.3.	Capacité de rétention de l'eau CRE	47
2.10.	Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants	47
2.10.1.	La capacité d'adsorption	47
2.10.2.	La cinétique d'adsorption	48
2.11.	Modification des biosorbants	48
2.11.1.	Justification de la modification des biosorbants	48
2.11.2.	Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques	48
2.11.3.	Biosorbants modifiés par procédés biologiques	49
2.11.4.	Biosorbants modifiés pour la fabrication de charbon actif.....	49
2.12.	Effets des modifications sur la structure et la performance des matériaux	50
2.13.	Mécanismes de la biosorption :.....	51
2.13.1.	Complexation	51
2.13.2.	Chélation	52
2.13.3.	Echange ionique	52
2.13.4.	Précipitation	52
2.14.	Désorption et régénération des biosorbants.....	53

Chapitre 3 : La biosorption des colorants sur différents types de biomasses

3.1.	Introduction	55
3.2.	Les données disponibles dans la littérature sur la performance des cellules bactériennes et des déchets agroindustriels des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs organiques concernant l'élimination des colorants	56
3.3.	Biosorption - une nouvelle initiative de technologie : du laboratoire aux industries.....	58
	Conclusion générale	59

Bibliographie chapitre 1.....	61
Bibliographie chapitre 2.....	64
Bibliographie chapitre 3.....	70

Liste des tableaux

Tableau 1- 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	15
Tableau 1- 1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels textiles.....	28
Tableau 1- 3 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textiles.....	28
Tableau 1- 4 : Avantages et inconvénients des procédés conventionnels.....	31
Tableau 2- 1 : Types de biomasse utilisés pour la préparation des biosorbants.	35
Tableau 2- 2 : Caractéristiques physiques des biosorbant.....	40
Tableau 2- 3 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.....	41
Tableau 2- 4 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol/g).....	42
Tableau 2- 5 : Capacité maximale q_m (mg.g ⁻¹) d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants.....	46
Tableau 2- 6 : Modification des capacités d'hydratation par des procédés chimiques.....	51
Tableau 3- 1 : Adsorption des colorants sur les cellules bactériennes.....	56
Tableau 3- 2 : Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels.....	57
Tableau 3- 3 : Capacité d'adsorption des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs organiques.....	58

Liste des figures

Figure 1- 1: Structure d'u colorant monoazoïque.....	18
Figure 1- 2 : Structure d'un colorant anthraquinonique.....	18
Figure 1- 3 : Structure d'un colorant indigoïde.....	18
Figure 1- 4 : Structure d'un colorant Phtalocyanines.....	19
Figure 1- 5 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	19
Figure 1- 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	20
Figure 1- 7 : Structure du colorant C.I. Basic Green 4.....	20
Figure 1- 8 : Structure d'un colorant anionique.....	21
Figure 1- 9 : Structure d'un colorant cationique.....	21
Figure 1- 10 : Structure d'un colorant azoïque insoluble.....	21
Figure 1- 11 : Structure d'un colorant de cuve.....	22
Figure 1- 12 : Structure d'un colorant réactif.....	22
Figure 1- 13 : Structure d'un colorant direct.....	23
Figure 1- 14 : Structure d'un colorant à mordant.....	23
Figure 1- 15: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.....	25
Figure 2- 1: Structure partielle de la lignine.....	44
Figure 2- 2: Structure de la chitine/chitosane.....	45
Figure 2- 3: Différents mécanismes de biosorption.....	53

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Les effluents industriels chargés d'agents contaminants constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Parmi les nombreux effluents industriels, les effluents colorés sont considérés comme une menace de la dégradation de l'écosystème. Ces effluents sont issus des usines de fabrication des colorants.

En Algérie, le secteur de l'industrie du textile consomme une quantité assez importante de colorants et de pigments ainsi des produits chimiques auxiliaires. Des quantités énormes d'effluents colorés sont engendrées par ces activités industrielles.

Les colorants contenus dans ces effluents réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les eaux du milieu récepteur, retardent la photosynthèse et inhibent ainsi la croissance de la flore aquatique. Ces composés synthétiques peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments.

Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés ayant comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux usées. Parmi ces techniques, on peut citer la précipitation chimique, l'échange ionique, la filtration sur membranes (ultrafiltration, nanofiltration, et osmose inverse), les procédés d'oxydation chimiques et l'adsorption sur charbon actif qui est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement.

La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit. Ces mêmes procédés peuvent produire des sous-produits plus toxiques que les produits d'origine. Les recherches se sont alors orientées, pour des rejets de faibles volumes vers les procédés de traitement de faible coût utilisant des biosorbants capables d'éliminer des contaminants initialement présents dans l'eau. Parmi ces matériaux biologiques qui ont été employés pour l'élimination des colorants : les champignons, les bactéries, les algues, et les déchets agricoles et industriels qui ont été étudiés comme adsorbants capables de remplacer les anciennes méthodes de dépollution.

L'utilisation des biosorbants pour l'élimination des polluants toxiques ou pour la récupération des ressources précieuses à partir des eaux usées aqueuses, est l'un des développements les plus récents dans la technologie de protection de l'environnement. Les principaux avantages de cette technologie par rapport aux méthodes classiques est non seulement son faible coût, mais aussi sa grande efficacité et la capacité de régénérer les adsorbants.

Ces biomatériaux paraissent très efficaces, économiques et respectueux de l'environnement. Ce travail consiste en une synthèse bibliographique sur les travaux qui ont été effectués sur la biosorption des colorants sur différents types de biosorbants et la capacité épuratoire de ces biomatériaux face aux colorants notamment, les champignons, les bactéries, et les déchets agricoles et industriels.

Chapitre 1

LES COLORANTS

1.1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 800 000 tonnes/an [2].

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7).

1.2. Les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable et il possède des groupements qui lui confèrent la couleur [4]. Il doit posséder la propriété de teindre d'une manière durable. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et le support à colorer, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des supports à colorer sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

D'une manière générale les colorants sont généralement caractérisés par leur capacité à absorber l'énergie lumineuse dans un spectre allant de 380nm à 750nm par des groupements d'atomes (*groupe chromophore*). Une molécule colorante est appelée aussi *chromogène* [5].

De manière plus simple, les colorants sont constitués essentiellement :

- ✓ Des groupe chromophore (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) qui lui confèrent la couleur et l'intensité de la coloration

Les colorants

dépend de la manière dont les groupes chromophores libèrent leur électrons, et plus ceci est facile plus la couleur est intense (Tableau 1- 1).

- ✓ Des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer [6].

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [7].

Tableau 1- 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C-S)	Groupements donneurs d'électrons

1.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [8] :

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,
- Colorants textiles à usage médical etc.

1.4. Nomenclature des colorants:

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte.

Les colorants furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application.

Ainsi les colorants sont classés sous un nom de code désignant leur classe, leur nuance et un numéro d'ordre qui permet d'insister sur la nuance (R = rouge ; J, Y ou G = jaune ; B = bleu ; 2B = plus bleu, etc.)

Ils sont répertoriés dans le Colour Index, les colorants y sont classés selon leur structure chimique, leur usage et leur désignation commerciale. Chaque colorant possède deux numéros de référence : par exemple le premier a trait à la classification tinctoriale (C.I. [colour index] Vat Blue 4) pour l'indanthrène, signifie qu'il s'agit d'un colorant de cuve bleu, le second caractérisant la constitution chimique (C.I. 69800 pour l'indanthrène) [9].

1.5. Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : (groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine, etc); d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques).

1.5.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur;

Les colorants

- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index" [10].

1.5.2. Classification technique

On peut classer les colorants en deux catégories suivant leur synthèse :

- ✓ Colorants naturels.
- ✓ Colorants synthétiques.

❖ Les colorants naturels

Ces colorants se trouvent dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [10].

❖ Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [11].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [12].

1.5.3. Classification chimique

❖ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" ont un groupement chromophore azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre azo rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [13]. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [14].

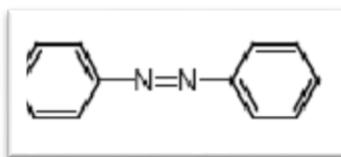


Figure 1- 1 : Structure d'un colorant monoazoïque.

❖ Colorants anthraquinoniques

Ce chromophore est un noyau quinonique ou des groupes aminos ou hydroxyles y sont attachés ; après les colorants azoïques, ils sont les plus importants d'un point de vue commercial. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène.

Ils sont utilisés essentiellement dans la coloration des fibres polyester, tri acétate et acétate de cellulose .Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [10].

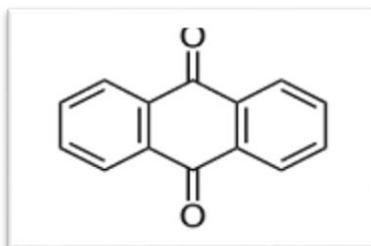


Figure 1- 2 : Structure d'un colorant anthraquinonique.

❖ Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Un colorant indigoïde a une résistance remarquable aux traitements de lavage et une solidité à la lumière très moyenne. Ce dernier est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [15].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

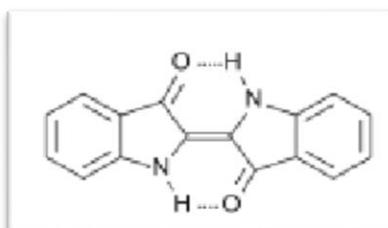


Figure 1- 3 : Structure d'un colorant indigoïde.

❖ Colorant Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur un atome central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes de ce colorant concernent le domaine des pigments [16].

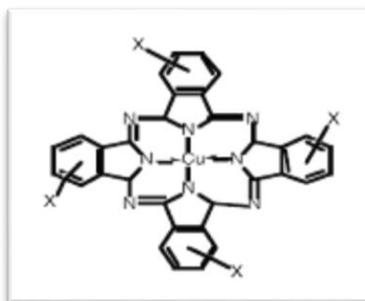


Figure 1- 4 : Structure d'un colorant Phtalocyanines.

❖ Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [16].

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10].

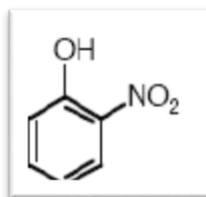


Figure 1- 5 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

❖ Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [17].

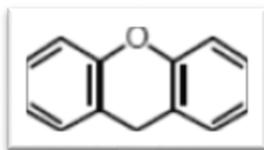


Figure 1- 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

❖ Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

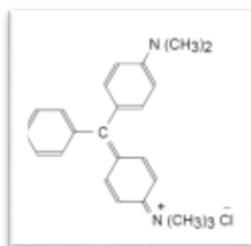


Figure 1- 7 : Structure du colorant C.I. Basic Green 4.

1.5.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les divers supports à colorer et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

❖ Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [10].

Les colorants

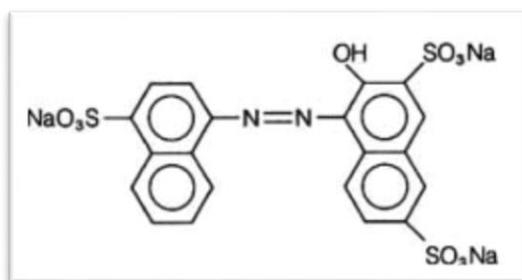


Figure 1- 8 : Structure d'un colorant anionique.

❖ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. C'est une classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible [10].

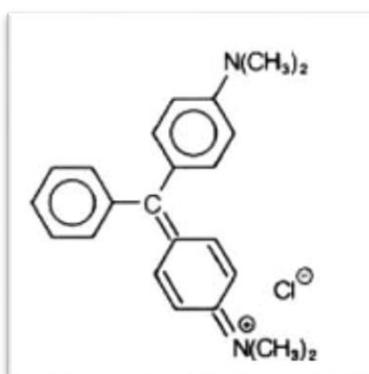


Figure 1- 9 : Structure d'un colorant cationique.

❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles appelés aussi colorants au naphthol, ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [18].

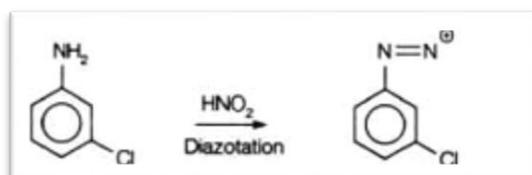


Figure 1- 10 : Structure d'un colorant azoïque insoluble.

Les colorants

❖ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [18].

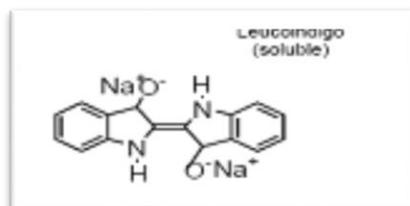


Figure 1- 11 : Structure d'un colorant de cuve.

❖ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [18].

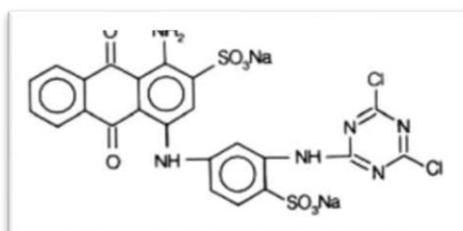


Figure 1- 12 : Structure d'un colorant réactif.

❖ Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [18].

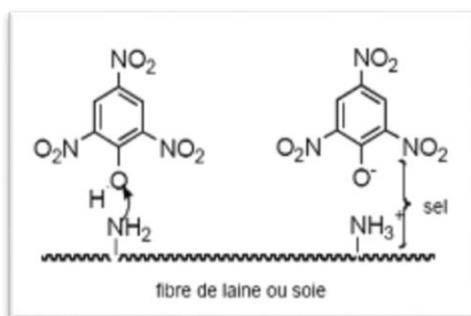


Figure 1- 13 : Structure d'un colorant direct.

❖ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [18].

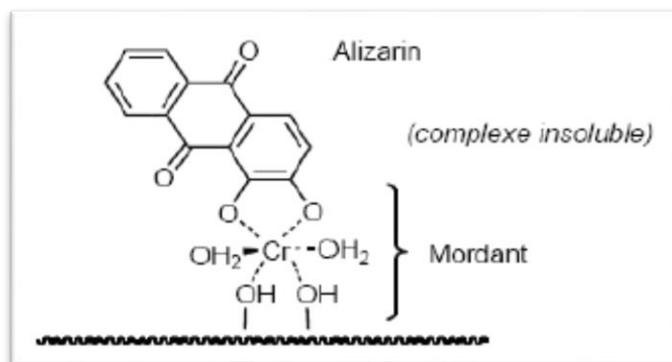


Figure 1- 14 : Structure d'un colorant à mordant.

❖ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [18].

1.6. Toxicité des colorants

Les rejets textiles chargés des colorants dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, la très faible biodégradabilité des colorants, due à leurs structures chimiques complexes et à leurs poids moléculaires élevés, confère à ces composés un caractère toxique. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux

Les colorants

aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation.

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues et résistent à toute oxydation [19] [20]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [21].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg/kg.

Ainsi que d'autres données retrouvées dans la littérature mentionnent que:

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A [23].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l [23].
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/L et 20mg/L respectivement [23].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0, 1 mg/L et 2 mg/L respectivement [23].
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/L [23].
- D'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96, 5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide [23].

Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer

Les colorants

des réactions allergiques, dermatologiques, etc [24]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [25]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Figure 1- 15) [26].

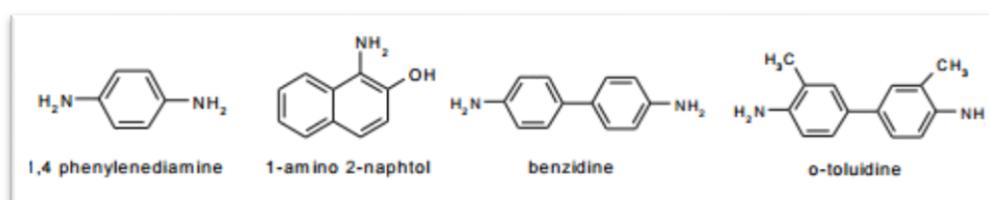


Figure 1- 16 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [27]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [28].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [29].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

1.7. Les colorants et leurs impacts environnementaux

1.7.1. Les dangers évidents

❖ Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à

l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

❖ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [30] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

❖ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* [31] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1.7.2. Les dangers à long terme :

❖ **La persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [32]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

❖ **Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

❖ Santé humaine

En teinture, les niveaux d'exposition aux dangers changent avec les postes de travail. C'est au niveau «cuisine» à couleurs que le maximum de précautions doit être pris. Le peseur de colorants est le plus exposé [33]. Bien que la plupart des colorants ne soient ni corrosifs, ni irritants pour la peau, ils peuvent causer des réactions allergiques et même être responsables de cancer.

Réactions allergiques : Les allergies peuvent être du type dermique et/ou du type respiratoire. En effet, plusieurs cas d'allergie respiratoire, de rhinite allergique, d'eczéma, de dermatite allergique de contact, de rhinite avec conjonctivite, d'asthme, d'urticaire...etc. chez des sujets travaillant dans l'industrie textile, en particulier les manipulateurs des colorants, ont été rapportés suite à des observations cliniques et quelques enquêtes épidémiologiques transversales menées sur des employés (cas professionnels) de ce type d'industries [34].

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [35]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [36], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [37].

Sous-produits de chloration (SPC) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [38] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [39].

1.8. Législation sur l'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. Selon le journal officiel de la république algérienne N°26, les paramètres à prendre en considération lors du traitement des rejets textiles sont: la température T, le potentiel d'hydrogène pH, la demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours DBO5, la demande chimique en oxygène DCO, les matières en suspension MES, le tableau ci-dessous représente les valeurs limites de ces paramètres [40].

Les colorants

Tableau 1- 1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels textiles.

Paramètres	Unités	Valeurs limites
Température	°C	30
Ph	-	6.5-8.5
DBO5	Mg/L	150
DCO	-	250
Matière décantable	-	0.4
Matière non dissoute	-	30
Oxydabilité	-	100
Permanganate	-	20

1.9.Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Tableau 1- 2 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile [41].

Tableau 1- 3 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textiles.

Classe de colorant	Fibre utilisé	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 – 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 – 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 – 90	10 – 50
Soufré	Cellulose	60 – 90	10 – 40
Métallifère	Laine	90 – 98	2 – 10

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile).

Pour diminuer ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour enlever les colorants des rejets industriels afin de protéger l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux pour les différentes utilisations (agriculture, lavage des routes, etc.). Parmi ces techniques, on peut citer les méthodes biologiques, physiques, physico-chimiques et chimiques qui sont brièvement discutées dans les sections qui suivent. La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit. Le Tableau 1- 4 résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

1.9.1. Méthodes biologiques

Les polluants organiques qui se trouvent dans les eaux ou dans le sol ont toujours existés. L'élimination de ces derniers par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels [42]. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes:

- En aérobiose : ils sont effectués en présence d'oxygène,
- En anaérobiose : dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène.

1.9.2. Méthodes physiques

❖ Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est un procédé d'élimination de polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux.

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée),

Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les colorants cationiques, à mordant, dispersés et réactifs sont éliminés par cette technique [43]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [44].

❖ Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

- **La nanofiltration et l'osmose inverse** sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [25]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire
- **La microfiltration** retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran».
- **L'ultrafiltration** ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but est de mettre en oeuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause, en grande partie, du prix de matériaux utilisés [43].

1.9.3. Méthodes physico-chimiques: Coagulation – Flocculation

Sous le terme de coagulation–flocculation, on entend tous les processus physico chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs).

La coagulation/flocculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever la couleur avant d'un traitement biologique pour diminuer la charge polluante. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [44]

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation. Par ailleurs, la coagulation–flocculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [45].

1.9.4. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Concernant cette technique de traitement, on utilise deux réactifs qui sont les plus souvent cités le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le chlore. Le H_2O_2 est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérogènes pour l'homme [46].

Les colorants

Tableau 1- 4 : Avantages et inconvénients des procédés conventionnels.

Procédé de traitement	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en oeuvre relativement simple.	Production de boue importante, faible sélectivité vis-à-vis des polluants.
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques.	Risque de colmatage et coût élevé, production de boues concentrées.
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	Nécessité de régénération de la résine, coût des solvants de régénération élevé.
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et des colorants.	Coût relativement élevé, nécessité de régénérer l'adsorbat.
Biodégradation	Procédé économique ; moins agressive sur l'environnement.	Procédé lent, nécessité de création d'un environnement favorable, nécessité de maintenance et de nutrition.
Procédés d'oxydation	Efficace pour l'élimination des polluants organiques.	Coût d'énergie très élevé, production des sous-produits.

Chapitre 2

LA BIOSORPTION

2.1. Introduction

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants et à sa régénération qui est coûteuse [1].

Actuellement de nombreuses recherches scientifiques s'orientent vers la voie du développement durable, ces recherches ont été menées pour trouver de nouveaux adsorbants à bas coût, issus pour la majorité d'entre eux de la nature et qu'on nomme « biosorbants », ces derniers puissent substituer les adsorbants habituellement utilisés pour le traitement des eaux polluées.

2.2. Définition de 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 [2]. Ils peuvent être obtenus à partir de l'agriculture ou de déchets industriels [3]. La biosorption est considérée comme une alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants.

2.3. Principe de la biosorption

Le concept de biosorption de composés (ou éléments) chimiques est apparu à la fin des années 80 ; il repose sur les propriétés de fixation des polluants organiques ou inorganiques présents en solution par des biomasses non vivantes. Il ne faut pas confondre cette propriété avec la bioaccumulation qui se produit lorsqu'un organisme vivant, une plante par exemple, pousse sur un sol pollué et finit par absorber des composés chimiques présents dans ce sol. Les mécanismes mis en œuvre sont totalement différents. Dans le premier cas, il s'agit de phénomènes passifs alors que dans le second il s'agit d'une complexation du polluant par une molécule organique qui est ensuite stockée dans des vacuoles, compartiments cellulaires isolés de la plante ou alors métabolisé au sein de l'organisme vivant [3].

2.4. Les biosorbant

Les biosorbants sont des composés organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ils ont généralement [4]:

- Une structure macroscopique ;
- Des pores de très faibles diamètres ;
- Une bioaccumulation de polluants.

La biosorption

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [5].

Les divers biosorbants sont [4] :

- Obtenues gratuitement à partir des déchets industriels
- Disponibles dans la nature en quantités importantes
- Cultivées, ou conçues à partir d'autres microorganismes.

2.5. Avantages de la biosorption :

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout [6]:

- Une capacité d'adsorption même à faible concentration
- Son rendement élevé
- Disponibilité des biosorbants à bon marché (gratuitement ou à faible coût)
- La régénération du biosorbant

2.6. Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption

Les biomasses utilisées, particulièrement pour décontaminer les eaux usées, diffèrent selon qu'elles soient : des cellules vivantes ou des cellules mortes.

❖ Des cellules vivantes

Dans les procédés qui utilisent des biomasses actives pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire, et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale. L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des polluants, et cela limite leurs capacités [7].

❖ Des cellules mortes

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Les microorganismes peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés [7].

2.7. Classification des biosorbants

Etant donné que tous les matériaux biologiques ont une affinité pour les colorants et bien d'autres polluants comme les métaux lourds par exemple, les types de biomasse potentiellement disponible pour la biosorption sont énormes, le Tableau 2- 1 donne les types de biomasse utilisés pour la préparation biosorbants.

La biosorption

Tableau 2- 1 : Types de biomasse utilisés pour la préparation des biosorbants.

Catégorie	Exemples
Bactéries	Les bactéries Gram positif (<i>Bacillus sp</i> , <i>Corynebacterium sp.</i> , etc.), Gram négatif (<i>Escherichia sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , etc.) et les cyanobactéries (<i>Anabaena sp.</i> , <i>Synechocystis sp.</i> , etc.)
Fanges	Moules (<i>Aspergillus sp</i> , <i>Rhizopus sp.</i> , etc..) champignons (<i>Agaricus sp.</i> , <i>Trichaptum sp.</i> , etc.) et levure (<i>Saccharomyces sp.</i> , <i>Candida sp.</i> , etc.)
Algues	Micro-algues (<i>Clorella sp.</i> , <i>Chlamydomonas sp.</i> , etc.), macro-algues (algues vertes (<i>Enteromorpha sp.</i> , <i>Codium sp.</i> , etc.), algues brunes (<i>Sargassum sp</i> , <i>Ecklonia sp.</i> , etc.) et algues rouges (<i>Geildium sp.</i> , <i>Porphyra sp.</i> , etc.))
Les déchets industriels	Les déchets de fermentation, les déchets alimentaires / boissons, boues activées, boues anaérobies, etc....
Les déchets agricoles	Fruits / déchets végétaux, les pailles de riz, le son de blé, les coques de soja, etc.
Résidus naturels	Les résidus de plantes, les sciures, les écorces, les mauvaises herbes, etc.

2.7.1. Algues

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus de deux millions de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans la Région Asie-Pacifique. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plupart des côtes maritimes mondiales et sont groupées en algues brunes, rouges et 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 [9].

L'utilisation des algues comme biosorbant émerge comme une proposition attrayante, économique et efficace en raison de certains avantages supplémentaires que les algues ont sur les autres types de biomasses. Ils ont des besoins nutritionnels faibles, étant autotrophes ils produisent une biomasse importante, et contrairement à d'autres types de biomasse et microbes tels que les bactéries et les champignons, ils ne produisent pas, généralement, des substances toxiques [10].

Travaux relatifs aux algues

Beaucoup de travaux ont traité de l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents. À titre d'exemple :

Kaewsarn et Yu ont étudié l'adsorption du cadmium sur l'algue marine *Padina sp.*, fournie par le Centre Thaïlandais de Biologie Marine. Le travail montre que les algues

La biosorption

constituent de bons adsorbants, dont les capacités et vitesses d'adsorption peuvent rivaliser avec celles des charbons actifs commerciaux [11].

L'absorption de plomb par la biomasse séchée d'une algue verte, *Chlorella vulgaris* a été étudiée dans un réacteur discontinu unique mis en scène avec une plage de concentration de 25-200 mg/L. [12]. Le phénomène de biosorption à différentes valeurs de pH et de température a été exprimé par l'isotherme de Freundlich. L'augmentation de capacité d'élimination du Pb à des valeurs de pH et de température plus élevées a été observée.

Le système de sorption de métaux multiples a été étudié par De Carvalho et al avec l'algue marine brune, *Ascophyllum nodosum*. En utilisant deux systèmes métalliques comprenant soit (Cu + Zn), (Cu + Cd), ou (Zn + Cd), ils ont constaté que chacun des métaux inhibent l'absorption des autres [13].

L'algue brune, *Sargassum sp.* (Chlorophytes) a été utilisé comme biosorbant pour les ions Cu. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'élimination des ions Cu, tels que le pH initial, la vitesse d'agitation, le temps de sorption, la température, les conditions d'équilibre et la concentration initiale des ions Cu, a été évaluée [14].

La biosorption du Cr (III) par *Sargassum sp.* a été étudiée par Cossich et al. Les résultats ont montré que le pH a un effet important sur la capacité de biosorption du Cr. La taille du biosorbant n'a pas d'incidence sur le taux de biosorption de Cr [15].

2.7.2. Les bactéries

Les bactéries sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés [16]. Les bactéries sont les plus petits organismes dotés de métabolisme et capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives.

Travaux relatifs aux bactéries

De nombreuses études ont identifié un certain nombre d'espèces bactériennes capables d'adsorber des polluants à partir de l'environnement aqueux.

Parmi celles-ci, Pagnanelli et al. [17] ont étudié la capacité d'*Anthrobacter sp.* pour la fixation du cadmium et du cuivre.

Bacillus sp. A été identifiée comme ayant un potentiel élevé d'élimination du métal et utilisée dans la préparation de biosorbants commerciaux [18].

Gourdon et al [19] ont comparé les capacités d'adsorption du Cd²⁺ sur des bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Il a été suggéré que les glycoprotéines présentes sur le côté extérieur des parois cellulaires bactériennes Gram-positives ont des sites de liaison potentiels pour le Cd²⁺ et que les phospholipides et les lipopolysaccharides sont donc responsables de la différence observée dans la capacité.

La biosorption

Abu Hassan et al [20] ont montré que *Bacillus sp.* était plus efficace comme biosorbant que les boues d'épuration activées pour l'élimination du manganèse d'une solution aqueuse avec une capacité d'absorption maximale égale à 43,5 mg.g-1 de biomasse. L'utilisation de *B. cereus* et *B. pumilus* comme sorbants métalliques pour l'élimination du plomb a été étudiée et les capacités d'adsorption de ces deux biomasses se sont avérées être de 22,1 mg.g-1 et 28,06 mg.g-1, respectivement (Colak et al, 2011).

Ilhan et al [21] ont rapporté l'élimination des ions Cr, Pb et Cu provenant des eaux usées industrielles par *Staphylococcus saprophyticus* ; les valeurs de pH optimales pour la biosorption du Cr, Pb et Cu se sont révélées être de 2.0, 4.5 et 3.5, respectivement.

Les propriétés de biosorption sur la biomasse bactérienne et les effets des facteurs environnementaux (pH, concentration en métal, temps de contact, etc.) sur la biosorption du Cr, Cd et Cu ont été explorées par Ozdemir et al [22]. Ils ont rapporté qu'une espèce de bactéries Gram-négatives, *Pantoea TEM 18*, isolée du traitement des eaux usées d'une industrie pétrochimique ainsi que d'autres micro-organismes présentaient la plus grande tolérance par rapport au Cu. Les parois cellulaires des bactéries Gram-négatives sont légèrement plus minces que celles à Gram positif [23].

2.7.3. Les champignons

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse appelée « mycélien », qui est la partie végétative des champignons et qui les différencie des autres micro-organismes.

Les biomatériaux tels que les champignons se sont révélés efficaces et économiques pour éliminer des métaux toxiques à partir de solutions diluées, par biosorption, car la biomasse fongique présente l'avantage d'avoir un pourcentage élevé de matériau de la paroi cellulaire, qui présente d'excellentes propriétés de liaison métalliques [24].

En ce qui a trait à l'élimination des colorants, les travaux recensés sont surtout focalisés sur la biodégradation de ces composés par des microorganismes tels que des champignons. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par les organismes vivants comporte à la fois l'adsorption et la dégradation, comme l'ont montré Mahdavi Talarposhti et al.[25] pour des colorants cationiques.

Travaux relatifs aux champignons

Ilhan et al ont étudié l'effet du prétraitement sur la capacité de biosorption des métaux lourds par la biomasse *Penicillium lanosa-coeruleum*. Ils ont constaté que la chaleur et les prétraitements par le NaOH et les détergentes, avaient amélioré nettement la biosorption du Pb et Cu [26].

L'étude de l'élimination du Cd par neuf espèces de champignons par Huang et al dans deux réacteurs par lots et en continu. La biomasse cultivée au laboratoire a été récoltée et

La biosorption

stockée dans des conditions lyophilisées. Cette étude a montré que l'élimination du Cd était contrôlée par adsorption et que d'autres métaux tels que Cu, Pb, Zn et Co pouvaient être éliminés par cette biomasse aussi [27].

Récemment, Rani et al, ont atteint une capacité maximale de biosorption de 26,1 mg/g pour le Ni (II) à partir de solutions aqueuses en utilisant des champignons *Aspergillus fischeri* comme biosorbant [28].

Cinq champignons morphologiquement différents dans l'étude de Srivastava et Thakur ont été isolés à partir des effluents de tannage du cuir dans lesquels les espèces d'*Aspergillus* et *Hirsutella* avaient un potentiel plus élevé pour enlever le Cr. Pour l'*Aspergillus*, le maximum de Cr a été éliminé à un pH 6,0 et à une température de 30 ° C en présence d'acétate de sodium (0,2%) et d'extrait de levure (0,1%) [29].

2.7.4. La levure

Parmi les biosorbants prometteurs pour l'élimination des effluents, qui ont été étudiés au cours des dernières décennies, la levure (*Saccharomyces cerevisiae*) a reçu une attention croissante en raison de sa nature unique. *S. cerevisiae* sous différentes formes a été étudiée dans plusieurs travaux de recherche sur la biosorption [30].

Travaux relatifs à la levure

Bakkaloglu et al ont fait une étude comparative des capacités de biosorbant métallique entre *S. cerevisiae* et d'autres microorganismes. Ils ont étudié différents types de microorganismes, y compris les bactéries (*S. rimosus*), levure (*S. cerevisiae*), les champignons (*P. chrysogenum*), boues activées, ainsi que les algues marines (*F. vesiculosus* et *A. nodosum*) pour la biosorption des métaux. Ils ont comparé l'efficacité d'élimination des ions Zn, Cu et Ni à l'étape de biosorption, la sédimentation et de la désorption. Les résultats ont montré que *S. cerevisiae* avait une efficacité médiocre pour la biosorption d'un ou de plusieurs métaux [31].

2.7.5. Biosorbants issus des déchets agricoles et industriels

Les déchets résultants de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé.

En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leurs capacités et vitesses d'adsorption sont parfois très proches celles des charbons actifs commerciaux [9].

Travaux relatifs aux déchets agricoles et industriels

- **Déchets agricoles**

Pour l'élimination dans l'eau de colorants et bien d'autres composés organiques et inorganiques toxiques, de nombreux travaux ont été réalisés en utilisant comme adsorbants des noyaux d'olives, des coquilles d'amande, d'abricot, de pêche etc.

Nasser et al [32] ont étudié les fruits de palme pour l'élimination d'un colorant basique (BR18).

La coquille de noix de coco a été employée aussi avec succès pour l'élimination de colorants textiles à savoir: le Remazol bleu R160 (BR 160), le Ruby S2G (R S2G) et le Remazol rouge 5R (RR5) [33].

Récemment, Cardoso et al [34] ont étudié l'élimination d'un colorant textile (remazol noir B) de l'eau par une coquille de fruit de pin (*Araucaria angustifolia*) d'origine brésilienne.

Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économique. Nawar et Doma [35], ont travaillé sur les capacités d'adsorption de quelques colorants textiles sur des coques de riz. La feuille de lotus a été utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène. Sun et Xus, ont examiné l'efficacité de la fleur tournesol et de ses tiges comme adsorbants pour deux colorants basiques (Bleu de méthylène et rouge direct) et deux colorants directs (Rouge Congo et bleu direct 71).

Munagapati et al. [36] ont rapporté l'utilisation d'écorce d'*Acacia leucocephala* comme étant un biosorbant efficace, ayant un faible coût et respectueux de l'environnement, pour l'élimination des ions Cu (II), Cd (II) et Pb (II) des solutions aqueuses, avec des capacités d'adsorption de 147,1, 167,7 et 185,2 mg/g respectivement.

Martins et al [37] ont rapporté que la poudre de feuilles de ricin peut être appliquée immédiatement pour enlever les ions Cd (II) et Pb (II) à partir de l'eau contaminée avec des capacités d'adsorption de 0,340 et 0,327 mmol/g respectivement.

- **Déchets industriels**

Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et à chaque type d'industrie et de production, on retrouve une infinité d'applications possibles. Par exemple, les pneus représentent un grand intérêt vu le risque élevé d'incendies et leurs combustions incontrôlées qui peuvent mener à un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures polyaromatiques (HPA) et phénol dans l'atmosphère [38].

Lucchesi et Maschio [39], ont utilisé le caoutchouc dépouillé de pneus pour la fabrication de charbon.

La biosorption

Dans l'industrie avicole, Banat et Al-Asheh [40] ont exploré l'utilisation de plumes de poulet en tant que biosorbant pour l'élimination du phénol de l'eau.

Les boues de traitement peuvent être réutilisées à des fins de nouveaux traitements, par exemple la boue produite lors de la combustion de carburant liquide dans les usines d'engrais a été convertie en charbon peu couteux par Srivastava et al [41]. De même que la boue rouge qui est un déchet formé pendant la production d'alumine, peut avoir sa propre utilité malgré sa toxicité spécifique.

Une usine de fabrication rejette de grandes quantités de boue rouge, soit environ une à deux tonnes par tonne d'alumine [42], Lopez et al [43], ont évalué la faisabilité de l'utilisation de la boue rouge pour le traitement des eaux résiduaires.

2.8. Propriétés des biosorbants

2.8.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique exprimée respectivement en m^2/g et de son volume poreux exprimé en cm^3/g . Tableau 2- 2 recense les principales caractéristiques physiques de dix échantillons de biosorbants.

Les données suivantes montrent le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présentent des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux qui de l'ordre de $1100 m^2/g$.

Tableau 2- 2 : Caractéristiques physiques des biosorbant.

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	$V_{t\ pore}$ (cm^3/g)	$V_{micropore}$ (cm^3/g)	$V_{mésopore}$ (cm^3/g)	P (kg/m^3)
Fibre de jute	1,73	0	0	0	-
Fibre de noix coco	1,33	0	0	0	-
Ecorce de pin	1,3-7,7	0,006	0,0015	-	559
Pulpe de betterave	0,2	-	-	-	1262
Son de riz	452	0,39	-	-	300
Carapace de crabe	13,35	-	-	-	-
Noyau d'olive	0,187	-	-	-	1,25
Coquille de lentille	0,19	-	-	-	0,049
Enveloppe de blé	0,67	-	-	-	0,036
Enveloppe de riz	0,83	-	-	-	0,038

La biosorption

2.8.2. Propriétés chimiques des biosorbants

2.8.2.1. Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le Tableau 2- 3. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants.

Tableau 2- 3 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
Fibre de jute	44,1	6,73	45,7	0,1
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,3
Pulpe de betterave	43	6	48	1
Vigne (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93
Bagasse de canne (Cuba)	46,9	5,49	47,4	0,18
Bagasse de canne (Brésil)	47	5,98	46,8	0,21
Charbon actif	97,05	-	1,48	-
Charbon Actif Commercial	88,17	0,8	3,34	0,63
Charbon Actif Commercial	94,95	0,3	3,6	0,2
Charbon Actif Commercial	93,9	-	6,1	-

Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène en hydrogène et en azote très différents, soit environ deux fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées du côté des biosorbants [44].

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. L'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grain au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

2.8.2.2. Les fonctions de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption [45] elles peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface.

En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique.

La biosorption

Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle, la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle.

À titre d'exemple les fonctions carboxyliques de la pulpe de betterave, lui ont permis de fixer efficacement des ions métalliques tels, le plomb le cuivre, le cadmium et le zinc [46]. En fait, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, elle a tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée, après contact du matériau avec le milieu fluide.

En somme la connaissance des fonctions de surface permet d'établir des hypothèses quant aux types de liaisons susceptibles de se former lors des phénomènes d'adsorption [46].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est l'une des méthodes qualitative qui permet l'identification des groupements fonctionnels de surface.

Le Tableau 2- 4 montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP) [47].

Tableau 2- 4 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol/g).

Matériau	Carboxyl	Lactone	Phénol	Carbonyl	Acidité totale	Alcalinité totale	pH
Biosorbant							
Enveloppe de blé	0,146	0,02	0,842	-	1,008	0	6,1
Enveloppe de riz	0,166	0,076	1,212	-	1,454	0	6
Pulpe de betterave	0,246	0,22	0,109	-	0,575	-	5,5
Coquille de lentille	0,434	0,51	0,586	-	1,071	0	5
Charbon actif							
CA G12	0,08	0,37	0,17	-	0,62	1,06	7,8
CA P13	0,225	0,063	-	0,134	0,422	0,395	7,2

2.8.2.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine qui sont insoluble dans l'eau. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants. Il existe d'autres éléments actifs susceptibles de jouer un rôle favorable à l'adsorption des polluants, tels que les tanins, la chitine/chitosane et les pectines.

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

La biosorption

distinguer, par analyse gravimétrique ces principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine insolubles dans l'eau [48].

a) La cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. Elle est un polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses. Les molécules de cellulose ne sont pas libres mais associées entre elles par des liaisons hydrogène intercaténares pour constituer des "microfibrilles" extrêmement résistantes qui protègent la cellule. La cellulose semble ne pas jouer un grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [49].

b) Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés 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. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. 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.

c) La lignine

La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la Figure 2- 1. Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de quantité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale totale. 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 [50].

La biosorption

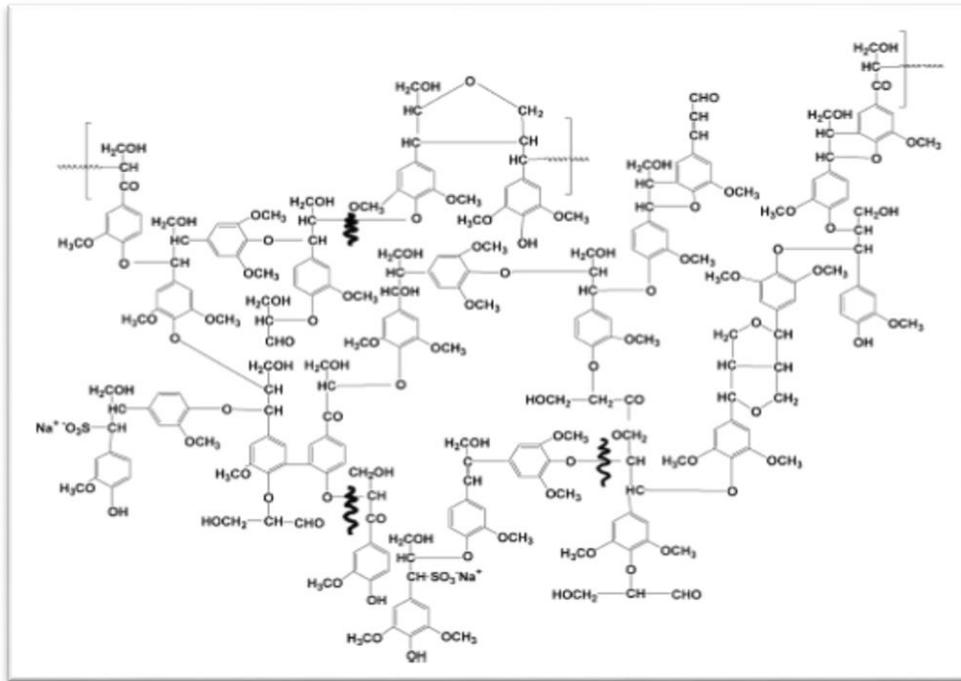


Figure 2- 1 : Structure partielle de la lignine.

La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, par Peternele et al [51] dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0,338 mmol/g respectivement.

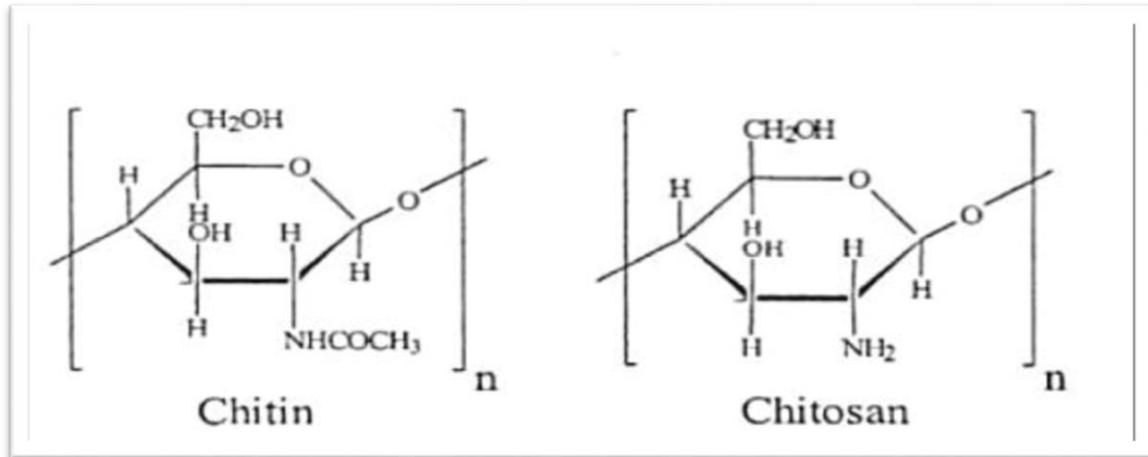
d) Les tanins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau, ces composés produisent après hydrolyse soit de l'acide gallique, soit de l'acide ellagique. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Ils n'ont pas de structure chimique précise, mais comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine [49]. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds [49].

Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

e) La chitine et la chitosane

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la Figure 2- 2, est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [52]. Elle est le principal constituant du squelette des arthropodes, (crustacés, insectes, etc.) et se retrouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons.



La carapace de crabe dont la capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques a été évaluée par An et al.[53], contient environ 26,65% de chitine.

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.

La chitosane est obtenu soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine, soit naturellement par extraction de la carapace des crustacés ou dans les parois cellulaires de certains champignons [49].

Il importe de souligner, à la lumière de la performance du chitosane, que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis des colorants. En effet, comme le montre le Tableau 2- 5, ce matériau 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 [54].

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 [55].

La biosorption

Tableau 2- 5 : Capacité maximale q_m (mg/g) d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants [47].

Biosorbant	Colorant	q_m (mg/g)
Perle de chitosane réticulé	R. blue 2	2498
Perle de chitosane réticulé	R. red 2	2422
Perle de chitosane réticulé	D. red 81	2383
Perle de chitosane réticulé	R. red 189	1936
Perle de chitosane réticulé	R. yellow 86	1911
Perle de chitosane	R. red 189	1189
Perle de chitosane (crabe)	R. red 222	1106
Perle de chitosane (langouste, homard) R. red 222	R. red 222	1037
Chitosane	A. orange 12	973,3
Chitosane	A. orange 10	922,9
Chitosane	R. red 73	728,2
Chitosane	R. red 18	693,2
Chitosane	A. green 25	645,1
Paillette de chitosane(langouste, homard)	R. red 222	398
Paillette de chitosane(crabe)	R. red 222	293

Sa capacité d'adsorption varie avec son affinité pour l'eau, du pourcentage de déacétylation et du nombre de groupements aminés [49].

f) Les pectines

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaînes secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique.

2.9. Propriétés des biosorbants en solution aqueuse

2.9.1. Fraction soluble

La fraction soluble d'un sorbant détermine la quantité de substances relarguée en solution. Elle peut être évaluée par la mesure de la concentration en carbone organique total (COT), au terme du contact entre le biosorbant et une quantité déterminée d'eau déminéralisée avec un ratio liquide/solide donné. La fraction soluble permet l'estimation de la charge polluante du biosorbant en l'absence de prétraitement [56].

2.9.2. Gonflement

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant. La composition chimique du matériau, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu influencent grandement ce paramètre. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption [56].

2.9.3. Capacité de rétention de l'eau CRE

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en gramme d'eau retenu par gramme de biosorbant. Les propriétés d'hydratation d'un biosorbant influencent son potentiel d'adsorption. Plus ses propriétés d'hydratation sont élevées, moins le matériau pourra retenir les polluants. En effet, une forte affinité du sorbant vis-à-vis du solvant constitue un facteur limitant de son application en traitement d'eau [56].

2.10. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbent, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants [46].

2.10.1. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau (q_e) et la concentration de polluants restant en solution (C_e), à partir d'essais effectués à température constante. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature.

2.10.2. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle met en évidence la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Cette dernière fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Pour compléter les informations fournies par les isothermes, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire.

2.11. Modification des biosorbants

2.11.1. Justification de la modification des biosorbants

De par la présence de certaines fonctions chimiques à leurs surfaces, les biosorbants démontrent un potentiel adsorbant naturel vis-à-vis d'un grand nombre de substances organiques et inorganiques. La performance de certains biosorbants est telle qu'ils arrivent à concurrencer les charbons actifs. Cependant, l'utilisation de certains biosorbants revêt des difficultés techniques qu'il convient de souligner. En particulier, les sous-produits du bois (écorce, sciures) en plus de colorer l'eau à traiter, ont une capacité élevée de gonflement et de rétention d'eau qui diminue le pouvoir sorbant de ces matériaux. Les désavantages liés à la capacité de rétention d'eau et le gonflement résident dans le fait que plus le premier est élevé, moins grande est la capacité d'adsorption, tandis que le second nécessite un surdimensionnement de la taille de l'installation de traitement.

Par ailleurs, la présence de certains cations comme K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et le Mg^{2+} au niveau de la surface de la biomasse constitue aussi un facteur de réduction de son potentiel d'adsorption [57]. Car, le nombre de sites disponibles est en partie occupé par ces cations. De plus, le processus d'adsorption pour les biomasses est généralement lent, 42 heures ou plus dans certains cas. Ces matériaux naturels polluent par le relargage de substances telles que le carbone organique et certains cations. En conséquence, les chercheurs ont entrepris le développement de techniques pouvant améliorer la capacité d'adsorption ainsi que la tenue mécanique de ces matériaux. En effet, un prétraitement des biosorbants permet la libération d'un plus grand nombre de sites d'adsorption, en éliminant les éléments indésirables au niveau de la surface utile de ces matériaux [57] [58]. Plusieurs procédés de traitement ont ainsi été mis en oeuvre, parmi lesquels les traitements chimiques, physiques, biologiques ou la transformation des biosorbants en charbon actifs. Chacun de ces procédés modifie différemment les propriétés du matériau par conséquent.

2.11.2. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après

La biosorption

avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides, des bases, des sels, des aldéhydes, des alcools, et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO₂, etc [59].

Composés chimiques généralement utilisés

- ✓ **Acides** : acide sulfurique (H₂SO₄), acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO₃), acide phosphorique (H₃PO₄), le sulfure d'hydrogène (H₂S), etc.
- ✓ **Bases** : hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH), hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), etc.
- ✓ **Sels** : chlorure de calcium (CaCl₂), chlorure de sodium (NaCl), etc.
- ✓ **Aldéhydes** : formaldéhyde (HCHO ou CH₂O), etc.
- ✓ **Alcools** : éthanol (CH₃CH₂OH), etc.
- ✓ **Gaz** : gaz carbonique CO₂, azote N₂, vapeur d'eau, etc.

2.11.3. Biosorbants modifiés par procédés biologiques

Les propriétés d'adsorption des biosorbants peuvent être modifiées aussi par des procédés biologiques, en vue d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux. La dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. L'un des procédés de modification biologique employé consiste en une dégradation anaérobie du biosorbant durant 60 jours environ. Joseph et *al.* ont réalisé le seul exemple du genre jusqu'ici répertorié dans la littérature. Le matériau concerné est la bagasse de canne à sucre dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb a été multipliée en moyenne par un facteur de trois, au terme du processus de dégradation. Par leur capacité de dégradation naturelle de la matière organique biodégradable, les bactéries ont pu stabiliser le substrat, en réduisant le relargage de COT jusqu'à 92 % [60].

2.11.4. Biosorbants modifiés pour la fabrication de charbon actif

Les biosorbants modifiés en vue de la fabrication de charbons actifs passent par deux grandes étapes de modification qui sont la carbonisation et l'activation :

La carbonisation

La carbonisation consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800 - 1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final [61].

L'activation

L'activation est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C [62]. Cette gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées pouvant atteindre jusqu'à 2500 m².g⁻¹ [63]. Les conditions d'activation, température, durée, agent oxydant, ont une influence sur la structure du produit final. L'activation peut être réalisée soit chimiquement ou physiquement.

- ✓ **L'activation physique** implique la carbonisation du biosorbant, suivie de l'activation du matériau obtenue par l'ajout des agents activateurs tels que CO₂, vapeur d'eau, etc. Dans cette l'activation, l'élimination d'une grande quantité de masse de carbone est nécessaire pour obtenir une structure poreuse bien développée
- ✓ **L'activation chimique** implique la carbonisation du biosorbant suivie d'une nouvelle structuration des pores par une modification chimique. Dans le processus de cette activation, les agents chimiques utilisés, font la pyrolyse du biosorbant en inhibant l'élimination du carbone, ce qui augmente la capacité d'adsorption du matériau.

L'activation chimique présente beaucoup plus d'avantages que l'activation physique, à savoir plus de rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon. Il aide aussi au développement des fonctions oxygénées de surface du charbon activé.

À 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 [64].

2.12. Effets des modifications sur la structure et la performance des matériaux

Quelque soit le type de traitement appliqué au matériau, le but est d'augmenter ses capacités d'adsorption ainsi que sa tenue mécanique. D'une manière générale, les modifications apportées aux biosorbants affectent :

- **Le pH** : est un paramètre qui influence fortement l'efficacité d'adsorption d'un matériau. C'est d'ailleurs le paramètre qui rend plus difficile la comparaison des performances d'adsorption des adsorbants, puisque les valeurs de pH employées varient beaucoup. De plus, pour éviter toute surestimation des capacités d'adsorption des matériaux, il faut prévenir la précipitation des ions métalliques en solution, en fixant le pH à des valeurs inférieures au seuil de précipitation du composé étudié. maximale d'adsorption vis-à-vis des polluants autour d'un pH acide (3.5 à 6) [59].
- **Les capacités d'hydratation du matériau** : le gonflement, la CRE, la fraction soluble diminuent en général au terme des modifications (Tableau 2- 6). Les modifications physiques et chimiques sont les plus utilisées dans le traitement des biosorbants. En

La biosorption

effet, ils permettent de résoudre de nombreux problèmes liés à l'utilisation de ces matériaux. Matheickal *et al.*, ont obtenu, suite au traitement d'une algue marine par le NaOH, une réduction de la fraction soluble du matériau de plus de 80%. Le taux de diminution de la CRE a atteint près de 50 %, les résultats de cette étude sont illustrés dans le tableau ci-dessous [65].

Tableau 2- 6 : Modification des capacités d'hydratation par des procédés chimiques.

Algue marine (<i>D. potatorum</i>)	Gonflement		CRE (%)	Fraction soluble (%)
	Vol.	(ml/g) %		
Natif	21	7,4	88,1	8
Modifiée chimiquement	6,5	1,3	56,6	1,2
Carbonisée	5,3	1,1	52,3	0,8

- **Les propriétés physico-chimique du matériau** se trouvent améliorées: porosité, fonctions de surface, surface spécifique, éléments constitutifs.

2.13. Mécanismes de la biosorption :

Les mécanismes de biosorption sont complexes et mal compris, néanmoins, leur élaboration est nécessaire pour permettre le développement de la technologie. Les facteurs clés qui caractérisent les mécanismes de biosorption sont les suivants :

- Les caractéristiques de la solution de métaux tels que le pH et la présence de cations concurrents.
- L'état de la biomasse, à savoir la vie / non-vie.
- Le type de ligands biologiques disponibles pour séquestrant métallique.

Les micro-organismes possèdent une multitude de groupes fonctionnels qui peuvent adsorber passivement les effluents. Le terme d'adsorption peut être utilisé comme un terme général et comprend plusieurs mécanismes tels que la complexation, chélation, échange d'ion, précipitation [66].

2.13.1. Complexation

La formation du complexe d'ions métalliques avec des molécules organiques de la biomasse implique la présence de centres ligand dans l'espèce organique à savoir la présence d'un atome ou des atomes ayant des électrons de doublet à donner. La complexation peut être électrostatique ou covalente.

On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH⁻, Cl⁻, SO₄⁻, CO₃²⁻); ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution [67].

2.13.2. Chélation :

Des molécules organiques contenant plus d'un groupe fonctionnel avec des paires d'électrons donneurs peuvent simultanément les donner à un atome de polluant. Cela peut aboutir à la formation d'une structure cyclique comportant l'atome du polluant. Ce processus est appelé chélation.

D'une manière générale, étant donné qu'un agent de chélation peut se lier à un ion métallique en plusieurs endroits en même temps, les composés chélatés sont plus stables que les complexes impliquant des ligands monodentates. La stabilité a tendance à augmenter avec le nombre de sites chélateurs qui sont disponibles sur le ligand [66].

2.13.3. Echange ionique :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (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 [68].

Deux types d'échange ionique peuvent être distingués :

- ✓ Echange cationique : Dans la mesure où l'échange d'ions en biopolymères est concerné, les groupes ionisables de liaison cation le plus susceptibles d'être impliqués, sont les suivants : carboxyle, phosphate organique et sulfate.
- ✓ Echange anionique : L'échange d'anions sur biopolymères peut avoir lieu sur une variété de groupements à base organique azoté.

2.13.4. Précipitation

La précipitation des métaux est également impliquée dans le processus de biosorption. Les précipités peuvent se former et rester en contact avec ou à l'intérieur des cellules microbiennes ou peuvent être indépendant de la phase solide de la cellule microbienne.

Dans un milieu naturel, les polluants précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures [67].

Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre la fixation des polluants, sont présentés sur la Figure 2- 3 [69].

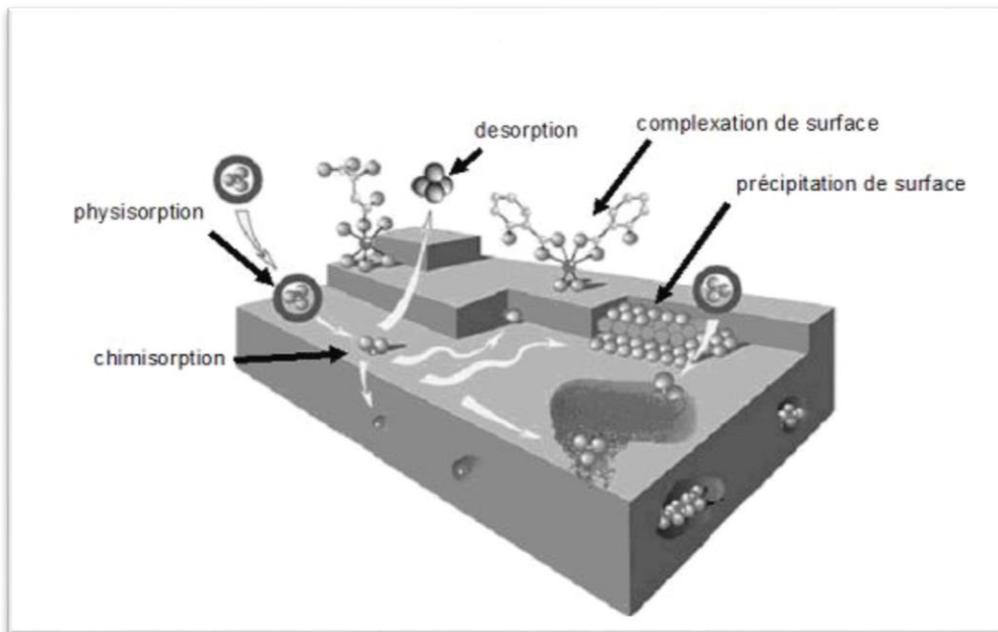


Figure 2- 3 : Différents mécanismes de biosorption.

2.14. Désorption et régénération des biosorbants

Le développement industriel de la technologie de biosorbants pour l'élimination des contaminants dépend de l'efficacité de la biomasse régénérée après élution de polluant. Une pratique de désorption efficace met à profit un choix approprié de l'éluant (Solvant utilisé pour la séparation de substances adsorbées sur un support), qui dépend du type de biosorbants et du mécanisme de biosorption. A cet égard, un éluant doit être non destructif pour le biomatériau, efficace, pas cher et écologique.

Plusieurs scientifiques ont effectué des travaux sur la sélection des meilleurs éluants pour le processus de biosorption. Parmi eux on cite :

Horsfall et al [70]. ont examiné les effets de réactifs chimiques acides, basiques et neutres sur la récupération de Pb et Cd à partir des biosorbants par élution de la biomasse dans cinq cycles successifs en utilisant différentes forces d'agents de désorption. Environ 94% Pb et 74% Cd ont été récupérés avec HCl 0,01M. Ainsi, la récupération d'une solution diluée de HCl était la meilleure option parmi tous les réactifs testés.

Akhtar et al. [70], ont utilisé différents agents désorbants tels que l'eau distillée, l'acide chlorhydrique (HCl) et la soude (NaOH). L'HCl a permis une élution maximale de l'uranium.

Pour la réutilisation de la biomasse végétale, Sekhar et al. [71], ont appliqué à la biomasse utilisée, une désorption avec l' HNO_3 , la capacité de biosorption reste constante après trois cycles.

Chapitre 3

LA BIOSORPTION DES DIFFERENTS COLORANTS SUR DIFFERENTS TYPES DE BIOMASSES

3.1. Introduction

Plusieurs types d'industries utilisent les colorants synthétiques pour teindre leurs produits. Pour cela un grand intérêt a été récemment dirigé vers la biosorption des colorants qui est l'une des technologies les plus prometteuses impliquées dans l'élimination de ces derniers à partir de solutions aqueuses en utilisant différents biomatériaux comme adsorbants.

Dans ce chapitre, nous allons rapporter quelques travaux qui ont été effectués dans le domaine de la biosorption des colorants sur différents types de biomasse, notamment, des cellules bactériennes et des déchets agroindustriels. L'objectif est de rapporter les efforts fournis dans ce domaine avec les différents paramètres et d'évaluer le potentiel de ces biosorbants.

Afin d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de biosorbants comme substituts ou compléments aux charbons actifs commerciaux, il est nécessaire de comparer l'efficacité des deux types de matériau par rapport à leur rendement relatif au traitement des eaux. En effet, de nombreux matériaux d'origine biologique et des charbons actifs commerciaux ont été l'objet d'études en vue d'évaluer leur capacité à épurer des effluents aqueux chargés en ions métalliques et en colorants.

Les Tableaux 3- 1, 3- 2 et 3- 3 présentent un résumé de données disponibles dans la littérature sur la performance des cellules bactériennes, des déchets agroindustriels et des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs organiques concernant l'élimination des colorants.

Les principaux paramètres de comparaison retenus sont q_m et t_{eq} , qui désignent respectivement la capacité maximale d'adsorption prédite au moyen du modèle de Langmuir et le temps d'équilibre, qui prend en compte la vitesse de fixation. Parallèlement, d'autres paramètres permettant de cerner le contexte général de réalisation des essais (le pH, la température, la masse de matériau et la concentration initiale du soluté C_0) ont été également mentionnés.

Il ressort de la comparaison des capacités d'adsorption que les biosorbants peuvent être substitués ou combinés aux charbons actifs dans le cadre du traitement des effluents colorés. Crini est parvenu à un constat similaire, après avoir passé en revue plus de 200 publications [1].

La biosorption des différents colorants sur différents types de biomasses

3.2. Les données disponibles dans la littérature sur la performance des cellules bactériennes et des déchets agroindustriels des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs organiques concernant l'élimination des colorants

Tableau 3- 4 : Adsorption des colorants sur les cellules bactériennes [2].

Colorant	Organisme	pH	C ₀ (mg/L)	Sorbant (g/L)	T (°C)	teq (min)	q _m (mg/g)
R. Black5	<i>C. glutamicum</i>	1	500-2000	2,5	35	720	419
R. Red 4	<i>C. glutamicum</i>	1	-	10	20±2	1440	104,6
R. Orange16	<i>C. glutamicum</i>	1	-	10	20±2	1440	186,6
R. Yellow 2	<i>C. glutamicum</i>	1	-	10	25±2	1440	178,5
M. Blue	<i>Streptomyces rimosus</i>	-	-	4,5	20	-	34,3
R. Blue 5	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	124,8
R. Yellow 2	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	124,8
R. Blue 5	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	89,4
R. Yellow 2	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	52,4
R. Yellow 2	<i>Pseudomonas luteola</i>	3	200	-	28	60	102,6
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500	2,5	25	180	352
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500	50	25	540	382
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500	25	25	300	291
R. Red 22	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	116,5
R. Violet 2	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	114,5
R. Red 22	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	76,6
R. Red 22	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	65,5
R. Blue 5	<i>Pseudomonas luteola</i>	3	200	-	28	60	102,5
M. Blue	Levure	4	-	-	22	180	52,6
B. Red 29	Boue activée	-	500	-	20	360	113,2
B. Yellow24	Boue activée	-	500	-	20	360	105,6
B. Blue 54	Boue activée	-	500	-	20	360	86,6
B. Red 18	Boue activée	-	500	-	20	360	133,9
B. Violet 3	Boue activée	-	500	-	20	360	113,6
B. Blue 4	Boue activée	-	500	-	20	360	157,5

La biosorption des différents colorants sur différents types de biomasses

Tableau 3- 5 : Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels [3].

Colorant	Organisme	pH	C ₀ (mg/L)	Sorbant (g/L)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg/g)
A. Blue 25	Coquille de noisette	-	50-500	-	-	60-180	60,2
A. Blue 25	Bagasse brute	-	10-1000	-	-	7200	17,5
A. Orange 52	Peau de banane	-	10-120	-	-	1440	21
A. Orange 52	Peau d'orange	-	10-120	-	-	1440	20,5
A. Red 114	Moelle de bagasse	-	10-1000	-	-	7200	20
A. Red 114	Moelle de bagasse	-	200	-	-	7200	22,3
B. Blue 3	Régime de datte	-	50-600	-	-	10080	92
B. Blue 69	Sciure de bois	-	-	-	-	480	71,9
B. Blue 9	Sciure de Neem	7,2	12	-	-	30	3,62
B. Red 13	Tronc de fougère	5	-	-	-	1440	408
B. Red 2	Enveloppe de riz	-	10-1000	-	-	360	838
B. Red 22	Vignesauvage(Kudzu)	-	50-1000	-	-	1260	210
B. Yellow 21	Régime de datte	-	50-600	-	-	420	327
B. Yellow 21	Vignesauvage(Kudzu)	-	50-1000	-	-	1260	160
D. Red 80	Peau d'orange	2	-	-	-	15	10,72
D. Red 80	Coquille d'amande	6	50-150	-	-	-	22,42
D. Red 80	Coque de soja	2	50-150	-	-	1440	178,57
B. Blue 9	Enveloppe de riz	-	-	-	-	-	312
Remazol BB	Ecorce d'eucalyptus	-	-	-	-	-	90
B. Green 4	Sciure de bois	-	-	-	-	-	74,5
A. Blue 25	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	14,4
B. Red 22	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	75
B. Blue 69	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	168
B. Blue 69	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	152
M. Blue	Ecorces d'orange	-	-	-	-	-	18,21
Congo Red	Ecorces d'orange	-	-	-	-	-	22,44
M. Blue	Noix de coco	-	-	-	-	-	99
Télon Blue	Résidu de Mais	-	-	-	-	-	47,7
M. Blue	Noyaux d'olive	-	-	-	-	-	30
M. Blue	Noyaux de nèfle	-	-	-	-	-	25
Vat Red	Boues d'épuration	-	-	-	-	-	73,1
Indigo carmine	Boues d'épuration	-	-	-	-	-	16,1
Remazol Black B	déchets de coton	-	-	-	-	-	240
M. Blue	déchets de coton	-	-	-	-	-	35,7
Reactive Blue MR	déchets de coton	-	-	-	-	-	12,9
D. Brown 2	Sciures d'hêtre	-	-	-	-	-	416,7
B. Blue 86	Sciures d'hêtre	-	-	-	-	-	136,9

La biosorption des différents colorants sur différents types de biomasses

Tableau 3- 6 : Capacité d'adsorption des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs organiques [4].

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	

3.3. Biosorption - une nouvelle initiative de technologie : du laboratoire aux industries

La recherche actuelle sur les biomatériaux a fourni des informations sur les capacités de rétention des polluants tel que les métaux et colorants par biosorbants, La sélectivité du biomatériau vers un cation d'un métal spécifique, la facilité de récupération du métal, la rentabilité du procédé par rapport aux méthodes classiques employées, encourage leur utilisation à l'échelle industrielle.

Les facteurs clés correspondant à la faisabilité de l'application de la biosorption à l'échelle industrielle/commerciale sont [5] :

- La capacité de fixation.
- Le rendement de récupération.
- La sélectivité du biosorbant.
- Le coût d'acquisition de la biomasse.
- Le coût de l'immobilisation.
- Le coût de la régénération.

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Les colorants de synthèse sont de plus en plus utilisés dans les industries en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. La diversité structurale des colorants synthétiques est due à la fois à la diversité des groupements chromophoriques qui les composent et à la diversité des technologies d'application. Le secteur des colorants constitue une véritable industrie qui est impliquée dans un grand éventail de domaines : industrie textile, imprimerie, industrie pharmaceutique, cosmétique et agro-alimentaire. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur important de la chimie.

Les colorants ont attirés l'attention de plusieurs environmentalistes comme étant des polluants qui ont un impact environnemental assez remarquable, la biosorption s'embles claire d'être une méthode alternative des méthodes conventionnelles qui présentent l'inconvénient d'être coûteuse et peu performante, en utilisant des biosorbants qui sont des matériaux qui par leurs caractéristiques physico-chimiques possèdent une capacité de rétention des polluants. Des chercheurs ont utilisés de nouvelles techniques afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques de ces matériaux et leurs comportements vis-à-vis des colorants.

Les micro-organismes comme les algues, les champignons, les bactéries, et les déchets agricoles et industriels ont été utilisés dans plusieurs travaux comme des biosorbants potentiels pour l'élimination des colorants dans les eaux industrielles polluées. A cet effet le choix du biosorbants est primordial car il conditionne l'efficacité et la rentabilité du procédé. Bien que les méthodes chimiques de prétraitement améliorent considérablement la capacité biosorptive et la spécificité de la biomasse, ils ne sont pas rentables à grande échelle.

La biosorption des colorants dépend de plusieurs paramètres, à savoir, les conditions opératoires utilisées comme le pH, la température, les concentrations initiales des colorants en solution, la nature de la biomasse, l'affinité entre soluté et biosorbant et le prétraitement de la biomasse...etc.

À ce jour, il n'y a pas d'études systématiques ou comparatives tenant compte des propriétés physico-chimiques des différents types de colorants polluants. Une étude plus détaillée apparaît nécessaire pour montrer comment la structure chimique d'un colorant affecte non seulement sa capacité d'adsorption, mais aussi la compréhension des phénomènes d'adsorption impliqués pour ces colorants. Ainsi, une enquête plus approfondie devrait être axée sur l'étude de l'influence de la structure chimique des colorants sur leur capacité de biosorption.

Les processus de la biosorption sont encore au stade d'études en laboratoire, en dépit de progrès incontestables. Ainsi, un grand effort doit être fait dans ce domaine pour démontrer les possibilités d'applications à l'échelle industrielle.

Une étude plus approfondie est donc nécessaire pour diminuer le coût global de prétraitement ou pour développer de nouvelles méthodes qui seront à la fois peu onéreuse et efficace.

Bibliographie chapitre 1

- [1] A. Welham., The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 140-143. 2000.
- [2] H. Ben Mansour, R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, K. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. Environ. Toxicol. Chem., 28, 489-495. 2009a.
- [3] « Colour Index », The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [4] L.NAIDJA. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Université MENTOURI de Constantine 2010.
- [5] U. Pagga , D. Brown united states geological survey (USGS). Toxicity substances hydrology program. Chemosphere 15(4) (1986) 479-491. 2006.
- [6] H. Djelal ,M. Rigail ,L. Boyer . Les effluents industriels et leur traitement, Management & Avenir : 275-288. 2008.
- [7] L. Zhenwang, L. Zhenluc, L. jranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnescences mechanisme. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october .2012.
- [8] J. Belegald. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques; 5. 2012.
- [9] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y. 1991.
- [10] N. OUBAGHA. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des materiaux naturels et synthétique. Université Mouloud MAMMERI Tizi Ouzou. 2011.
- [11] G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile. 1982.
- [12] J. Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. 1984.
- [13] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140, 87-92. 2001.
- [14] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique. 1999.
- [15] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 ;109–142. 1991
- [16] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) 125–130. 2001.
- [17] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. 1970.

- [18] S. KHENCHELAOUI. Élimination des colorants Par procédé d'oxydation avancé UV/H₂O₂. Ecole Nationale Polytechnique. 2012.
- [19] J.C. Greene, G.L. Baughman. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28, 23-30. 1996.
- [20] L.W. Little, M.A. Chillingworth. In *Reports on selected dyes and their effect*, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, New York. 1974.
- [21] A.E. Clarke, R. Anliker. *Organic dyes and pigments*, in *The handbook of environmental chemistry*, Hutzinger, Editor. Springer-Verlag: Berlin. 1980.
- [22] T.R. Wallace. *Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds*. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique. 2001.
- [23] A. OUDJER, H. KESRI. *Epuration et traitement des eaux industrielles polluées : Du biopolymère pour adsorber les colorants textiles*, Ecole Nationale Polytechnique. 2013.
- [24] K. Specht, T. Platzek. *Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects*, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 91, 352-359. 1995.
- [25] M.A. Brown, S.C. DeVito. *Predicting azo dye toxicity*, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 23, 249-324. 1993.
- [26] K.T. Chung, G.E. Fluk, A.E. Andrews. *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*, *Appl. Environ. Microbio.* 42, 641-648. 1981.
- [27] R.A. Cartwright. *Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds*, *Environ. Health Persp.* 4913- 4919. 1983.
- [28] K.T. Chung, C.E. Cerniglia. *Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships*, *Mutat. Res.* 277, 201-220. 1992.
- [29] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker. *A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids*, *Food Chem. Toxicol.* 30, 635-660. 1992.
- [30] M.M. Higarashi, W.F. Jardim, *Catal. Today* 76, 201-207. 2010.
- [31] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156, 273-282. 2008.
- [32] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2008.
- [33] G. Dupont. *La Teinture*. Editions de l'industrie textile, Paris, 2006.
- [34] N. Rosenberg. *Allergie respiratoire professionnelle aux matières colorantes*. DMT, fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle, INRS, 2e trimestre, 2011.

- [35] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, J.Photochem. Photobiol. A: Chem. 141, 47-56,2008.
- [36] H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, Adsorp.Sci. Technol. 12, 139-149,2007.
- [37] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, J.Photochem. Photobiol. A: Chem. 168,23-30,2008.
- [38] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J.Photochem. Photobiol. A: Chem. 141,47-56,2008.
- [39] A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, Appl. Catal. B: Environ. 30, 359-373,2001.
- [40] Le Journal Officiel de la République Algérienne n° 26, 23 avril 2006.
- [41] J.R. Easton. The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21. 1995.
- [42] G. Lesage. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 246 pages. 2009.
- [43] F.O. Tatianna. Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 214 pages. 2011.
- [44] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res. 21, 375-377. 1987.
- [43] F. Harelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat Université Cadi Ayyad (Maroc) et Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 162 pages. 2008.
- [44] S. Papic, N. Koprivanac, A.L.C. Bozic. Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116, 352-358. 2000.
- [45] N. Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-TiziOuzou, Algérie, 116 pages. 2011.
- [46] R. Tafer. Photodegradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque). Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 114 pages. 2007.

Bibliographie chapitre 2

- [1] M. Bounaas, Adsorption de colorant de l'industrie textile sur les écorces d'orange, Ecole Nationale Polytechnique. 2015.
- [2] 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.
- [3] N. Kuyucak, Feasibility of biosorbents application. Ed. Volesky B- Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 371-378., 1990.
- [4] C.H. COSTA, B.Z. DOS SANTOS, A.P.G. YAMAMURA, M. YAMAURA. Adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine. International Nuclear Atlantic Conference - INAC, Rio de Janeiro, R.J., Brazil, September 27 to October 2, 2009.
- [5] A. ZUMRIYE, F. GONEN, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, vol. 39, p. 599-613, 2004.
- [6] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso., Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbant: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162, 616-645, 2009.
- [7] A. Zumrye. Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review, *Process Biochemistry*, vol 40, p.997-1026, 2005.
- [8] Y. Andrès, A. C. Texier, and P. Le Cloirec Rare earth elements removal by microbial biosorption: a review. *Environ. Technol.* 24: 1367-1375. 2003.
- [9] S. Tadjine, Adsorption sur des supports biologiques : Biosorption, Ecole Nationale Polytechnique. 2015.
- [10] C S. Freire-Nordi. C S, VIEIRA A A H, NASCIMENTO, "the metal binding capacity of *Anabaena spiroides* extracellular polysaccharide: An EPR study", *Process Biochem*, 40 2215-2224, 2005.
- [11] J. Olguin Eugenia, G. Sanchez, E. Hernandez. *Environmental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses*. Taylor and Francis. 2000.
- [12] T. Aksu, T. Kustal. A bioseparation process for removing lead (II) ions from waste water using *Chlorella vulgaris*. *J Chem Technol Biotechnol*, 52 109-118, 1991.
- [13] R.P. De Carvalho, K.H. Chong, B. Volesky. Evaluation of the Cd and Zn biosorption in two-metal systems using an algal biosorbant. *Biotechnol prog*, 1995.
- [14] M.W. Antunes, A.S. Luna, C.A. Heneriques, C.S. Costa. An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. *Electronic J Biotechnol*, 6 2003.

- [15] E.S. Cossich, C.R.G. Taveres, T.M.K. Ravagnani. Biosorption of chromonium (III) by *Sargassum* sp. Biomass, Electronic J Biotechnol, 2004.
- [16] K. Vijayaraghavan, M.H. Han, S.B. Choi, Y-S. Yun. Biosorption of Reactive black 5 by *Coryne bacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere*. vol. 68, pp. 1838-1845. 2007a.
- [17] F. Pagnanelli, M. Trifoni, F. Beolchini, A. Esposito, L. toro, F. Veglio. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry*. 2001
- [18] Brierley, Goyak, Amt-Biocalm. A new wastewater treatment and metal recovery technology, in *Fundamental and applied biohydron metallurgy*, edited by R W Lawrence, R M R Branion & H G Ebner (Elsevier, Amsterdam). 1986.
- [19] R. Goudron, S.Bhende, E. Rus, S.S. Sofer, Comparison of cadmium biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria from activated sludge. *biotechnol Lett*, 1990.
- [20] H. Abu Hassan, SRS Abdullah, NT. Korfli, SK. Kamarudin. Isotherm equilibria of Mn²⁺ biosorption in drinking water treatment by locally isolated *Bacillus* species and sewage activated sludge. *J Environ Manage*, 2012.
- [21] S. Ilhan, M N Noubakhsh, S. Kilicarlan, H. Ozdag. Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste water by *Staphylococcus saprophyticus* Turk. *Electronic J Biotechnol Lett*, 1990.
- [22] G. Ozdermir, N. Ceyhan, T. Ozturk, F. Akirmark, T. Cosar. Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoea* sp. *TEM 18, Chem Eng J*, 2004.
- [23] Remacle. The cell wall and metal binding, in biosorption of heavy metals”, *Volesky (CRC Press Boca Raton, Florida)* 1990.
- [24] T. Horikoshi, A. Nakajima, T. Sakaguchi. Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems : Accumulation of uranium by microorganisms, *Eur J Appl Microbiol Biotechnol*, 12 - 90-96, 1981.
- [25] A. Mahdavi Talarposhti, T. Donnelly, G.K. Anderson. Colour removal from a simulated dye wastewater using two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, vol. 35, pp. 425-432. 2001.
- [26] S. Ilhan, A. Cabuk, C. Filik, F. Caliskan. Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass. *Trakya Univ J Sci*, 5 11-17, 2004.
- [27] C.P. Huang, D. Westman, K. Quirk, P. Huang. The removal of cadmium (II) from dilute solutions by fungal biomass. *Water Sci Technol*, 20 369-376, 1988.
- [28] S. Rani, A. Kirroli, N.R. Bishnoi. Optimization of Ni (II) removal conditions from aqueous solutions by *Aspergillus fischeri*. *Ann Agri Bio Res*, 2013.

- [29] S. Srivastava, I.S. Thakur. Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. For the removal of chromonium from tannery effluent. *Bioresour Technol*, 97 1167-1173. 2006.
- [30] D. Nilanjana, R. VimalaI, P. Karthika. Biosorption of heavy metals- An overview. School of Biotechnology, Chemical and Biochemical Engineering, *Indian Journal of Biotechnology*, vol 7, app 159-169. April 2008.
- [31] I. Bakkaloglu, T.J. Butter, L.M. Evison, F.S. Holland, J.C. Hancock. Screening of various types of biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption. *Water Sci Technol*, 38 269-277. 1998.
- [32] K.C. Sekhar, C.T. Kamala, N.S. Chary, Y. Anjaneyulu. Removal of heavy metals using a plant biomass with refrence to environmental control, *International Journal of Mineral Processing*, 68,37-45. 2003.
- [32] M.M. Nasser, M.F. Hamoda, G.H. Radwan. Utilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, *Adsorp. Sci. Technol*, Vol 13, p1-6. 1996.
- [33] A.P. Vieira, S.A.A. Santana, C.W.B. Bezerra, H.A.S. Silva, J.A.P. Chaves, J.C.P. Melo, E.C. Silva, C. Airoidi. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, *Orbignya speciosa*. *Chem. Engg. J.* Vol 173, p334-340. 2011.
- [34] N.F. Cardoso, R.B. Pinto, E.C. Lima, T. Calvete, C.V. Amavisca, B. Royer, M.L. Cunha, T.H.M. Fernandes, I.S. Pinto. Removal of remazol black B textile dye, from aqueous solution by adsorption. *Desalination* Vol 269, p92-103. 2011.
- [35] S.S. Nawar, H.S. Doma. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural byproducts. *Sci. Total Environ.* Vol79, p271-279. 1989.
- [36] VS. Munagapati, V. Yarramuthi, S.K. Nadavala, S.R. Alla, K. Abburi. Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem Eng J.* 2010.
- [37] A.E. Martins, M.S. Pereira, A.O. Jorgetto, M.A. Martines. The reactive surface of Castor leaf powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. *Appl Surf Sci*, 2013.
- [38] ENDS, Government gets conflicting advice on options to reduce waste tyre mountains. *ENDS Rep.* Vol186, p9, 1990.
- [39] A. Lucchesi, G. Maschio. Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres. *Conserv. Recyc.* Vol6, p85-90. 1983.
- [40] F.A. Banat, S. Al-AshehL. Biosorption of phenol by chicken feathers. *Environ. Eng. Policy* 2, p85-90. 2000.

- [41] S.K. Srivastava, R. Tyagi, N. Pant. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Res.* Vol23, p1161-1165. 1989.
- [42] G. Akay, B. Keskinler, A. Cakici, U. Danis. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. *Water Res.* Vol 32, p717-726. 1998.
- [43] E. Lopez, B. Soto, M. Arias, A. Nunez, D. Rubinosand, M.T. Barral. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* Vol32, p1314-1322. 1998.
- [44] O. Joseph. Thèse de Doctorat : Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Lyon. 2009.
- [45] N. Ahalya, T.V. Ramachandre, R.D. Kanamadi. Biosorption of heavy metals", *Res. J. Chem. Environ.* 7, 71-79. 2003.
- [46] A. Zumrye. Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review. *Process Biochemistry*, vol 40, p.997-1026. 2005.
- [47] F. Pagnanelli, L. Toro, F. Veglio. Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study, *Waste Management*, 22:901–907. 2002.
- [48] P. V. Soest, *Nutritional ecology of the ruminant*. 2.
- [49] S.E. Bailey, T.J. Olin, M.R. Bricka, D.D. Adrian. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. vol. 33, pp. 2469-2479. 1999.
- [50] D. Mohan, JR.C.U. Pittman, 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*, vol. 297, pp. 489-504. 2006.
- [51] W.S. Peternele, A.A. Winkler-Hechenleitner, E.A. Gomez Ponedá. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, vol. 68, pp. 95-100. 1999.
- [52] M.S. Chiou, P.Y. Ho, H.Y. Li. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, vol. 60, pp. 69-84. 2004.
- [53] H.K. An., B.Y. Park, D.S. Kim. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, , vol. 35, pp. 3551-3556. 2001.
- [54] G. Crini, P.M.Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. 2007.
- [55] G. CRINI. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 1061-1085. 2006.
- [56] N. Ahalya, T.V. Ramachandre, R.D. Kanamadi. Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ.* 7, 71-79, 2003.

- [57] A.H. Hawari, C.N. Mulligan. Biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) by anaerobic granular biomass. *Biores. Technol.* 97, pp. 692-700. 2006.
- [58] G. Yan, T. Viraraghavan. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*. *Water SA*, , 26, pp. 119-123. 2000.
- [59] M. Osnick JOSEPH. Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement (LAQUE). 2007.
- [60] O. Joseph. M. Pignon. H. Emmanuel E. Gourdon R. Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 96, 8 p. ISBN 2-910239-70-5. 2007.
- [61] H. Pignon-Metivier, *Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active couplage ultrafiltration - Adsorption*, Nantes, Université de Nantes, 244p. 2001.
- [62] S.L. di Vittorio, M.S. Dresselhaus, M. Endo, J-P. Issi, L. Piraux, V. Bayot. The transport properties of activated carbon fibers. *J. Mater. Res.* 64, pp. 778-783. 1991.
- [63] S.K. Ryu. Porosity of activated carbon fiber. *High Temperatures-High Pressures*, 1990, 22, pp. 345-354.
- [64] 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.
- [65] J.T. Matheickal, Q. Yu, Woodburn. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Wat. Res.* 33, pp. 335- 342. 1999.
- [66] Z. REDDAD. Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (9), pp 2067–2073, 2002.
- [67] S. GUENDOOUZ. “Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau”, Université BADJI MOKHTAR Annaba 2014.
- [68] T.J. Beveridge, R.G.E. Murray, *J. Bacteriol.* 141, 876-883, 1980.
- [69] L. Švecová. Etude des propriétés adsorbantes de biomasses fongiques Application au traitement d'effluents métallifères, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale National-Saint-Etienne, France, 2007
- [70] K. Akhtar, M.W. Akhtar, A.M. Khalid. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma reesei*, *Water Research*, 41, 1366-1378. (2007a).
- [71] K.C. Sekhar, C.T. Kamala, N.N. Chary, Y. Anjaneyulu, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, *International Journal of Mineral Processing*, 68, 37-45, 2003.

Bibliographie chapitre 3

- [1] G. CRINI. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* ; vol. 97, pp. 1061-1085. 2006.
- [2] S. Tadjine. Adsorption sur des supports biologiques : Biosorption. Ecole Nationale Polytechnique 2015.
- [3] O. JOSEPH; Thèse de Doctorat: Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués; Lyon, 2009.
- [4] 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.
- [5] K. VIJAYARAGHAVAN, Y-S. YUN. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, vol. 26, pp. 266-291. 2008.