



Mémoire de Master

Présenté par :

- HAMMAR Amel
- MAIBECHE Thiziri

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Adsorption de colorants et de métaux lourds par
des bioadsorbants : Etude bibliographique.

Soutenu le : 19/10 /2020

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme BENKHODJA Zahra	Chimie	Présidente
Mme BARKA Fatiha	Chimie	Examinatrice
Mme BOUAOUINA Kenza	Chimie	Invitée
Mr BEZZI A.Nacer	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

Nous remercions Dieu tout puissant qui nous a donné le pouvoir, le courage et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur monsieur A/Nacer BEZZI pour l'aide qu'il nous a offert ainsi que les conseils et les orientations valeureux, pour le temps précieux qu'il nous a consacré, pour son encouragement durant la réalisation de notre travail.

Nous tenons à remercier madame BOUAOUINA.K pour son aide ainsi que ses conseils apportés pendant l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons également à remercier vivement les membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la Réalisation de ce travail.



Dédicaces

A mes chers parents.

A mes chères sœurs et mon cher frère Siham, Many, Sissa, Mono et Nabil.

A ma nièce et mes neveux : Lyna, Amir et Assales.

A mon cher Massyl

*Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'a
poussé vers le succès.*

A mes chères amies Ourdia, Thiziri, Chafiaaet Nina.

Amel



Dédicaces

A mes très chers parents.

A mon adorable sœur Syla.

A mes chers frères El hocine et Ahmed.

A mon cher Belkacem.

A mes chères amies Amel, Didah, Kahina, Ourdia.

*A toute ma famille qui m'a
poussé vers le succès.*

Thiziri

Liste des figures

Figure I.1 : Différentes formes de pollution nuisibles pour l'environnement.....	4
Figure I.2 : Pollution de l'eau par des rejets colorés non traiter.....	13
Figure II.1 : Mécanisme de phénomène d'adsorption.....	22
Figure II.2 : Adsorption physique.....	23
Figure II.3 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat au sein d'un grain.....	25
Figure II.4 : Isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC.....	26
Figure II.5 : Isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	28
Figure II.6 : Montage de la cellule batch.....	31
Figure II.7 : Dispositif expérimental du système d'agitation multiposte utilisé pour l'adsorption batch.....	31
Figure III.1 : Coupe d'un matériau poreux montrant les différents types de pores.....	42
Figure III.2 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant...	44
Figure III.3 : Appareillage MEB utilisé pour les observations microscopiques des échantillons	45
Figure III.4 : Appareillage FTIR utilisé pour les observations microscopiques des échantillons.....	46
Figure III.5 : Charbons actifs.....	48
Figure III.6 : Morphologie superficielle de la sciure de bois.....	50
Figure III.7 : Cône ouvert avec des grains.....	51
Figure III.8 : Cendres volantes en poudre.....	54
Figure III.9 : Différents types d'algues.....	56
Figure III.10 : Structure des argiles.....	57
Figure III.11 : Gousses de la caroube.....	59
Figure III.12 : Glands de chêne.....	60

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	11
Tableau I.2 : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	12
Tableau I.3 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	15
Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	24
Tableau II.2 : Avantages et les inconvénients d'un système batch.....	32
Tableau II.3 : Bibliographie sur l'adsorption des colorants et métaux lourds sur des adsorbants naturels.....	36
Tableau III.1 : Exemple de répartition des pores d'un adsorbant.....	43
Tableau III.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants.....	47
Tableau III.3 : Déchets utilisés pour produire des adsorbants à faible coût.....	49
Tableau III.4 : Pelures de fruits et de légumes et leurs applications comme adsorbant.....	53
Tableau III.5 : Composition chimique des mélasses de betterave et de canne à sucre.....	55
Tableau III.6 : Principales applications des zéolithes dans l'échange cationique.....	58

Liste Des Abréviations

AB : Bleu alcién.

AC : Charbon actif.

AV : Avocat.

B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller

BB : Bleu brillant.

BM : Bleu de méthylène.

BR : Basic red.

DBO : Demande biochimique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DF : Fruit du dragon.

HAP : Hydrocarbure aromatique polycyclique.

HM : Melon hami.

NR : Rouge neutre.

PCB : Polychlorobiphényle.

RO : Réactive orange.

Glossaire

Autoépuration: L'ensemble des processus d'élimination de la pollution d'un système aquatique.

Autotrophe : Capable d'élaborer sa propre substance à partir des minéraux.

Bioamplification : L'augmentation de concentration d'un polluant au sein d'organismes.

Biomasse : La matière organique utilisée comme une source d'énergie.

Calcination : Opération par laquelle on modifie la structure d'un corps en le soumettant à une haute température.

Cellulose et Hémicelluloses: Sont deux types de polymères naturels qui se trouvent principalement dans les parois cellulaires des plantes.

Chaux : Oxyde de calcium CaO.

Édulcorant : Additif alimentaire qui offre un goût sucré.

L'acide aconitique : $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(COOH)=CH-COOH}$.

L'acide itaconique : $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$.

La dextrane : Polymère dérivé du glucose.

Le glutamate : Sel sodique de l'acide glutamique.

L'eutrophisation : Un déséquilibre du milieu provoqué par l'augmentation de la concentration d'azote et de phosphore dans le milieu.

Matériaux pouzzolanique : Silicieux ou silico-alumineux.

Mutagènes : Les agents qui augmentent la fréquence des mutations dans des populations de cellules et/ou d'organismes.

Polyélectrolytes : Polymère ionique comportant un grand nombre de sites ioniques.

Précurseur : Un composé participant à une réaction qui produit un ou plusieurs autres composés.

Siccativité : Qui active le séchage.

Tannins : Substance d'origine végétale, rendant les peaux imputrescibles.

Tératogènes : Qui est capable de provoquer des malformations de type monstrueux.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Glossaire

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA POLLUTION DE L'EAU.

I.1. Introduction.....3

I.2. Pollution de l'eau.....3

I.3. La source de la pollution de l'eau.....4

 I.3.1. Source domestique.....4

 I.3.2. Pollution industrielle.....5

 I.3.3. Pollution agricole.....5

 I.3.4. Pollution naturelle.....6

I.4. Effet de la pollution de l'eau.....6

I.5. Types de polluants.....7

 I.5.1. Polluants organiques7

 I.5.2. Polluants inorganiques..... 8

I.6. Les matières colorantes.....8

 I.6.1. Définition.....9

 I.6.2. Origine.....9

 I.6.2.1. Colorants naturels.....9

 I.6.2.1.1. Colorants d'origine végétale.....9

 I.6.2.1.2. Colorants d'origine animale.....10

 I.6.2.1.3. Colorants d'origine minérale.....10

 I.6.2.2. Colorants synthétiques.....10

 I.6.3. Classification.....11

 I.6.3.1. Classification chimique.....11

 I.6.3.2. Classification tinctoriale.....11

I.6.4. Domaines d'utilisation des colorants.....12

I.6.5. L'impact défavorable des colorants sur les êtres vivants et l'environnement.....12

I.7. Métaux lourds (éléments traces métalliques)13

I.7.1. Origine.....	13
I.7.1.1. Source naturelle.....	14
I.7.1.2. Sources anthropiques.....	14
I.7.2. Cas de Cd, Cu et Pb.....	15
I.7.2.1. Le cadmium(Cd).....	15
I.7.2.2. Le cuivre (Cu).....	16
I.7.2.3. Le plomb (Pb).....	16
I.7.3. Toxicité des métaux lourds.....	17
I.7.4. Domaines d’application des métaux lourds.....	18
I.8. Procédés de traitement des eaux usées.....	18
I.8.1. Procédés chimiques.....	18
I.8.2. Les procédés physico–chimiques.....	19
I.8.2.1. Le procédé de coagulation-floculation.....	19
I.8.2.2. Le procédé d’échange d’ions.....	20
I.8.2.3. Le procédé d’adsorption.....	20
I.9. Conclusion.....	21
Chapitre II : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR L’ADSORPTION.	
II.1. Introduction.....	22
II.2. Définition de l’adsorption.....	22
II.3. Types d’adsorption.....	22
II.3.1. Adsorption physique.....	23
II.3.2. Adsorption chimique.....	23
II.4. Mécanisme d’adsorption.....	24
II.4.1. Diffusion externe.....	24
II.4.2. Diffusion interne.....	24
II.4.3. Diffusion de surface.....	24
II.5. Isothermes d’adsorption.....	25
II.5.1. Adsorption gaz-solide.....	25
II.5.1.1. Isotherme de type I.....	26
II.5.1.2. Isotherme de type II.....	26
II.5.1.3. Isotherme de type III.....	27
II.5.1.4. Isotherme de type IV.....	27
II.5.1.5. Isotherme de type V.....	27
II.5.1.6. Isotherme de type VI.....	27

II.5.2. Adsorption liquide-solide.....	27
II.5.2.1. Classe L.....	28
II.5.2.2. Classe S.....	28
II.5.2.3. Classe H.....	28
II.5.2.4. Classe C.....	29
II.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	29
II.6.1. Nature de l'adsorbant.....	29
II.6.1.1. La surface spécifique.....	29
II.6.1.2. La porosité.....	30
II.6.1.3. La polarité.....	30
II.6.1.4. La masse de l'adsorbant.....	30
II.6.2. La nature de l'adsorbat.....	30
II.6.3. La température.....	30
II.6.4. Autres facteurs lié aux conditions opératoires.....	30
II.7. Adsorption en mode batch.....	31
II.8. Etude thermodynamique.....	32
II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	34
II.9.1. Modèle de Langmuir.....	34
II.9.2. Modèle de Freundlich.....	35
II.10. Revue bibliographique sur l'adsorption des polluants organiques et inorganiques	35
II.11. Conclusion.....	40
Chapitre III : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ADSORBANTS ET LES TRAITEMENTS D'ACTIVATION.	
III.1. Introduction.....	41
III.2. Définition de l'adsorbant.....	41
III.3. Propriétés des adsorbants.....	42
III.3.1. Porosité.....	42
III.3.2. Surface spécifique.....	43
III.4. Techniques de caractérisation des matériaux adsorbants.....	44
III.4.1. Diffraction des rayons X.....	44
III.4.2. Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	45
III.4.3. Spectrométrie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR).....	46
III.4.4. Méthode de BET (mesure de la surface spécifique).....	46

III.5. Les adsorbants les plus utilisés pour l'élimination les polluants organiques et inorganique.....	47
III.5.1. Les adsorbants classiques.....	47
III.5.2. Adsorbants non conventionnels.....	48
III.5.2.1. Déchets agricoles.....	49
III.5.2.1.1. La sciure de bois.....	50
III.5.2.1.2. Le cône de pin.....	51
III.5.2.1.3. Les noyaux de fruits.....	51
III.5.2.1.4. Les coquilles de fruits.....	52
III.5.2.1.5. Les pelures de fruits et de légumes.....	52
III.5.2.2. Les déchets industriels.....	53
III.5.2.2.1. Les cendres volatiles.....	53
III.5.2.2.2. La mélasse.....	54
III.5.2.3. Les produits de la mer.....	55
III.5.2.4. Matériaux du sol et des minerais.....	56
III.5.2.4.1. Les argiles.....	56
III.5.2.4.2. Les zéolithes.....	57
III.6. Les bioadsorbants étudiés.....	58
III.6.1. Aperçu sur le bioadsorbant 1 : la caroube.....	58
III.6.2. Aperçu sur le bioadsorbant2 : le gland.....	59
III.7. Activation des matériaux.....	60
III.7.1. L'activation chimique.....	61
III.7.2. L'activation physique.....	61
III.8. Conclusion.....	61
CONCLUSION GENERALE.....	62

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Résumé

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution peut être définie comme toute forme de contamination ayant un impact nocif sur les organismes de l'écosystème, en modifiant le taux de croissance et la reproduction d'espèces végétales ou animales, ou en interférant avec les commodités humaines, le confort, la santé ou les valeurs de la propriété [1].

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités humaines engendrent une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Cependant, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXIème siècle. L'homme a synthétisé volontairement toutes sortes de molécules de plus en plus complexes pour répondre à ses besoins importants. Ses activités ont modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité et en cherchant à canaliser son écoulement [2].

La pollution des eaux est aujourd'hui un problème sérieux en termes d'environnement. La volonté de résoudre ce problème général est marquée à la fois par une notion de temps et de type de polluants rejetés (métaux lourds, hydrocarbure, colorant ...) [3].

L'activité humaine est responsable de l'introduction de divers polluants dans l'environnement et plus particulièrement dans le milieu aquatique. Certains polluants peuvent être biodégradables et disparaissent avec le temps alors que d'autres ne le sont pas et peuvent persister, s'accumuler et devenir toxiques.

Dans le cas idéal, les déchets organiques se décomposent par autoépuration biologique jusqu'à minéralisation complète pour finir sous forme de substances inorganiques. D'autres polluants, introduits dans l'environnement par l'industrie, sont pratiquement réfractaires à toute forme de dégradation par voie biologique. Leur teneur augmente dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques[2].

Les colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement comme les rejets des industries textiles. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes/ans. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants [4].

La présence de métaux lourds dans les eaux usées est intéressante en raison de leurs effets toxiques connus sur le milieu récepteur et également sur la performance des procédés de traitement biologique des déchets. Les métaux lourds dans les habitats contaminés peuvent s'accumuler dans les micro-organismes, la faune et la flore aquatique, qui à leur tour peuvent entrer dans la chaîne alimentaire humaine et entraîner des problèmes de santé [5].

Introduction générale

Les méthodes traditionnelles de traitement des eaux telles que l'incinération, la voie chimique classique se heurtent à divers inconvénients en termes de faisabilité, d'efficacité et de coût. En dépit de leur efficacité, les procédés d'épuration physico-chimique ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement.

Par ailleurs, l'élaboration de nouvelles techniques de traitement de l'eau fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, on rencontre l'adsorption qui a une grande utilité dans les industries en particulier pour séparer des composés toxiques, réfractaires et non biodégradables.

L'intérêt mondial croissant a suscité l'attention des industries pour trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Ces derniers, sont utilisés pour la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels. L'utilisation des bioadsorbants tels que les argiles, les noix et les coquilles de fruits, les pelures de fruits et de légumes et les sciures de bois qui sont disponibles et avec un faible coût, a montré ses preuves comme alternatives aux adsorbants traditionnels tels que le charbon actif qui est très coûteux [6].

Le présent travail a pour objet l'étude théorique de l'élimination de colorants et de métaux lourds par la technique d'adsorption en utilisant des bioadsorbants obtenus à partir des déchets.

Ce travail est composé de trois chapitres organisés de la manière suivante:

- Chapitre I : Etude bibliographique sur la pollution de l'eau.
- Chapitre II : Aperçu bibliographique sur l'adsorption.
- Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les adsorbants et les traitements d'activation.

CHAPITRE I

I.1. Introduction

L'eau est une ressource vitale pour tous les êtres vivants. Malheureusement, elle est aujourd'hui devenue rare et précieuse. Elle est menacée par une pollution qui prend des dimensions de plus en plus importantes, liée notamment aux activités humaines, à l'industrialisation, à l'urbanisation et à l'agriculture qui utilise le lisier et les pesticides comme fertilisant.

L'objet de ce chapitre est de définir les différentes sources et effet de la pollution de l'eau, les polluants organiques et inorganiques et les procédés de traitement des eaux usées.

I.2. Pollution de l'eau

La dégradation de notre environnement a des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et sur les êtres vivants. En tant qu'humains, nous sommes à la fois responsables et victimes de cette dégradation. Avec la perte d'habitat, la pollution est l'une des causes principales de la détérioration de notre environnement [7].

Les facteurs de pollution sont extrêmement nombreux, notamment les substances organiques, les substances chimiques, les détergents synthétiques, les hydrocarbures, les déchets radioactifs et même la température. Ces polluants peuvent être déversés dans un lieu précis grâce aux canalisations ou aux égouts. On parle alors de sources de pollution localisées. Lorsque les polluants proviennent des sources non localisées, par exemple l'action naturelle des eaux de ruissellement, les fleuves qui drainent les résidus pétrochimiques des villes et des routes, le trafic ou les dépôts sauvages. Dans ce cas, il est difficile de faire des contrôles car on ne peut en retrouver les auteurs [8,9].

La pollution de l'eau est dans la plupart des cas immédiate. Mais, dans certains cas, les impacts d'activités humaines peuvent apparaître à retardement. Par exemple, un déversement d'hydrocarbures peut mettre plusieurs années à atteindre la nappe phréatique et à la contaminer. Moins visible, la contamination de l'eau souterraine est souvent irrémédiable et peut avoir des impacts considérables sur les populations et leur mode de vie. Une nappe phréatique contaminée peut prendre des milliers d'années avant de retrouver son état normal. En outre, les sédiments des cours d'eau peuvent conserver les traces de pollutions anciennes qui pourront se retrouver dans les eaux après une opération de drainage par exemple [7].

I.3. La source de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau s'aggrave en raison de la surpopulation dans les zones urbaines. Les déchets agricoles, domestiques et industriels sont les principaux polluants des habitats agnatiques (figure I.1). Les eaux usées sont les plus grands polluants d'eau douce lorsqu'elles sont rejetées. Les eaux usées sont la goutte-à-eau de la société et le rejet d'eaux usées non traitées dans une rivière est très énorme et malsain. La flore et la faune des rivières connaissent un changement et une réduction du nombre dus à la mort par suffocation [10].

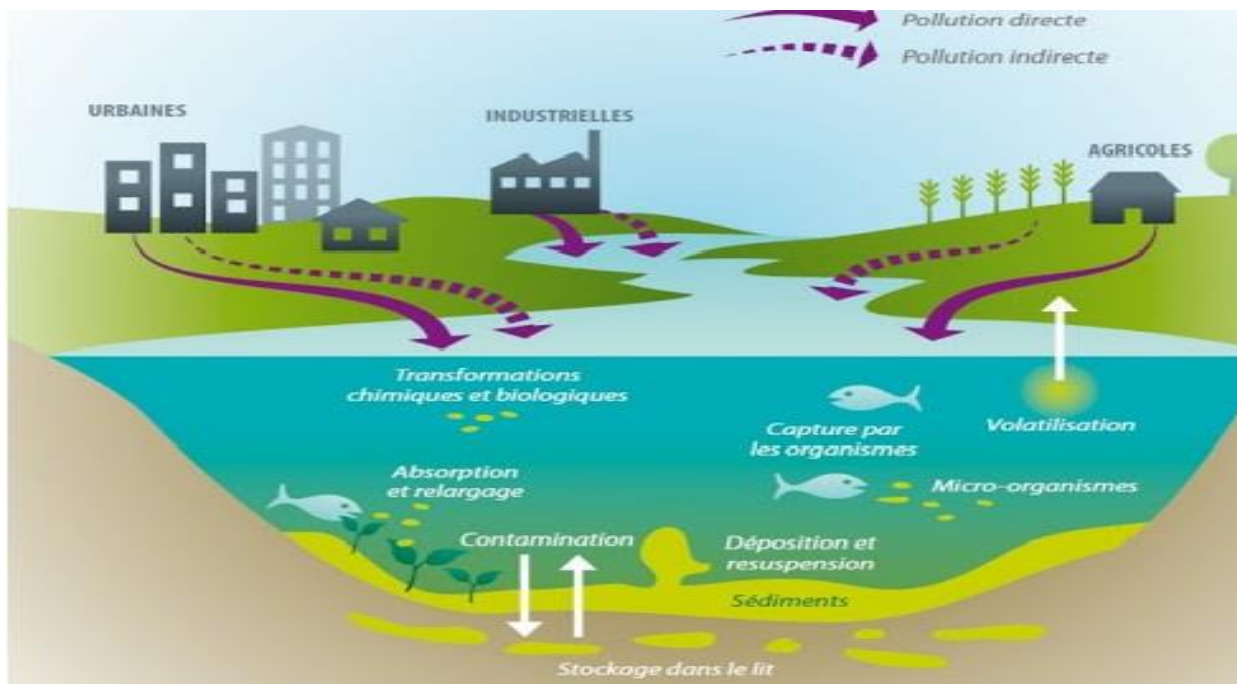


Figure I.1 : Les différentes formes de pollutions nuisibles pour l'environnement [11].

Cette pollution peut avoir des sources diverses :

I.3.1. Pollution domestique

Des millions de personnes dans le monde dépendent des fosses septiques pour gérer leurs eaux usées provenant des toilettes, des produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), des peintures, des médicaments, des solvants, des huiles de vidanges, des hydrocarbures, etc. Les effluents d'une fosse septique sont essentiellement des eaux usées brutes et présentent à la fois un danger pour l'environnement et pour la santé. Si les tuyaux de drainage de la fosse septique sont trop près de la nappe phréatique, les effluents pénètrent dans les eaux souterraines avant d'être correctement traitées dans le sol, ce qui entraînera une contamination des eaux souterraines. Si les fosses septiques sont placées trop près les unes

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau

des autres dans des zones densément peuplées, il n'y aura pas suffisamment d'espace pour que les systèmes fonctionnent correctement. Le sol sera surchargé au-delà de sa capacité de traiter adéquatement les eaux usées, ce qui entraînera une pollution de surface ou d'eau souterraine [12,13].

I.3.2. Pollution industrielle

Les besoins industriels en eaux sont considérables, cela constitue tout de même un volume d'eau résiduaire important. Leur composition est extrêmement variable peut contenir des matériaux plus nocifs. Les rejets industriels sont susceptibles d'être évacués dans les eaux: métaux lourds, produits chimiques divers, PCB, HAP, etc. Les entreprises « classées pour la protection de l'environnement », potentiellement polluantes, doivent disposer d'une installation de traitement avant de rejeter leurs eaux usées dans le réseau d'assainissement ou le milieu naturel. Mais les petites entreprises artisanales ne peuvent pas toujours respecter ces règles et envoient dans le réseau public ce qu'on appelle des DTQD : Déchets Toxiques en Quantité Dispersée (solvants, peintures, vernis...). Les systèmes de traitement industriel éliminent généralement plus de quatre-vingt-dix pour cent des matières solides et organiques dans les eaux usées. Ils s'attaquent également à d'autres problèmes propres à l'industrie en éliminant les métaux ou en neutralisant les acides. Cependant, comme les systèmes municipaux, les systèmes de traitement industriel peuvent également contribuer à la pollution de l'eau, bien qu'ils soient destinés à la prévenir [12,14].

I.3.3. Pollution agricole

Les pesticides, les engrais, les herbicides et les déchets animaliers sont des sources agricoles de contamination des eaux. Les sources agricoles de contamination sont nombreuses et variées: débordement des engrais et des pesticides pendant la manipulation, écoulement du chargement et lavage des pulvérisateurs de pesticide ou de tout autre équipement d'application, utilisation de produit chimique... Une région agricole qui manque de drainage est considérée par beaucoup de fermiers comme étant terre perdue du point de vue du revenu. Ainsi, ils peuvent installer des tuiles de drain ou des puits de drainage pour rendre la terre plus productive. Les puits de drainage servent alors de conduit direct aux eaux souterraines pour les déchets agricoles. La contamination peut également se produire quand des produits chimiques sont stockés dans des secteurs découverts, non protégés du vent et de la pluie [15].

I.3.4. Pollution naturelle

Les eaux souterraines contiennent quelques impuretés, même si elles ne sont pas affectées par les activités humaines. Les types et les concentrations d'impuretés naturelles dépendent de la nature du matériau géologique par lequel les eaux souterraines se déplacent, et de la qualité de l'eau de recharge. Les eaux souterraines se déplaçant à travers les roches et les sols sédimentaires, peuvent absorber un éventail de composés tels que le magnésium, le calcium, et les chlorures. Certaines couches aquifères ont des concentrations naturelles élevées en constituants dissous tels que l'arsenic, le bore, et le sélénium. L'effet de ces sources normales de contamination sur la qualité d'eaux souterraines dépend du type du contaminant et de ses concentrations [15].

I.4. Effet de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau peut avoir des conséquences sur la santé de l'homme. Les nitrates (sels de l'acide nitrique) existants dans l'eau potable peuvent être la cause de maladies mortelles chez les jeunes enfants. Le cadmium, présent dans les engrais dérivés des boues d'épuration, est capable d'être stocké par les plantes cultivées. La consommation ultérieure de ces végétaux contaminés peut provoquer des troubles digestifs sérieux et une atteinte du foie ou des reins.

Non seulement la pollution a des conséquences sur l'homme, elle a aussi un effet sur les animaux et les végétaux. Les lacs sont particulièrement exposés à la pollution. L'eutrophisation, un des problèmes majeurs, se produit lorsque l'eau s'enrichit artificiellement et excessivement en nutriments, provoquant une croissance anormale de la végétation. Elle peut être déclenchée par l'écoulement des engrais chimiques depuis les terres cultivées. Le processus d'eutrophisation entraîne des odeurs désagréables, une prolifération d'algues vertes, l'épuisement des réserves d'oxygène des eaux profondes et des modifications de la composition chimique de l'eau.

Le problème des pluies acides est également devenu très préoccupant ces dernières années. Ces dépôts ont anéanti toute forme de vie dans de nombreux lacs d'Europe du Nord et de l'Est, et dans le nord-est des États-Unis. Les déchets déversés directement dans les mers contiennent des substances toxiques qui sont plus ou moins rapidement absorbées par les organismes marins. Ils forment également d'importants dépôts près des littoraux, qui entraînent une croissance excessive de certains organismes. Ces déchets proviennent de boues

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau

d'épuration, de résidus de dragage, des graviers, du sable et de la vase, ainsi qu'une grande variété de substances toxiques, organiques ou chimiques.

Les déversements accidentels et à grande échelle de produits pétroliers liquides sont une cause importante de pollution des littoraux. Les cas les plus spectaculaires de pollution par hydrocarbures sont dus aux pétroliers géants et aux opérations de forage en mer. Il a été estimé que, pour un million de tonnes de pétrole transportées, une tonne est déversée dans la mer [16].

I.5. Types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industrielle, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville.

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants organiques ou inorganiques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit soluble (matières dissoutes) ou insoluble (contenir des flottants, des matières en suspension) dans l'effluent. Dans certaines conditions, des polluants peuvent se rassembler sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH, présence de tensio-actifs). Les polluants peuvent par exemple être adsorbés fortement par différents substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique.

En matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en œuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluent (nature chimique, concentration) [17,18, 19].

I.5.1. Les polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, en hydrocarbures, en colorants, en détergents, en engrais et en pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des effluents d'usines de grandes activités

industrielles (le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, etc.). Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous SO_4^{2-} , qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [19,20].

I.5.2. Les polluants inorganiques

Certains polluants chimiques sont particulièrement persistants, ils résistent à la dégradation chimique et biologique. Avec les métaux lourds ils forment une famille de polluants très dangereux qui absorbés par des plantes ou des petits animaux, ils s'accablent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire, au sommet de laquelle se trouve l'homme.

Les sels minéraux sont aussi des polluants inorganiques qui sont présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels. Cela peut nuire à la biologie aquatique [21].

I.6. Les matières colorantes

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [22,23]. En outre, la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc primordial de limiter le plus possible la

pollution en mettant en place un procédé de traitement adapté et en intégrant une unité de décoloration [24].

I.6.1. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée ou par réflexion sur un corps par transmission ou diffusion [25,26].

Une matière colorante est constituée de trois principales composantes : 1) la substance colorante; 2) la charge, qui peut modifier certaines propriétés comme la densité ou la siccativité ; 3) le liant, qui agglomère la substance colorante et les charges, en rendant le mélange aussi stable que possible, pour former une matrice plus ou moins homogène [27].

I.6.2. Origine

On distingue deux grandes familles de colorants: naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

I.6.2.1. Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve [28,29].

I.6.2.1.1. Colorants d'origine végétale

La plupart des colorants naturels appartiennent à cette catégorie. Les colorants dérivés de diverses parties de plantes telles que les fleurs, les fruits, les graines, les feuilles, les écorces, les troncs, les racines et autres appartiennent à cette catégorie. En Inde, il existe près de 450 plantes à colorant [30,31].

I.6.2.1.2. Colorants d'origine animale

Les colorants d'origine animale ne présentent malheureusement pas un très grand choix de couleurs. Les noirs sont les plus courants et peuvent être obtenus à partir de plusieurs animaux. Ils sont obtenus par calcination (le plus souvent de l'os) en milieu clos, c'est à dire dans un récipient fermé. La matière est alors friable et il suffit de la broyer pour obtenir le colorant. Quant à la préparation du colorant rouge issu à partir de l'exsudation de corps séchés d'insectes, notamment la cochenille, elle est à peu près identique à celle des colorants végétaux [32].

I.6.2.1.3. Colorants d'origine minérale

Les colorants naturels minéraux proviennent de roches primitives extraites en carrières, séchées, broyées et parfois calcinées pour obtenir des couleurs différentes. Ils ont une très bonne résistance aux UV et aux intempéries. Idéal pour les enduits traditionnels, badigeons, coloration des chaux, plâtres et ciments. Les colorants minéraux doivent leur coloration à l'oxyde de fer associé ou non à l'oxyde de manganèse [33].

I.6.2.2. Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèse sont communément appelés colorants de goudron de houille. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [28].

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, une molécule type de colorant est constituée de trois parties: un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [34].

I.6.3. Classification

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Nous nous sommes intéressés au classement selon la structure chimique qui s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [35].

I.6.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochrome qui permet sa fixation (tableau I.1) [36,37].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [38].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles)

I.6.3.2. 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 diverses fibres et sur la nature de la fixation (tableau I.2). On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [39].

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau

Tableau I.2 : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [40].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.6.4. Domaines d'utilisation des colorants

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications dans différents domaines [41], on peut citer :

- ❖ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- ❖ Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- ❖ Teinture du cuir et des fourrures ;
- ❖ Teinture du papier et du parchemin ;
- ❖ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- ❖ Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- ❖ Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- ❖ Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- ❖ Préparation des encres ;
- ❖ Colorations des denrées alimentaires ;
- ❖ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.6.5. Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux et surtout sur l'environnement. Ils sont à la base de plusieurs effets sur la santé humaine; certains colorants sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, des sévères irritations du système respiratoire [42,43].

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau

Les eaux usées issues des procédés utilisant les colorants organiques présentent une DBO et DCO élevées, des matières solides élevées près de 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées et sont susceptibles de polluer les eaux, les espèces aquatiques notamment la faune et la flore (figure I.2) [44].

Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [45].



Figure I.2 : Pollution de l'eau par des rejets colorés non traités [46].

I.7. Métaux lourds (éléments traces métalliques)

Dans les écosystèmes aquatiques naturels, les métaux se trouvent à de faibles concentrations, généralement de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre. Cependant, la présence de métaux lourds contaminants, et spécialement de métaux lourds à des concentrations supérieures aux charges naturelles, est devenue un problème de plus en plus préoccupant. Il faut en imputer la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue, l'expansion des activités industrielles, la prospection et l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres pratiques agricoles modernes, ainsi que l'absence de réglementations concernant l'environnement [47].

I.7.1. Origine

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes (d'origine humaine). Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles

biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches. Ils forment de nouveaux composés métalliques et introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères [48].

I.7.1.1. Source naturelle

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [49]. Les principales sources de mercure atmosphérique, par exemple, proviennent du dégazage des terres et des océans [50].

I.7.1.2. Sources anthropiques

Parmi les sources anthropiques des métaux lourds, on cite particulièrement : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration [51].

Le tableau I.3 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau

Tableau I.3: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [47].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.7.2. Cas de Cd, Cu et Pb

I.7.2.1. Le cadmium(Cd)

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Ce métal mou, blanc bleuté, est chimiquement similaire aux deux autres métaux stables du groupe II_B, le zinc et le mercure [52]. Il est présent naturellement dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il n'est habituellement pas présent comme métal pur dans l'environnement, mais dans son état d'oxydation unique c'est à dire +2; et est combiné à d'autres éléments comme l'oxygène (CdO ; oxyde de cadmium), le chlore (CdCl₂ ; chlorure de cadmium) ou le soufre (CdS ; sulfure de cadmium). Par ailleurs, Il se combine aussi très facilement avec le soufre minéral et organique. En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydrates ou de complexes organiques ou inorganiques [53,54].

Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet du cadmium dans l'atmosphère. Dans

l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [55].

I.7.2.2. Le cuivre (Cu)

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal mou, malléable de couleur rougeâtre, il est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, sa couleur rougeâtre le diffère, au même titre que l'or, par la couleur généralement grise des métaux. Le Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [56].

Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %); de la contamination par le Sulfate de cuivre (13 %) ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement. il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes [57].

I.7.2.3. Le plomb (Pb)

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium. Le Pb a deux états d'oxydation 2+ et 4+. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement. En revanche, l'état divalent est le plus stable dans l'environnement [52,58].

Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, et au niveau urbain ou routier et des rejets des véhicules à moteur. Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes [55,57].

Ces composés liquides sont extrêmement volatils et pénètrent facilement dans l'organisme par la voie respiratoire mais aussi par la peau. Comme ils sont très liposolubles, ils passent immédiatement dans le sang ce qui conduit à sa répartition dans tout l'organisme et se stocker préférentiellement dans le cerveau où il va entraîner des processus inflammatoires très graves qui vont aboutir à une encéphalite parfois mortelle [59].

I.7.3. Toxicité des métaux lourds

La connaissance actuelle de la contamination des écosystèmes aquatiques par les métaux lourds révèle une complexité éco-toxicologique extrême, due aux multitudes interrelations existantes entre les facteurs abiotiques du milieu, les facteurs biotiques et les nombreuses formes de dérivés des métaux présents dans les différents compartiments des écosystèmes [60].

La présence des contaminants chimiques toxiques peuvent être à l'origine de la disparition de certaines espèces animales et/ou végétales et par conséquent, entraîner le dysfonctionnement de la chaîne trophique (faible biodiversité), induisant des effets dévastateurs sur la balance écologique de l'environnement aquatique.

La présence des éléments traces métalliques (métaux lourds) dans les milieux aquatiques est une des conséquences de leur mise en solution dans l'eau, c'est la biodisponibilité, dont les principales cibles sont les poissons qui les accumulent au niveau de leurs tissus et organes faute de leur dégradation, l'une des causes sérieuses de leur persistance est leur bioamplification dans la chaîne alimentaire. Alors que les sédiments contaminés peuvent devenir une réserve dans les fonds aquatiques et servir ainsi de source secondaire de micropolluants à l'interface sédiment- eau suite à leur relargage dans l'eau toute les fois que les conditions physicochimiques le permettent et peut constituer une menace pour le milieu [61].

I.7.4. Domaines d'application des métaux lourds

Les métaux lourds sont utilisés dans de nombreux processus et applications techniques et industriels et peuvent arriver involontairement jusqu'à l'environnement ou aussi jusqu'à certains produits [62,51]. On cite notamment l'utilisation de :

- Plomb dans la fabrication des batteries automobiles, et d'une façon massive dans les peintures en offrant des couleurs vives et stables, et la protection des bois et boiseries, puis des constructions en acier.
- Cadmium dans les piles et accumulateurs, les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants (émail, glaçure) et aussi comme un protecteur contre la corrosion, en particulier saline).
- Mercure dans les instruments de mesure, dans les tubes fluorescents...
- Zinc dans la galvanisation des aciers (l'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels) et en agriculture, comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires.
- Cuivre dans les canalisations d'eau.
- L'étain, le zinc, le fer ou le plomb dans les emballages tel que les conserves alimentaires qui sont en contact direct avec le métal de la boîte.

I.8. Procédés de traitement des eaux usées

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut être inadapté contre un autre type de pollution. De plus, la concentration de matières organiques, inorganiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération. Les principales méthodes de traitement des effluents aqueux chargés de polluants organiques et inorganiques sont discutables [6].

I.8.1. Procédés chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques [63]. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont :

- L'ozone O₃ est le plus utilisé avec un pouvoir oxydant élevé.
- Le chlore est réservé à la désinfection de l'eau potable avant sa distribution.
- Le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide).
- Les oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate.

Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [64].

Le procédé d'oxydation avancé est appliqué à la décoloration des eaux, à la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, au traitement des eaux usées industrielles, au traitement de lixiviat d'enfouissement, au traitement de boues municipales, etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [65].

I.8.2. Les procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques, lors du traitement des eaux usées ou résiduaires, ont pour objectif la séparation des particules solides, des huiles et des acides gras. On distingue dans cette catégorie, les techniques suivantes : la filtration, la coagulation-floculation, l'adsorption, la flottation, les résines échangeuses d'ion et l'électrolyse. Le traitement physico-chimique de l'eau est souvent une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique [66,67].

I.8.2.1. Le procédé de coagulation-floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques (Il facilite l'élimination des matières en suspension et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs). Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous [68]. Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tous ou une partie des polluants des effluents notamment les

fractions particulières inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [69,70].

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont: le sulfate d'alumine $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, l'aluminate de sodium $[\text{NaAlO}_2]$, le chlorure d'aluminium $[\text{AlCl}_3]$, le chlorure ferrique $[\text{FeCl}_3]$, le sulfate ferrique $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$, le sulfate ferreux $[\text{FeSO}_4]$, le sulfate de cuivre $[\text{CuSO}_4]$, et les polyélectrolytes.

I.8.2.2. Le procédé d'échange d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des polymères organiques tridimensionnels, insolubles dans l'eau, généralement des copolymères de styrène et de divinylbenzène (DVB) ou d'acide méthacrylique, sur les quels sont greffés des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables, capables d'échanger leurs ions associés avec ceux d'une solution extérieure [71,72]. On distingue deux catégories de résines selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique :

- Les résines cationiques (ou échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides qui fixent les cations. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type anionique.
- Les résines anioniques (ou échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques qui fixent les anions. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type cationique [73].

I.8.2.3. Le procédé d'adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles.

L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. L'adsorption des molécules organiques, telles que celles des colorants et des produits phénoliques, sur charbon actif est une technique de traitement efficace. Cependant, les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leur coût. De plus, cette technique ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau

régénération et de traitement des déchets solides. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [6].

I.9. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de ressortir les causes et les mécanismes de la contamination des eaux. Une attention particulière a été portée sur les polluants organiques et inorganiques, dans notre cas on a pris l'exemple des colorants et métaux lourds, en expliquant le danger qu'ils apportent à l'environnement et à tous les êtres vivants. A ce titre, les principales sources de pollution qui affectent les eaux restent les rejets sans traitement ou mal traités. C'est dans ce contexte qu'on s'est intéressés aux différents procédés de traitement des eaux usées tels que l'oxydation coagulation-floculation, l'échange d'ions et l'adsorption.

CHAPITRE II

II.1. Introduction

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on utilise aussi l'alumine, les argiles, les gels de silice ou les résines spécifiques. Cette technique d'adsorption fait l'objet de notre étude [74].

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [75].

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses (Figure II.1). On distingue deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [76].

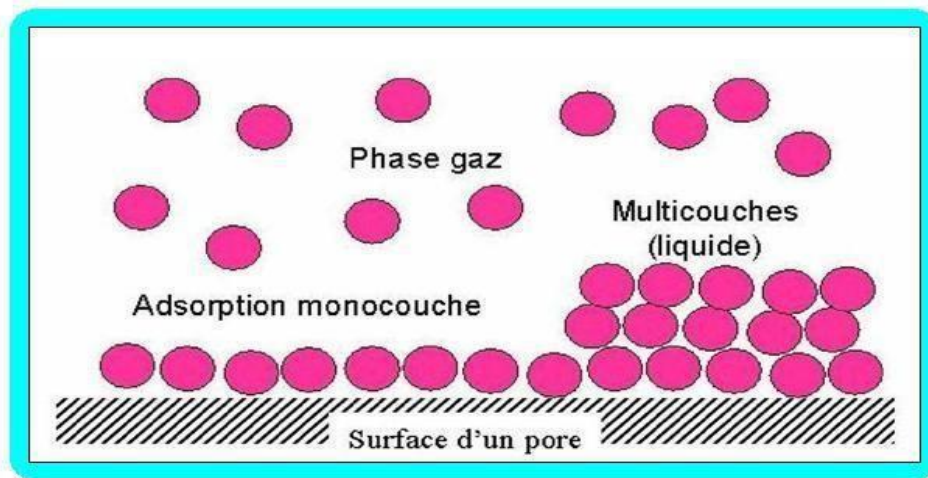


Figure II.1: Mécanisme de phénomène d'adsorption [77].

II.3. Types d'adsorption

La nature de l'adsorption dépend des forces qui agissent entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les forces d'adsorption sont un facteur clé pour déterminer si l'adsorption est physique ou chimique. Il est parfois difficile d'identifier quel type d'adsorption prédomine dans une situation donnée. Parfois, cela peut être une combinaison de chimisorption et de physisorption [78].

II.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique est réversible et rapide. Les molécules se maintiennent à la surface par les forces d'attraction de Van der Waals (Figure II.2). Par conséquent, le manque d'énergie d'interaction peut rompre la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les paramètres les plus importants pour la physisorption sont la taille, la structure et le volume des pores et la surface spécifique [79].

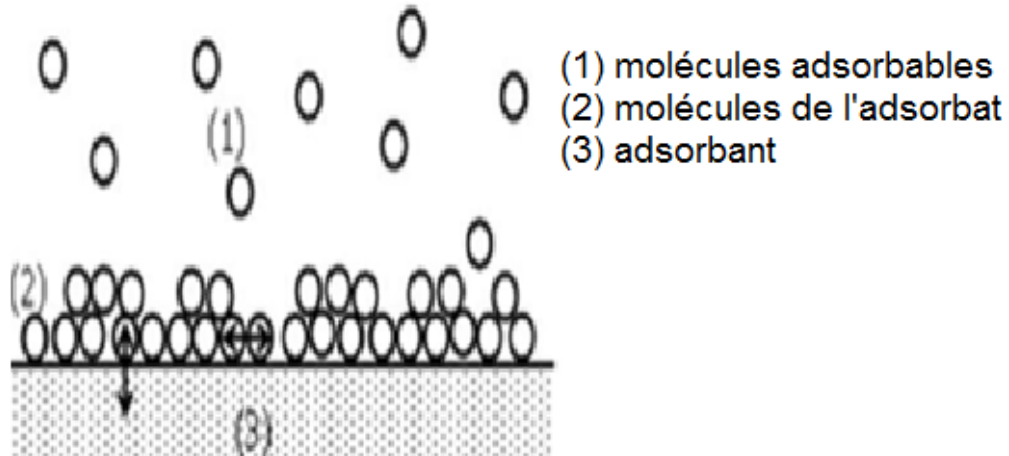


Figure II.2: Adsorption physique [80].

II.3.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte du lien chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, c'est pourquoi elle est spécifique et irréversible et les propriétés chimique et électronique de l'adsorbant sont modifiées. La liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat par liaisons covalentes est appelée adsorption chimique faible, et celle par les liaisons ioniques est appelée adsorption chimique forte [81].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer la physisorption de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau II.1.

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [82].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules.
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température.	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 40 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche.	Formation en monocouche.

II.4. Mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface (figure II.3). Ce processus se déroule en trois étapes :

II.4.1. La diffusion externe

Elle correspond au transfert du soluté, molécules de la phase liquide, de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

II.4.2. La diffusion interne

Les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

II.4.3. La diffusion de surface

Elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores [83].

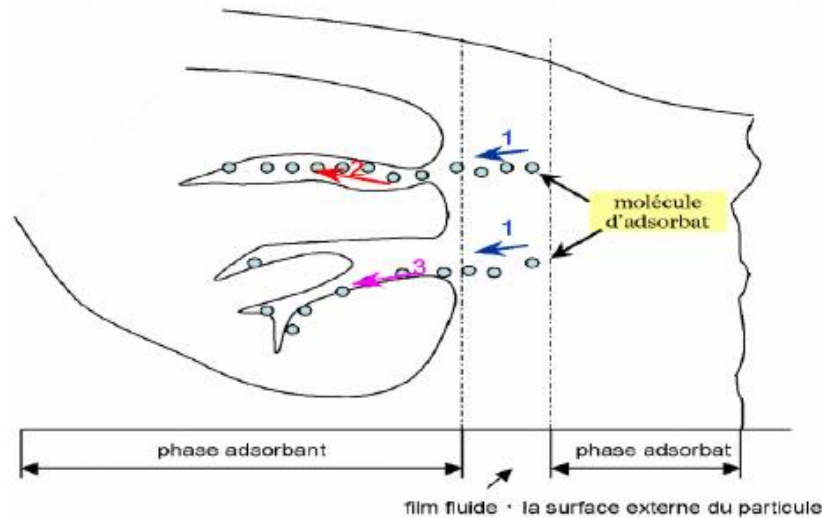


Figure II.3 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat au sein d'un grain [84] :

1-diffusion externe, 2-diffusion interne, 3-diffusion de surface.

II.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [85].

II.5.1. L'adsorption gaz-solide

L'allure des isothermes expérimentales est groupée en cinq types fondamentaux (figure II.4). Trois de ces types sont caractérisés par une portion linéaire plus ou moins longue. L'extrapolation de ces portions jusqu'aux axes des ordonnées permet une détermination absolue du contenu de la couche superficielle adsorbée. Le résultat de tels calculs prouve, que cette couche est toujours unimoléculaire, pourvu que l'adsorption soit de nature purement physique. Il est donc possible, dans ce cas, de calculer la surface spécifique de l'adsorbant à partir de l'isotherme expérimentale. Les résultats s'accordent d'une manière excellente avec ceux obtenus par la méthode B.E.T. Les activités thermodynamiques des composants dans la couche unimoléculaire sont discutées d'une manière quantitative [86].

L'isotherme d'adsorption est aussi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat.

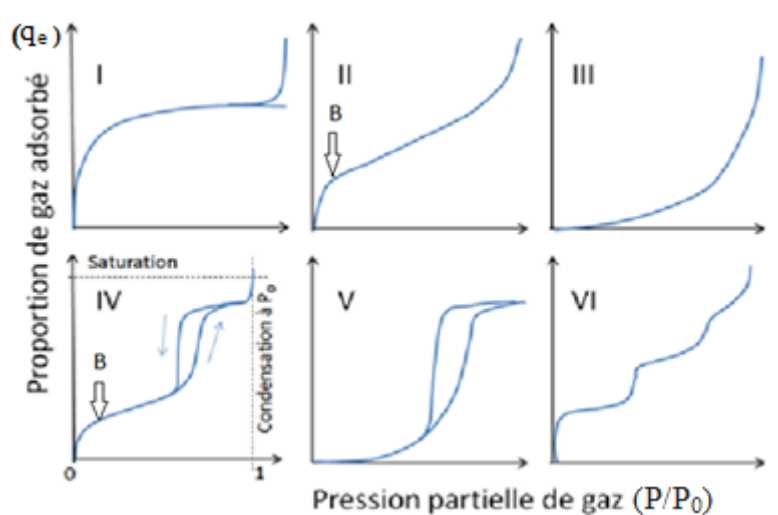


Figure II.4: Isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC [87].

On admet généralement la classification suivante [88]:

II.5.1.1. Isotherme de type I

Présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation ($P/P_0=1$). Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores aux faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Il peut y avoir de fortes interactions (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.

II.5.1.2. Isotherme de type II

Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

On distingue le type IIa qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type IIb qui peut être obtenue pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

II.5.1.3. Isotherme de type III

Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant. L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

II.5.1.4. Isotherme de type IV

Il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H1 (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, monodisperses.

II.5.1.5. Isotherme de type V

Il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

II.5.1.6. Isotherme de type VI

Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

II.5.2. L'adsorption liquide-solide

Concernant l'adsorption à l'interface liquide solide, la classification de référence toujours utilisée, est celle de Giles. Elle distingue tout un ensemble de courbes regroupées en quatre classes connues sous les appellations d'isothermes de type L, H, S et C (figure II.5) [89].

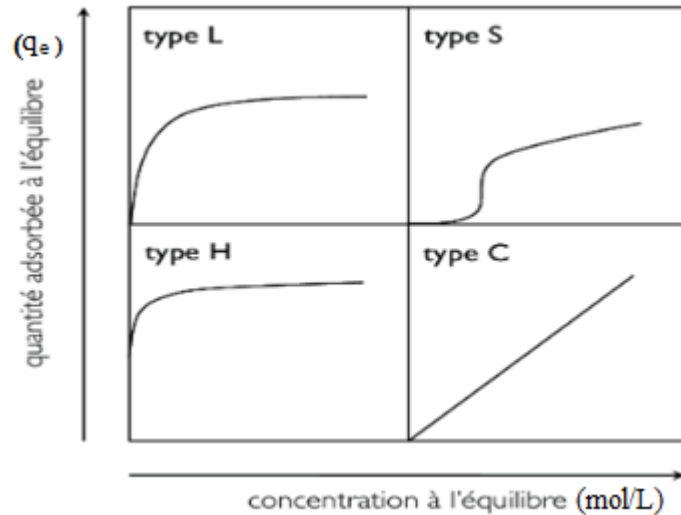


Figure II.5: Isothermes d'adsorption selon Giles et al [84].

II.5.2.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeables les interactions latérales.

II.5.2.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals.

II.5.2.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

II.5.2.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [89,90].

II.6. Facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes comme la concentration du polluant en solution, les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment le temps de contact) ou encore les caractéristiques de la solution dont le pH, la force ionique et la température [91,92]. En général, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [93,94]. D'autres facteurs comme la solubilité, la structure, la charge et la polarité du polluant influencent également l'adsorption [95, 96,92].

II.6.1. La nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécanique et surtout géométrique.

II.6.1.1. La surface spécifique

En milieu liquide les adsorbants agissent tout d'abord par leur surface externe ; quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz.

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption [97].

II.6.1.2. La porosité

Si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé se fait en monocouche.

II.6.1.3. La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [98].

II.6.1.4. La masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante jusqu'à la saturation.

II.6.2. La nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [99].

II.6.3. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère/absorbe une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique/endothémique, elle est donc favorisée par les basses/hautes températures [100].

II.6.4. Autres facteurs liés aux conditions opératoires

On cite particulièrement : le pH de la solution, la concentration en adsorbat et en adsorbant, les forces ioniques, le temps de contact adsorbat-adsorbant et la vitesse d'agitation [101].

II.7. Adsorption en mode batch

Le dispositif expérimental montré en figure II.6 est une cellule en verre, avec double enveloppe, thermostatée. Pour réaliser le procédé d'adsorption, une quantité connue d'adsorbant doit être introduite dans la cellule avec un volume d'une solution de polluant de concentration connue. Pour étudier les cinétiques d'adsorption, il faut faire des prélèvements au cours du temps jusqu'à l'équilibre. Ces prélèvements doivent être filtrés par des filtres polytétrafluoroéthylène ou centrifugés afin d'enlever l'adsorbant entraîné puis analysés et identifier la teneur en polluant restant dans la solution par UV-visible, SAA,...etc [6]. Il est à noter qu'au cours de l'étude expérimentale, il faut varier soit la masse de l'adsorbant à concentration initiale de polluant fixée, soit la concentration initiale de polluant à masse d'adsorbant donnée [6].

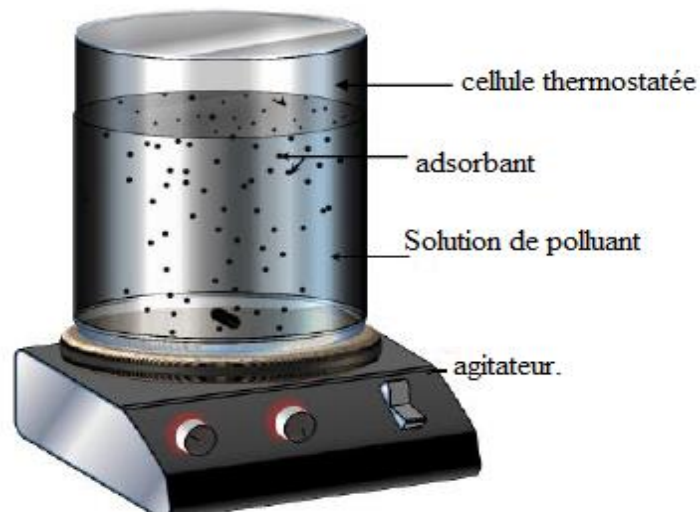


Figure II.6: Montage de la cellule batch [6].

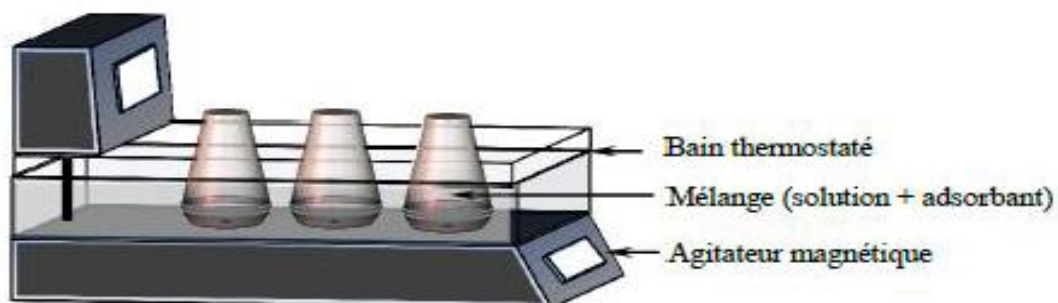


Figure II.7: Dispositif expérimental du système d'agitation multiposte utilisé pour l'adsorption batch [6].

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

De plus, le système d'adsorption peut être déterminé en utilisant le dispositif présenté dans la figure II-7. Ce système permet de réaliser plusieurs essais en même temps. Il comprend un bain thermostaté dans lequel on plonge des erlenmeyers identiques avec des rapports variables polluant/adsorbant.

Le tableau suivant présente quelques avantages et inconvénients d'un système batch.

Tableau II.2 : Avantages et les inconvénients d'un système batch [102].

Avantages	Inconvénients
Adapté aux solides, liquides, gaz et pâtes	Rendement global faible
Souplesse d'utilisation	Coût de fonctionnement élevé
Multifonctionnalité	Qualité finale pouvant varier

Pour les expériences d'adsorption en mode batch, les quantités des polluants adsorbés (Q_e) sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Q_e : Quantité de polluant adsorbé en mg/g.

C_0 : Concentration initiale du polluant en solution en mg/L.

C_e : Concentration à l'équilibre du polluant en solution (après adsorption) en mg/L.

V : Volume de la solution en L.

m : Masse de l'adsorbant en g.

II.8. Etude thermodynamique

Cette étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques tels que : l'entropie (ΔS), l'enthalpie (ΔH) et l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elles permettent de préciser la spontanéité du processus (ΔG).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution.

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

Il est donné par la relation suivante [103] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

Avec :

C_e : Concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L-1).

q_e : Quantité de l'adsorbat par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \cdot v \quad (3)$$

Donc :

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{v}{m} \quad (4)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est défini, comme suit, en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (5)$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (6)$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (7)$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (8)$$

On obtient alors :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

Qui n'est autre que la loi de Van'tHoff .

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard (ΔS°) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [104]. La valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation du processus d'adsorption permet d'évaluer l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant. L'étude d'adsorption comprend deux aspects principaux : l'équilibre et l'étude cinétique. L'atteinte de l'équilibre d'adsorption par l'adsorbant est régie par la thermodynamique. Une grande variété d'isothermes peut être appliquée pour décrire l'adsorption à l'équilibre. L'étude cinétique permet de décrire le taux d'adsorption par l'application des modèles mathématiques. La modélisation de l'adsorption est ainsi appliquée pour décrire les données expérimentales en utilisant des modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption et de cinétique [78].

II.9.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est appliqué si l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation suivante représente le modèle de Langmuir [105] :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

Et cette équation représente sa forme linéarisée [105] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

q_e : Quantité de substance adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

C_e : Concentration de la substance en solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

K_L : Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

II.9.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. L'équation suivante représente ce modèle avec sa forme linéarisée [106] :

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (13)$$

q_e : Quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

C_e : Concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹),

K_F et $1/n$ sont des constantes de Freundlich respectivement reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption.

II.10. Revue bibliographique sur l'adsorption des polluants organiques et inorganiques

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a provoqué l'attention des industriels et des chercheurs à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets comme adsorbants. L'emploi de ces adsorbants dans le traitement des eaux usées, nécessite cependant une connaissance de structure et de texture du matériau fabriqué [183].

Le tableau suivant résume quelques articles qui nous renseignent sur différents adsorbants naturels avec ou sans traitement pour l'élimination de quelques colorants et métaux lourds (Tableau II.3).

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

Tableau II.3 : Bibliographie sur l'adsorption des colorants et métaux lourds sur des adsorbants naturels.

Adsorbant / Adsorbat	Résultats et points marquants	Références
la moelle de bagasse de canne à sucre/RO	<p>L'auteur a employé le charbon actif obtenu de déchet agricole qu'est la moelle de bagasse de canne à sucre pour l'élimination d'un colorant qui est le réactive orange. La préparation des charbons actifs passe par une activation chimique par des agents activant : 28% H₃PO₄ (AC1), 50% ZnCl₂ (AC2) suivie d'une pyrolyse à 600°C et d'une activation physique à 600°C en absence d'air (AC3).L'effet de différents paramètres a été étudié : pH (1-9),concentration de l'adsorbat (10-90 mg/L), dose d'adsorbant(1-12.5g/L) et un temps de contact (5-180 min) à 25°C ± 2.</p> <p>Les résultats ont montré un taux de réduction du RO de 100%pour AC1 et AC2 ; 90% pour AC3 à une concentration de 10mg/L et une dose d'adsorbant de 12.5 g/L. L'influence du pH a montré un taux d'adsorptions meilleures à pH=1avec un taux de réduction de 80% pour (AC1) et (AC2), 60% pour (AC3). Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont montré que l'adsorption de RO sur la moelle de bagasse est mieux adaptée par le modèle du pseudo second ordre.</p>	[184]
Tourbe herbacée/Cu ²⁺	<p>Dans cette étude la tourbe herbacée passe par un séchage à 105°C, ensuite utilisée comme adsorbant de Cu²⁺ après le tamisage.</p> <p>Les conditions opératoires sont: concentration de Cu²⁺ (3.10⁻⁴mol/L à 6.10⁻⁴ mol/L), température de 12°C à 30°C, pH (3-5.5). les résultats ont montré que le pH et T° n'ont pas d'influence sur l'adsorption. Le pourcentage d'élimination de Cu²⁺</p>	[185]

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

	<p>est meilleur à des concentrations faibles. Le processus d'adsorption convient bien à un modèle cinétique du pseudo-second ordre. De plus, l'adsorption suit à la fois les isothermes de Freundlich et Langmuir.</p>	
Cendres de bois/BM	<p>L'auteur a travaillé avec les cendres de bois à l'état brut pour l'adsorption de BM sous certaines conditions expérimentales : pH (2-12), la dose de l'adsorbant (0-3.5g) et la température 30-60°C durant 120 minutes de contact avec l'adsorbant. Les résultats ont montré qu'avec une masse de 2g d'adsorbant et pH=6.8, la capacité d'adsorption du BM est de 96.5%.</p> <p>L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 10, 20 et 30 minutes respectivement pour des solutions de BM à 20, 40 et 60 mg/L. Le modèle adapté pour cette adsorption est le pseudo-second-ordre. La capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle de Langmuir est d'environ 50 mg/g. L'étude thermodynamique de système cendres de bois/BM indique que l'adsorption est spontanée et exothermique.</p>	[186]
Cône de pin/Basic red 46 (BR 46)	<p>Les cônes de pin utilisés dans cette étude sont lavés après avoir collectés, séchés à 70°C pendant 24 h, broyés, tamisés et conservés pour l'utilisation comme adsorbant de BR 46 en mode batch. Les gammes de paramètres expérimentaux sont : le pH (2-10), la dose d'adsorbant (1-6g/L), la taille d'adsorbant 63 à 500 µm, la concentration du colorant (20 à 100 mg/L), la température 25 à 45°C et le temps de contact (0 à 120 min).</p> <p>Les résultats des expériences montrent une réduction de 97% de BR 46 à pH=6, une dose d'adsorbant 6 g/L, une concentration de 20mg/L et</p>	[187]

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

	<p>la taille d'adsorbant 63-125μm. Pour la température on a 90% de réduction à 45°C. le temps de contact avec une réduction de 98% à partir de 112 min. Les données d'équilibre cadraient bien avec l'isotherme de Langmuir. Le modèle cinétique qui convient à cette étude est le pseudo-second ordre. Les données thermodynamique ont indiqué que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.</p>	
<p>Algue « Chlorellavulgaris » /Hg²⁺</p>	<p>L'utilisation des algues comme adsorbant naturel pour l'élimination des ions de mercures passe par plusieurs étapes : désactivation par chauffage à 121°C pendant 10 min, filtration, lavage, séchage au soleil pendant 3 jours, suivie d'un séchage au four à 55°C pendant 24h et broyage. Les conditions des expériences d'adsorption sont : pH de solutions (1-8), dose d'adsorbant (0.5 à 2.0 g), temps de contact (10 à 120 min) et concentration de l'adsorbant (10-200 mg/L) en mode batch. L'adsorption maximale est enregistrée 42.1% à pH=6, 55% à 60 min de temps de contacte, 100% à une dose d'adsorbant de (3.5-4.5g/L) et 95% à une concentration de 10mg/L. La conduite d'adsorption du Hg²⁺ est définie par un modèle pseudo-second ordre plutôt pseudo premier ordre car les données expérimentales s'accordent avec la valeur calculée. Les isothermes qui conviennent à cette étude sont Freundlich et Langmuir.</p>	<p>[188]</p>
	<p>Dans cette étude l'auteur a utilisé trois types de pelures de fruits comme adsorbant : des pelures d'avocat (AV), de melon hami (HM) et de fruit du dragon (DF) pour l'extraction d'ions de métaux lourds (Pb²⁺, Ni²⁺ et Cr²O₇²⁻) et colorants (bleu alcién (AB), bleu de méthylène (MB), rouge neutre (NR) et brillant bleu (BB)). Les pelures brutes sont</p>	

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

<p>Pelures de fruits/métaux lourds-colorants.</p>	<p>coupées en petits morceaux, saponifiées avec NaOH pour cliver les liaisons esters à la surface, suivi d'un lavage, suivie d'un traitement aux ultrasons pour extraire les matières organiques solubles puis filtrés, lavés à l'eau et séchés. Les paramètres influençant l'adsorption sont : La concentration de la solution (5-200 mg/L) et le pH (2-12). Les expériences sont effectuées à 30°C pendant 24h dans un système par lots.</p> <p>Les trois matériaux naturels sont efficaces pour éliminer les colorants et les ions métalliques toxiques de l'eau, atteignant des taux d'élimination de 95 à 100%. Les pelures de fruit du dragon ont montré une efficacité d'extraction maximale vers le AB (71.85 mg/g) et MB (62.58 mg/g). Les pelures de MH et AV ont montré une capacité d'extraction modérée du Pb²⁺ (7.89 mg/g, 9.82 mg/g) et Ni²⁺ (9.45 mg/g, 4.93 mg/g). Le modèle isotherme de Langmuir a été utile pour expliquer le processus d'adsorption.</p>	<p style="text-align: center;">[189]</p>
<p>Feuilles de Posidonia oceanica/Cr(VI)</p>	<p>L'objectif de cette recherche est de valoriser les feuilles de Posidonia oceanica (PO) en tant que biosorbant de métaux lourds. Les feuilles de PO sont collectées lavées, séchées à l'air libre pendant 24 heures, puis dans une étuve à 40°C pendant 48 heures. Les feuilles séchées sont ensuite broyées, lavées de nouveau, puis disposées dans l'étuve à 80°C pendant 48h, puis conservées.</p> <p>Les expériences sont effectuées en batch. Les variables expérimentales étudiées sont le pH (2-6), la température, la quantité de l'adsorbant et la concentration initiale de Cr(VI) (5 – 50 mg/L), temps de contact 300min.</p> <p>Le maximum d'adsorption est observé pour un</p>	<p style="text-align: center;">[190]</p>

Chapitre II: Aperçu bibliographique sur l'adsorption

	<p>pH=2. La quantité d'adsorbant à 14g/L et la température à 60°C. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit les cinétiques d'adsorption d'une façon adéquate. De même, les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Redlich-Peterson et notamment celui de Langmuir. De plus, l'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption est endothermique et spontané.</p>	
--	--	--

II.11. Conclusion

Ce deuxième chapitre illustre une explication détaillée du processus d'adsorption, dont au passage on a jeté la lumière sur ses types et ses principaux paramètres. En effet, l'adsorption demeure, un processus très assidu dans le domaine de traitement des eaux, ceci malgré l'avancée technologique et le développement d'autres processus en parallèle. Cette stature lui a été accordée par les spécialistes en la matière suite à son caractère de naturel de part et les résultats satisfaisants qu'il promet en termes d'efficacité vis-à-vis de l'élimination des substances toxiques, d'autre part.

En conclure avec un résumé de quelques articles qui ont fait une étude sur les adsorbants naturels employés dans l'élimination des colorants et de métaux lourds, en montrant les paramètres influençant sur l'adsorption.

CHAPITRE III

III.1. Introduction

L'élimination des contaminants dans les eaux usées forme un défi d'une grande ampleur dans le domaine de la pollution de l'eau. Il existe une panoplie de techniques utilisées justement, pour l'élimination des contaminants, dont la plus éminente des autres, demeure l'adsorption à l'aide des matériaux solides réputés techniquement sous le nom d'adsorbant. Ce dernier peut être minéral, organique ou biologique. Le charbon actif, à titre d'exemple, est le matériau conventionnel préféré à l'échelle industrielle, très efficace dans son rôle, sa manœuvrabilité dans l'élimination des contaminants soumise à plusieurs interrogations par les spécialistes en raison de son coût onéreux, qui ne répond guère à l'exigence économique [107].

Au cours des trois dernières décennies, de nombreuses approches utilisant des adsorbants non conventionnels ont été étudiées pour le développement d'adsorbants moins chers et plus efficaces pour éliminer les polluants.

Ce chapitre, donne un aperçu sur la classification des matériaux adsorbants, leurs propriétés ainsi que leurs activations chimiques et physiques.

III.2. Définition de l'adsorbant

Un adsorbent est une substance solide et poreuse utilisée pour recueillir les molécules de soluté à partir d'un liquide ou d'un gaz. L'adsorption est souvent utilisée pour extraire les polluants en les mettant en cause à des adsorbants. Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption.

La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte: résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [108,109].

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories selon leur structure :

- Les adsorbants homogènes constitués d'un seul matériau ayant une structure poreuse qui s'étale sur toute l'échelle d'un grain. L'exemple le plus connu d'adsorbants homogènes est les charbons actifs.

- Les adsorbants hétérogènes constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées grâce à un liant souvent inerte et de composition différente de celle de l'adsorbant, formant ainsi un plus gros grain. L'exemple le plus connu d'adsorbants hétérogènes est les zéolithes, souvent mises en forme de bâtonnets ou de billes [110].

III.3. Les propriétés des adsorbants

La principale caractéristique d'un adsorbant est sa porosité. Cette caractéristique est souvent plus importante que les propriétés chimiques de l'adsorbant. Elle comprend le volume des pores, leur distribution de taille ainsi que la surface spécifique [107].

III.3.1. Porosité

La porosité se traduit par l'existence de pores plus ou moins tortueux parcourant le volume brut du solide. Les pores ont généralement des diamètres pouvant aller de 5Å à plusieurs centaines d'Angströms [108].

Le réseau poreux contient différents types de pores qui sont illustrés sur la figure III-1. Les polluants ne peuvent être adsorbés que sur les parois des pores dont la largeur est supérieure à l'encombrement stérique des polluants.

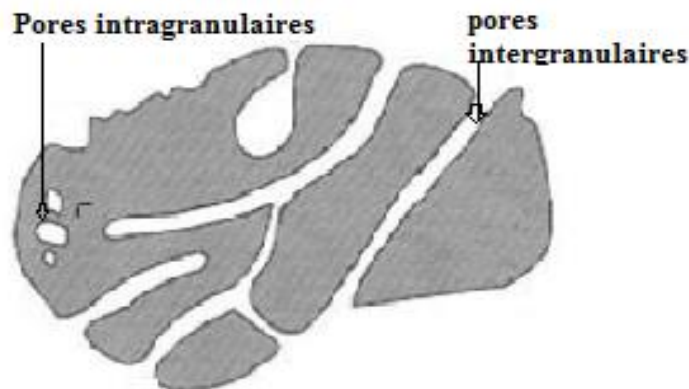


Figure III.1 : Coupe d'un matériau poreux montrant les différents types de pores [111].

Les pores sont classés depuis 1972 par l'IUPAC selon leur taille en trois catégories principales (tableau III.1) [111].

Tableau III.1 : Exemple de répartition des pores d'un adsorbant [112].

Désignation	Rayon des pores (nm)	Volumes pore (cm ³ .g ⁻¹)	Surface Spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	<2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	>50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

Presque tous les adsorbants utilisés en catalyse ou à des fins de purification/séparation possèdent une porosité, et c'est la seule méthode pratique pour introduire des surfaces très améliorées dans un solide [113].

III.3.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant représente l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Elle est la grandeur clé, car elle définit le rapport de surface sur le volume ou la masse de l'adsorbant généralement exprimée en m².g⁻¹. Cette grandeur peut être considérée dans un premier temps comme une référence pour estimer rapidement la capacité de stockage d'un adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de texture de l'adsorbant (réseau poreux). Les matériaux poreux qui possèdent une très grande surface spécifique sont potentiellement les plus efficaces pour stocker des composés par adsorption. Leurs caractéristiques et la présentation de ces matériaux sont développées [114, 115, 112].

La surface spécifique comprend la surface externe ainsi que la surface interne (figure III.2). La surface externe est celle relative aux parois des mésopores et des macropores, en plus de la surface non poreuse. La surface interne est uniquement celle des parois des micropores [110,116].

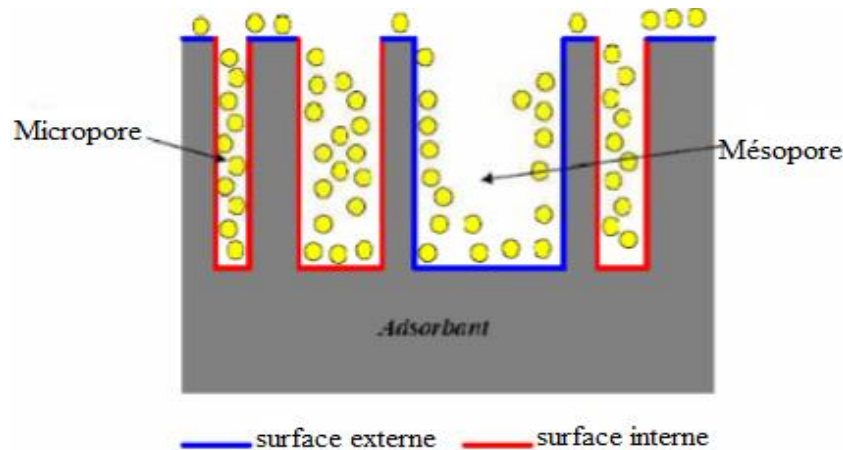


Figure III.2 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [36].

III.4. Techniques de caractérisation des matériaux adsorbants

III.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) [118].

• Principe

Le principe de cette méthode consiste à exposer les plans réticulaires de l'échantillon à un faisceau de rayons X monochromatique qui se produit d'un bombardement d'une anticathode ou anode (les plus utilisés en général sont le cuivre avec une raie de 1,54 Å ou le molybdène avec une raie de 0,709 Å) par des électrons arrachés d'un filament de tungstène accélérés par un champ électrique. L'échantillon à son tour diffracte le faisceau incident à certains angles spécifiques suivant la loi de Bragg (Pour avoir une Diffraction, il faut que la différence de chemin parcouru entre deux ondes soit un multiple de la longueur d'onde λ) :

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (16)$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du tube émetteur ;

d : Distance interarticulaire ;

θ : Angle de diffraction.

L'enregistrement du signal par un détecteur s'appelle "diffractogramme" considéré comme une empreinte digitale, elle présente les angles et les intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de base de données spécifiques permettant l'identification de ou des composés présents.

Cette étude a pour but d'identifier la composition et la structure minéralogique des matériaux de façon à orienter et proposer le traitement d'activation le plus adéquat lorsque c'est nécessaire.

III.4.2. Observations au microscope électronique à balayage MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet de déterminer la morphologie et la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet d'identifier la morphologie de la surface des adsorbants et la forme des particules constituantes.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dans le balayage et exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode. La figure ci-dessous représente un exemple d'un appareil MEB (figure III.3) [119].

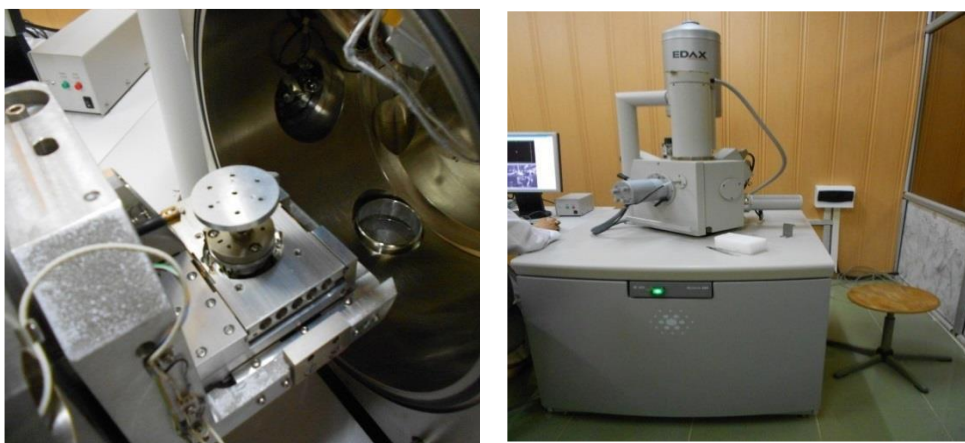


Figure III.3 : Appareillage MEB utilisé pour les observations microscopiques des échantillons [119].

III.4.3. Spectrométrie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propres au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme de pics, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide [120]. La figure montre un des appareils FTIR utilisé pour la caractérisation des échantillons et l'identification des groupements fonctionnels (figure III.4).



Figure III.4 : Appareillage FTIR utilisé pour les observations microscopiques des échantillons [120].

III.4.4. Méthode de BET (mesure de la surface spécifique)

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi aire massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noirs de carbones, charbon actif.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise [119].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface < 10 m²/g) ou élevée (surface > 100 m²/g) [121].

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante :

$$V = f(P / P_0) \quad (17)$$

Elle permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon peut être calculée.

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, même si ces valeurs sont parfois remises en cause. La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$, celle du Krypton de $20,2 \text{ \AA}^2$ et celle de l'argon de $16,6 \text{ \AA}^2$. Ces valeurs sont données pour une température de 77 °C [119].

III.5. Les adsorbants les plus utilisés pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques

III.5.1. Les adsorbants classiques

Les meilleurs adsorbants sont ceux qui présentent des surfaces spécifiques significatives; ce sont les matériaux poreux. Ils se présentent sous une forme pulvérulente ou granulaire. Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées et les zéolites. Les caractéristiques physiques de ces adsorbants sont rapportées dans le tableau III.2 [114].

Tableau III-2 : Caractéristiques des principaux adsorbants (d'après [122]).

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Charbons actifs	400 à 2 000	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif ou charbon actif commercial. Il est obtenu à partir de différents matériaux carbonés (le bois, les coques d'arachide, les noyaux de fruits, le charbon, etc.), par des processus de carbonisation suivis d'activation à haute température [123,124].

En général, les carbones activés commerciaux sont utilisés comme de très bons adsorbants de la matière organique pour réduire la charge organique dans le traitement secondaire et/ou tertiaire, par exemple, pour traiter les effluents fortement pollués par la couleur, la demande d'oxygène chimique et le carbone organique total, de l'industrie textile. Il s'agit généralement d'adsorbants à très large spectre qui éliminent efficacement les polluants d'origine humaine tels que les pesticides, les dérivés aromatiques, les composés organiques volatils, les hydrocarbures et les minéraux [125]. Il existe plusieurs sortes de charbons actifs. Ils possèdent généralement une grande surface spécifique (de 500 à 2500 m²/g) et ont une taille de pores très variée (de 0,1 à 50 nm). Ils se présentent généralement sous la forme de poudres ou de granulés (Figure III.5) [111].



Figure III.5:Charbons actifs [126].

III.5.2. Les adsorbants non conventionnels

Bien que les adsorbants conventionnels soient les préférés pour la décontamination des eaux, leur utilisation industrielle généralisée est limitée en raison du coût élevé. À ce titre, d'autres adsorbants non conventionnels alternatifs, principalement des produits biologiques, d'origines industrielles, agricoles et issues des industries forestières, ont été proposés, étudiés et utilisés comme adsorbants peu coûteux et efficaces[127,128]

Étant donné que la gamme d'adsorbants non conventionnels proposés dans la littérature est extrêmement vaste, il serait irréaliste de tenter de fournir une liste complète de documents efficaces potentiels. Par exemple, les déchets agricoles et les sous-produits des industries forestières comprennent les déchets de thé, café, coquilles de noisettes, coque d'arachide, sciure de bois, écorces, cosse de palmiste, cosse de noix de coco, coquilles d'amande, feuilles de cactus, feuilles de maïs et autres sous-produits. L'adsorption sur ces biosorbants a fait

l'objet de beaucoup d'attention, et des données abondantes sur leur performance peuvent être trouvées dans la littérature. Tous ces matériaux non conventionnels sont intéressants en raison du fait qu'ils sont abondants dans la nature, disponibles en grandes quantités, peu coûteux, et peuvent avoir un potentiel en tant que matériaux complexes en raison de leurs caractéristiques physicochimiques et une structure particulière [107].

Les différents déchets utilisés pour la production d'adsorbants à faible coût sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Déchets utilisés pour produire des adsorbants à faible coût [129].

Déchets ménagers	Déchets de fruits. Coquille de noix de coco. Pneus usés.
Déchets agricoles	Écorce et autres matériaux riches en tannins. Sciure de bois. Balle de riz Autres déchets agricoles
Matériaux de mer	Déchets de transformation des fruits de mer. Algues Mousse de tourbe
Déchets industriels	Déchets de pétrole Déchets d'engrais Cendres volantes Déchets d'industrie sucrière
Matériaux de sol et de minerais	Argiles Boue rouge Zéolites Minerais

III.5.2.1. Les déchets agricoles

Des recherches importantes ont été menées pour étudier la capacité biosorptive des déchets agricoles sous leur forme naturelle et modifiée. Des statistiques ont montré que les déchets agricoles dépassent 320 milliards de kilogrammes par an rien qu'aux États-Unis. Cela pose un grave problème à l'environnement. Leur utilisation dans l'adsorption pourrait contribuer de manière significative à la protection de l'environnement et des revenus

supplémentaires aux agriculteurs. L'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants est aussi une alternative rentable pour le traitement des eaux usées [130].

III.5.2.1.1. La sciure de bois

Les principaux composés structuraux du bois sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. A ces trois composés viennent s'ajouter des substances mineures telles que les extractibles de nature organique et des cendres [131]. Les sciures de bois représentent l'une des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux [132]. La valorisation de la sciure de bois comme support filtrant ou adsorbant dans l'épuration des eaux usées, nécessite une connaissance de structure et de texture du matériau [133]. La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats tels que des polluants, peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique (figure III.6).



Figure III.6 : Morphologie superficielle de la sciure de bois [134].

La modification du bois peut être faite à l'aide des produits chimiques comme les acides H_2SO_4 ou H_3PO_4 ou encore par des enzymes. Ce traitement a pour objectif d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. Cet objectif peut être atteint de plusieurs manières: en abaissant la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide à traiter, en augmentant la porosité de la matrice, ou en augmentant sa surface spécifique. En fonction du type de traitement, ces actions peuvent être conjuguées [135].

III.5.2.1.2. Le cône de Pin

Cône de pin, est un sous-produit agricole des plantations de pins cultivés pour l'industrie du bois, des pâtes de bois et du papier. Les pins sont des arbres de résineux dans le genre *Pinus* [136].

Les écailles du cône mûr sont composées de cellules épidermiques et scléréchymes qui contiennent de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine, de la rosine et des tanins dans leurs parois cellulaires qui contiennent des groupes fonctionnels polaires qui forment des sites actifs pour la sorption des polluants. Les cônes de pin (figure III.7) n'ont pas été utilisés à leur plein potentiel et sont habituellement jetés après la libération des graines ou laissés pourrir sur le sol de la forêt. Leur utilisation en biosorption de micropolluants pourrait réduire leur problème d'élimination de l'environnement, produire un biosorbant de décontamination des eaux usées rentable alternative et gagner un revenu supplémentaire pour les plantations de pins [137,138].



Figure III.7 : Cône ouvert avec des grains [139].

Le cône de pin a une capacité de piéger une grande quantité d'espèces polluantes comme les métaux et les colorants [140].

III.5.2.1.3. Les noyaux de fruits

Les noyaux constituent la plus grande partie (70-80%) des déchets solides des conserveries de fruits et des transformateurs de jus. En raison de leur haute énergie et de leurs faibles valeurs en cendres, les noyaux de fruits sont souvent séparés à l'intérieur de l'usine de transformation et utilisés comme combustibles solides pour réduire le coût de

l'approvisionnement en chaleur de production [141,142]. Alternativement, ils sont vendus dans des usines de confiserie pour être utilisés pour produire du persipan [143].

Les noyaux de fruits semblent être une bonne source de composés bioactifs, comme les phénols, les protéines, les minéraux, les fibres et les sucres.

Actuellement, la recherche scientifique s'est davantage concentrée sur la valorisation des noyaux de fruits qui peuvent être impliqués dans différents processus de valorisation parmi lesquels nous pouvons citer l'introduction dans l'alimentation des animaux (pour augmenter le taux de croissance chez les animaux), l'activité antivirale (l'utilisation du noyau de différents fruits comme un complément alternatif dans la médecine) et aussi l'utilisation comme adsorbant (la fabrication de charbon actif), tels que les noyaux d'olive, de pêche, d'abricot ou autres qui ont montrés des résultats très intéressants [144,145,146].

III.5.2.1.4. Les coquilles de fruits

L'utilisation des coquilles des fruits qui se retrouvent dans les décharges ménagères sous forme de déchets pour l'élaboration de charbon actif a un double avantage ; élaborer des charbons actifs de qualité à faible coût à partir d'un matériau local d'une part et valoriser des déchets afin de leur donner une valeur ajoutée d'autre part. Plusieurs études ont montré l'efficacité de ce charbon actif dans l'élimination des colorants textiles [147]. Par exemple, la coquille de noix de coco a été employée avec succès pour l'élimination de colorants comme : Remazol bleu R160, Ruby S2G et le Rouge 5R textiles [148], la coquille d'amande amère dans l'élimination de bleu de méthylène [149].

III.5.2.1.5. Les pelures de fruits et de légumes

Les fruits et légumes sont des produits alimentaires très utilisés. Avec le changement des habitudes alimentaires et l'augmentation de la population, la production s'est améliorée de façon exponentielle pour répondre à sa demande croissante ; on génère de 10 à 60 % des matières premières sous forme de pelures [144].

Les pelures de fruits et légumes constituent une source potentielle importante pour les produits naturels et les produits chimiques de valeur. Les stratégies de ses valorisations sont: produire des biocarburants, produire des biomatériaux par activité microbienne et développer des adsorbants efficaces pour le traitement des eaux usées [150].

De nombreuses études ont été faites pour produire des adsorbants à partir de pelures de fruits et de légumes tels que, la pomme, l'ananas, l'ail, et le concombre pour éliminer les colorants et les métaux lourds (tableau III.4) [151].

Tableau III.4: Pelures de fruits et de légumes et leurs applications comme adsorbant [151].

Nom commun des fruits et légumes	Applications
Pomme	Adsorbe 107,52 mg/g de bleu méthylène
Banane	Elimination de 90 % de plomb (II) et de cadmium (II)
Mandarin/ orange	Adsorbe 112,1 mg/g d'ions de plomb (II)
Pomme de terre et Carotte	Une dose de 3,0 g adsorbé 79,32% de nickel
Concombre	Une dose de 4 g/L adsorbé 81,4% de méthylène bleu
Ail	Adsorbe 142,86 mg/g de bleu méthylène

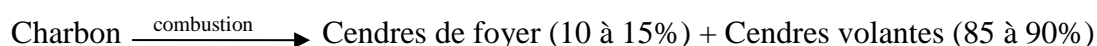
III.5.2.2. Les déchets industriels

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. Mais la plus importante est la décontamination des eaux. Récemment plusieurs recherches sont été menées sur les adsorbants alternatifs, naturels et efficaces à faible coût.

Pour les industries du sucre, elles produisent une grande charge polluante en termes de matières en suspension on cite particulièrement : la matière organique, la boue et la cendre volante de résidu de canne à sucre. Ces cendres volantes de bagasse ont été employées comme adsorbant pour l'élimination de divers polluants de l'eau [152].

III.5.2.2.1. Les cendres volatiles

Les cendres volatiles sont des résidus en poudre (figure III.8) inorganiques de procédé thermique et ses constituants chimiques comprennent 40-50% (w/w) de silice (SiO_2), 20-35% (w/w) d'alumine (Al_2O_3), 5-12% (w/w) d'oxyde de fer (Fe_2O_3), 12-30% (w/w) de carbone et de résidus non brûlés; plus précisément, ce sont les produits de la combustion de charbon dans les centrales thermiques, comme le montre l'équation suivante[153]:



En règle générale, les cendres volatiles sont obtenues par une séparation électrostatique ou une précipitation mécanique des fumées de combustion. Suivant le procédé de combustion

et le type de combustible, la cendre peut être siliceuse, silico-calcique ou sulfo-calcique, possédant dans certains cas des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques [152,154].



Figure III.8: Cendres volantes en poudre [155].

Des chercheurs ont déclaré que les cendres volantes étaient extrêmement variables et qu'ils adsorbent de capacité d'adsorptions extrêmement variables et bonnes, on les utilisant pour l'élimination des colorants et des phénols des eaux usées industrielles [156,157].

III.5.2.2.2. La mélasse

La mélasse est un sirop très visqueux, incristallisable, résultant du raffinage du sucre extrait de la betterave sucrière ou de la canne à sucre. Elle contient 40 à 50% de sucre, très riche en minéraux tels que le potassium, le calcium, le magnésium, le phosphore (tableau III.5). C'est une substance très nutritive pour les levures et les bactéries dans les fermenteurs [158,159].

La mélasse est valorisée comme édulcorant ou dans l'alimentation animale et humaine, elle est essentiellement destinée à produire de l'éthanol après fermentation alcoolique. Ce bioéthanol est essentiellement utilisé par l'industrie agroalimentaire, la parfumerie et la pharmacie galénique (comme solvant) ainsi qu'en biocarburant [160]. La mélasse peut aussi être utilisée pour la production de divers produits, tels que l'acide acétique (vinaigre), l'acide citrique, le glycérol, l'acide aconitique, le glutamate, la dextrans, l'acide itaconique et la lysine [161]. L'adsorption est l'une des méthodes utilisée pour la valorisation de la mélasse pour son rendement efficace prouvé par plusieurs études [162].

Tableau III.5 : Composition chimique des mélasses de betterave et de canne à sucre [163].

	Mélasse normale de betterave	Mélasse de canne à sucre
Matière sèche (%)	73	73
Matière minérale (% MS)	13	14
Matière azotée totale (% MS)	15	6
Sucres totaux (% MS)	64	64
Calcium (g /kg MS)	3.7	7.4
Phosphore (g/kg MS)	0.3	0.7
Potassium (g/kg MS)	82	40

III.5.2.3. Les produits de la mer

Les côtes marines ainsi que les océans possèdent les plus grandes richesses sur cette terre parmi lesquelles les algues. Ces entités constituent exclusivement la masse végétale des eaux marines. Elles sont définies comme étant des organismes photosynthétiques simples, typiquement autotrophes, pluri ou unicellulaires et sont considérées comme source de vie dans l'océan puisqu'elles y produisent l'oxygène. Elles sont considérées parmi les organismes végétaux les plus anciens sur ce monde [164].

Les algues sont des organismes aquatiques, elles constituent le premier maillon des chaînes alimentaires. Elles sont fréquentes aussi en eau douce, et sont plus rares en milieu aérien. Les algues forment un ensemble d'organismes très divers, de structures, de taille et de couleurs variées. Cette variété conduit à subdiviser le groupe des algues en trois grandes lignées qui s'opposent par un ensemble de caractères biochimiques, structuraux et fonctionnels: Les algues rouges ou Rhodophytes, les algues brunes ou Chromophytes et les algues vertes ou Chlorophytes (figures III.9) [165].



Figure III.9 : Différents types d'algues [166].

Certaines algues comme les algues brunes ont des propriétés d'échange d'ions importantes associées à leur teneur en polysaccharide. Bien que les algues aient démontré des capacités de sorption extrêmement élevées, les chercheurs ont observé que la biomasse avait tendance à se désintégrer et à gonfler, ce qui pourrait être utilisé efficacement pour les opérations de colonne [167]. Les modifications des algues par liaison croisée augmentent la stabilité et les propriétés mécaniques [168]. Des chercheurs ont étudié la biomasse des algues brunes comme précurseur du carbone actif [169]. Des algues vertes ont été aussi employées dans l'élimination des colorants [170].

III.5.2.4. Les matériaux du sol et des minerais

III.5.2.4.1. Les argiles

Les argiles sont des roches sédimentaires, composées de silicates, en général d'aluminium, plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée, ou bien fibreuse. Il existe trois grandes familles d'argile que l'on classe selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques qui constituent leurs feuillets (figure III.10). Les interstices entre les feuillets peuvent contenir des molécules d'eau ou des ions. Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 800 m²/g) et de grandes capacités d'échange cationique. Les argiles peuvent donc retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption [171].

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des métaux lourds dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la

concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la couche de Gouy [172].

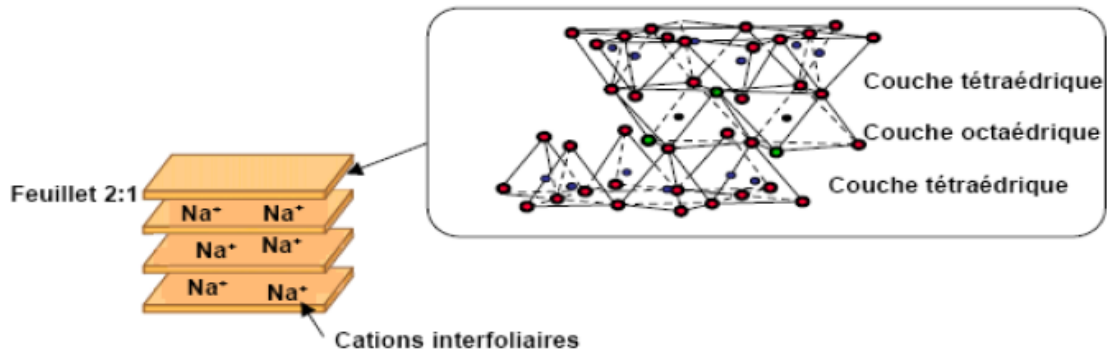


Figure III.10 : Structure des argiles [173].

III.5.2.4.2. Les zéolithes

Les zéolithes (naturelles ou synthétiques) sont des minéraux microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Ils se présentent sous la forme de poudre, granulés ou extrudés. On les appelle également tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensibles à la chaleur que les charbons. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons [174] et présentent également une excellente sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons ($\sim 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les zéolithes possèdent d'excellentes propriétés de complexation des composés soufrés et des molécules de colorants [175, 176, 177].

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques (tableau III.6) [173].

Tableau III.6 : Principales applications des zéolithes dans l'échange cationique [178].

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôle
Détergence	Zéolithe A (LTA) Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Libération de cations fertilisants

L'avantage de zéolithes est la simplicité de mise en forme pour un emploi en colonne sous forme de bille ou plus difficilement sous forme monolithe.

L'inconvénient des zéolithes réside dans le fait qu'elles sont très peu efficaces pour les effluents contenant de fortes concentrations en sels inactifs. Les zéolithes sont également instables à $\text{pH} > 10$ en raison de la dissolution de la structure alumino-silicatée [179].

III.6. Les bioadsorbants étudiés

Dans le cadre de notre travail on s'est intéressés à deux types de bioadsorbants : les déchets de la caroube et de glands.

III.6.1. Aperçu sur le bioadsorbant 1 : la caroube

La caroube est un fruit de caroubier qui pousse naturellement dans toute la région méditerranéenne (figure III.11). Elle est constituée de 40 % de sucres (glucose et saccharose), 35 % d'amidon, 7 % de protéines, et, dans des proportions plus faibles, des graisses, des tannins et des sels minéraux. La caroube est riche en calcium, phosphore, magnésium, silice, fer et pectine [191].



Figure III.11 : Gousses de la caroube [192].

De multiples utilisations ont été trouvées pour la caroube, par exemple comme substitut du chocolat tardif utilisé dans une grande variété de produits de confiserie et de boissons ainsi que comme édulcorant général. La caroube est également utilisée pour fabriquer de la mélasse, de l'alcool et un substitut du café. Les industries tirent du caroubier deux produits très différents utilisés abondamment par l'industrie alimentaire : la farine de caroube et la gomme de caroube (additif alimentaire E-410). Pendant le processus d'extraction de la gomme de caroube, quelques sous-produits comme la farine de germes ou la pulpe sont obtenus. La farine de germes (utilisée dans les aliments pour les enfants) et la pulpe (utilisée comme aliment diététique, comme remplaçant du chocolat, ou encore comme une alimentation animale) [193].

Des études sont menées pour l'utilisation des déchets de la caroube comme bioadsorbant pour l'élimination de quelques colorants (violet d'éthyle, Noir réactif 5) et métaux lourds (Cd^{+2} , Co^{+2}) [194,195]. D'autres chercheurs ont utilisé les déchets de caroube comme précurseur abondant, bon marché et disponible pour produire un nouveau charbon nanoporeux, par une activation chimique ZnCl_2 , pour l'élimination des colorants textiles anioniques [193].

III.6.2. Aperçu sur le bioadsorbant 2 : le gland

Le gland est un fruit sec avec une cupule. Il est constitué d'une graine enveloppée par un péricarpe lisse assez dur de couleur brune (Figure III.12). Il constitue une source nutritionnelle très importante pour les ruminants et la volaille.

Le gland est un aliment énergétique vu sa richesse en amidon 71.37% en matière sèche (MS). Il est très riche en lipides 7-14.4%. Il est pauvre en vitamine B1, B2, sa teneur en tanin varie de 0.70 à 8.90% (MS). Les tanins existent en quantité importante à côté des glucides, notamment dans les fruits verts au cours de la maturation, ils dispersent en même temps que les sucres s'accumulent [196].



Figure III.12 : Glands de chêne [197].

Les déchets de gland sont des adsorbants efficaces car il contient du tanin hydrolysable. Ce dernier contient les groupes polyphénols ont une forte affinité pour les ions de métaux lourds tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le cobalt, le zinc, etc [198].

Les déchets de gland sont utilisés comme matière première pour la préparation de charbon actif par activation physique avec $H_2O - CO_2$ et un processus de prétraitement en deux étapes. Le $ZnCl_2$ et le HCl ont été sélectionnés comme agents chimiques pour le prétraitement dans la procédure d'imprégnation. Il est généralement reconnu que le CO_2 développe principalement une microporosité et que H_2O produit une distribution de taille de pore plus large, avec un développement plus important de micropores et mésopores [199].

Des expériences ont été menées pour éliminer des différents colorants et métaux lourds, tels que : le vert brillant (BG), le bleu de méthylène (MB), l'acridine orange (AO), le vert malachite (MG) [200,201], les ions $Pb(II)$ et les ions $Cr(VI)$ [193,202], par une technique d'adsorption en utilisant du charbon actif préparé à partir de gland.

III.7. Activation des matériaux

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit fortement poreux.

L'activation des matériaux peut être effectuée par deux méthodes différentes : l'activation chimique et l'activation physique ; la différence entre elles est liée principalement au procédé et aux agents d'activation utilisés [180].

III.7.1. L'activation chimique

L'activation chimique s'effectue sous atmosphère inerte, la température est comprise entre 400°C et 800°C. Cette étape a lieu après l'imprégnation de précurseur par un agent activant qui peut être l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), les carbonates alcalins, l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les agents d'activation chimiques possèdent un fort potentiel réticulant et déshydratant [181].

L'activation chimique est suivie par une étape de neutralisation et de lavage pour éliminer les agents chimiques et les produits des réactions inorganiques [182].

III.7.2. L'activation physique

La méthode d'activation physique est un processus en deux étapes: la pyrolyse, première étape, consiste à soumettre le précurseur à une température comprise généralement entre 700 et 1000°C sous atmosphère inerte et la seconde étape constitue l'activation. Elle consiste en une gazéification partielle de la matière pyrolysée à une température comprise entre 800 et 1100°C. Cette opération conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique. Les gaz oxydants couramment utilisés sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. La température de traitement se situe dans le domaine 750-850°C pour la vapeur d'eau et jusqu'à 1 000°C pour le CO_2 [182].

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence les différentes données concernant les adsorbants conventionnels et non conventionnels.

L'accent a été porté sur les adsorbants non conventionnels qui sont intéressants en raison du fait qu'ils sont abondants dans la nature, disponibles en grandes quantités, peu coûteux. Ils peuvent constituer des substituts aux charbons de haute qualité qui passent par un traitement d'activation afin d'obtenir une très bonne porosité. Ces charbons sont couramment employés dans les industries ce qui permet de réduire les taux de déchets et le coût à la fois.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour l'étude de la pollution des eaux, leurs ressources, les différents contaminants organiques et inorganiques ainsi que les procédés utilisés dans les traitements des eaux.

L'eau est une ressource renouvelable menacée en permanence par des pollutions d'origine agricole, d'origine industrielle, etc. Une attention particulière est portée sur les polluants organiques et inorganiques, notamment sur les colorants et les métaux lourds. Ce choix est lié surtout au fait que les rejets de la zone industrielle d'Akbou pollue l'Oued Soummam, et présentent une grande menace à l'environnement.

Pour remédier à cette menace environnementale la technique d'adsorption est considérée comme le moyen simple et efficace. Cette technique conduite en système batch, largement répandue dans les industries, est liée au choix de l'adsorbant le plus adéquat, qui est primordial dans le traitement des eaux usées.

Les meilleures performances d'un procédé d'adsorption sont étroitement liées à une affinité entre le solide et le soluté et à l'optimisation des principaux paramètres opératoires tels que le pH, la concentration, la température.... D'après la règle de Lundenius : " moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ".

Les recherches qui ont été menées dans ce domaine ont montré que plusieurs types de déchets de bioadsorbants (industriels, agricoles, océaniques, sol, minerais, ...) tels que sciure de bois, noyaux de dattes, pelures de fruits et légumes peuvent être utilisés pour remplacer les adsorbants classiques qui sont parfois onéreux (gel de silice, zéolithes, charbon actif commercialisé). L'exploitation de ces déchets permet d'une part, réduire leurs quantités souvent jugées considérables et ayant un impact environnemental néfaste, et d'autre part, leur valorisation mettra en avance des techniques et des procédés efficaces avec un impact économique optimal.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Clark, R.B. (2001). Marine pollution, 5^{ème} édition Oxford University Press.
<http://bookboon.com/en/marine-pollution-ebook>.
- [2] Zgheib, S.(2009).Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctorat de l'école nationale des ponts et chaussées.
- [3] Mimanne, G. et al. (2014).Study of the adsorption of heavy metals (Pb and Cd) in aqueous solution on activated Carbon and Sodium montmorillonite from western Algeria. J.Mater.Environ. Sci. 5(4): p. 1298-1307.
- [4] Mansour, H., et al.(2011).Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24(3): p. 209-238.
- [5] Ong, S.-A., et al.(2010).Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge. J Science Asia, 36(3): p. 204-209.
- [6] Bouaziz Karime. I. (2014).Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Université de Toulouse. Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [7] Groupe d'éducation et d'éco surveillance de l'eau - G3E(2013), le lien du site :
https://www.g3e-ewag.ca/ressourcesinteractives/capsules/eau_societe/sante_pollution_eau.html
- [8] Akra, Laaldja. (2015).Elimination du sulfaméthoxazole (SMX) par adsorption sur un déchet forestier (caroube sauvage). Thèse de doctorat. Université Ferhat ABBAS, Sétif 1.
- [9] <http://www.ac-grenoble.fr/armorin.crest/beespip3/spip.php?article2022>
- [10] Owa, F.D,(2013).Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. Mediterranean journal of social sciences, vol. 4, no 8, p. 65.
- [11] <http://www.osi-perception.org/La-pollution-de-l-eau-un-fleau-invisible.html>
- [12] Kenneth M. Vigil. (2003).«Clean Water» an introduction to waterquality and water pollution control, 2nd édition,Environmental Engineer, Oregon State University Press Corvallis.
- [13] Habbar Chafika. (2005). Surveillance de la qualité bactériologique des eaux de baignade, cas des plages d'Ain-Franin et de Kristel. Mémoire de magister en science de l'environnement et climatologie.D.pt, de physique. Université d'Oran.
- [14] Roquer. (1980).Fondement théoriques du traitement biologique des eaux volume 1,2 édition. Technique et documentation. Lavoisier Paris. P : 132-145.
- [15] <https://www.lenntech.fr/eaux-souterraines/pollution-sources.htm#ixzz6T0jVd7WH>
- [16] Justin Kambale Luvagho. (2013).la pollution de l'eau : impact et perspective. Mémoire de institue supérieur de développement rurale de Goma.

Références bibliographiques

- [17] G. Crini, P.M. Badot. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses universitaires de Franche-Comté.
- [18]-D. Pokhrel, T. Viraraghavan. (2004). Treatment of pulp and paper mill waste water. Review science of the total environment. P37-58.
- [19] Emilian Koller. (2004). Traitement de pollutions industrielles. 1ère édition, DUNOD.
- [20] M. Marchand. (1989). La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques synthèse bibliographique. Revue des Sciences de l'Eau, 2, 229-264.
- [21] Tababouchet Sihem. (2017). Etude de la pollution des eaux superficielles et souterraines du bassin versant du sebaou. Mémoire de master école nationale supérieure d'hydraulique – arbaouiabdellah. Blida. p : 19-20.
- [22] T. Rana, S. Gupta, D. Kumar, S. Sharma, M. Rana, V.S. Rathore and B.M.J. Pereira. (2004). Toxic Effects of Pulp and Paper-Mill Effluents on Male Reproductive Organs and Some Systemic Parameters in Rats, Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology, Vol. 18, N°1, pp. 1 - 7.
- [23] M. Ali and T.R. Sreekrishnan. (2001). Aquatic Toxicity from Pulp and Paper Mill Effluents, Journal of Advances in Environmental Research, Vol. 5, N°2, pp. 175 - 196.
- [24] M. Daoud et O. Benturki. (2014). Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa 155 – 162.
- [25] M. Auta, B.H. Hameed . Chitosan. (2014). clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, Chemical Engineering Journal 237 352–361.
- [26] Bouazza Fayza. (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire magister de l'université d'Abou Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [27] Jean-Victor Pradeau, Hélène Salomon, François Bon, Romain Mensan, Mathieu Lejay et Martine Regert. (2014). Les matières colorantes sur le site aurignacien de plein air de Régismont-le-Haut (Poilhes, Hérault), Bulletin de la Société préhistorique française. Tome 111, numéro 4. Page 8.
- [28] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. (1993). Chimie des couleurs et des odeurs. Éditeur Nantes, Culture et technique.
- [29] Chetioui Souheyla, (2010). Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Mémoire de magister en chimie Université Mentouri Constantine.
- [30] N. Bhattacharyya, (2010). Natural Dyes for Textiles and Their Eco-friendly Applications. Website IAFL Publications. New Delhi.

Références bibliographiques

- [31] A.K. Samanta, A. Konar, (2011). Dyeing of textiles with natural dyes, in *Natural Dyes*, ed. by E.P.A. Kumbasar InTech Open Access Publisher, Rijeka Croatia, p. 29–52.
- [32] Pigments d'origine animale. Le lien de site :
<https://www.encre-et-imprimante.fr/pigments-origineanimale>
- [33] <https://www.colorey.com/fr/colorants-pigments-industriels/pigments/pigments-mineraux.html>
- [34] Batra N. Devi J.(2015). Synthesis, characterization and antimicrobial activities of mixed ligand transition metal complexes with isatinmonohydrazone Schiff base ligands and heterocyclic nitrogen base. *Spectrochimica Acta Part A: journal of Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 135, p. 710-719.
- [35] Sophie De Reguardati et William Barthe.(2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie: aspects physico-chimiques. Article p6.
- [36] F.Benamraoui, (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Diplôme de Magister. Université Ferhat Abbas –Sétif-Algérie.
- [37] K. Hunger, (2003). *Industriel dyes : chemistry, proprieties, application*, Edition WILEY-VCH.
- [38] N. Barka. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir.
- [39] Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V(1995). Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research*,29. p2206-2210.Elsevier
- [40] A. Demirbas. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: *Journal of Hazardous Materials* 167 1–9.
- [41] Benaissa.A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelles, Mémoire de l'université Tlemcen.
- [42] Maurya MS, Mittal AK, Correl P. (2008). Evaluation of adsorption potential of adsorbents: A case of uptake of cationic dyes. *J. Envir. Biol.*, 29(1): 31-36.
- [43] Vanessa P, Andrin A, Le Behec M, Lacombe S, Frayret J, Pigot T. (2017). Couplage photocatalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G. *Revue des Sciences de l'Eau*, 30(1): 35–39.
- [44] Madhura C, Priyanka S, Charmi N, Sunil K, Sonali D. (2014). Removal of dye by adsorption on various adsorbents. *Inter. J. Sci. Eng. And Technol. Res.*3(4):835-840.

Références bibliographiques

- [45] Willmott N.J. Guthrie J.T. Nelson G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the society of dyers and colourists*, 114, p 38-41.
- [46] <https://metaphysicsspeaks.com/poisoning-america-the-d%C2%ADevil-week%C2%ADnow-2018/>
- [47] C.Biney, A.T.Amuzu, D.Calamari, N.Kaba, I.L.Mbome, H.Naeve, O.Ochumba, O.Osibanjo, V.Radegonde et M.A.H.Saad.(1994). Etude des métaux lourds. Rome, FAO <http://www.fao.org/3/V3640F/V3640F04.htm>.
- [48] Bourrelier P.H., Berthelin. J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. CR. AccSci, 42. Edition Lavoisier Paris.P.98.
- [49] Zoller,W.H. (1984). Anthropogenic perturbation of metal fluxes into the atmosphere. Nriagu, J.O (editor), changing metal cycles and human health, Dahlem Konferenzen, springer verlag, Berlin,PP 27-41.
- [50] UNEP. Oceans and Coastal Areas Programme Activity Centre. (1988). GESAMP: arsenic, mercury and selenium in the marine environment. Rapport des Nations Unies bibliothèque numérique.P:172.
- [51] Borsali Sofia, (2015). Evaluation de la contamination métallique dans trois organes (foie, gonades et muscle) du Rouget de roche *Mullus surmuletus* (L.1758) par quatre métaux lourds (Zn, Cu, Cd, Pb) pêché dans la baie d'Oran p17-33. Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen.
- [52] Callender, E. (2003). Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.) *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105.
- [53] ATSDR. (1999). Toxicological Profiles for aluminium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA:U.S department of Health and Human Services. Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
- [54] Baize D. Paquereau, H. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. *Revue Etude et gestion des sols*, vol. 4, p. 77-94.(France).
- [55] Casas, Stellio. (2005). Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb,Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat de l'université du sud Toulon Var. 314p.cosmochimica Acta. Elsevier 59(7): 1217-1232.
- [57] Pichard, Annick. (2003). Cuivre et ses dérivées. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERISP : 66-90.

Références bibliographiques

- [58] Mahan, B.H. (1987). Chimie cours universitaire; fonds inter amricain pour l'éducation S.A.
- [59] Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberf F,W. Friberg L. (2007). Handbook on the toxicologie of metals. 3éme édition. Academic press. p.1024.
- [60] Zhang, L. & Wang, W. X. (2007). Waterborne cadmium and zinc uptake in a euryhaline teleost *A. canthopagrus schlegelii* acclimated to different salinities. *Review Aquatic Toxicology*, 84(2): p.173-181.Elsevier.
- [61] Forstner U., Wittmann G.T.W. (1983). *Metal Pollution in Aquatic Environment*. Springer- Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. Tokyo. 486.
- [62] <https://www.senat.fr/rap/100-261/100-26195.html>
- [63] Okumura T. (1992). Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone. *J. Water Pollut. Research*.15, 62-69.
- [64] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, 247-255.
- [65] François Zaviska. (2011). Modélisation du traitement de micropolluants organique par oxydation électrochimique. Thèse de doctorat de l'université du Québec. page27-28.
- [66] Vandevivere P.C., Bianchi R. and Verstraete W. (1998). Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 289-302.
- [67] Forgacs, E., Cserhàti, T. and Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from waste waters. *Review. Environment International*.30, 953-971.
- [68] L. Hecini, S. Achour. (2010). Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation floculation. *Sciences & Technologie B. Sciences de l'ingénieur*. p. 35-40.
- [69] Daniel Gagnon. (2000). Nouvelle approche de traitement des eaux usées papetières. Thèse doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières. p56-57.
- [70] Yves Mottot. (2000). Coagulants et floculants, Texte de la 279 e conférences de l'Université de tous les savoirs.
- [71] B. Tremillon. (1965). Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier-villard, thèse de doctorat Paris 6.
- [72] J. Korkish. (1989). *Handbook of ion exchange resins, their application to inorganic analytical chemistry*. Vol I à VI.CRC Press. Boca Raton. Florida.
- [73] Emilie Lafond. (2013). Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne. page 7.

Références bibliographiques

- [74] Perry et Don W. Green. (1999). Perry's chemical engineers 'handbook'. McGraw-Hill Professional; 7th Edition.
- [75] Gadiri, A. (2014). Préparation des composites bentonite-dérivés de p4vp application à la rétention des colorants textile. Mémoire de master de l'université de Tlemcen UABT.
- [76] Bertrand Sancey. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental. Ecologie, Environnement. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté. p116.
- [77] Boulkrah H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda.
- [78] Khouloud Jhimi. (2018). Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à base d'argile, Mémoire de maîtrise. Université du Québec. P16-35.
- [79] Erkey, C. (2011). Thermodynamics and dynamics of adsorption of metal complexes on surfaces from supercritical solutions. *Supercritical fluid Science and Technology*. P 41-77. Elsevier.
- [80] E. Koller. (2005). Aide-mémoire Génie chimique. Livre 2ème Edition DUNOD. 364-366.
- [81] Elham farouk Mohamed. (2011). Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. P 6.
- [82] Bouaziz. A. (2009). Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Mémoire de Master. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique. Alger.
- [83] Sana Nouacer. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar – Annaba. page 25.
- [84] Moubarak F. (2012). Elimination d'un colorant en solution aqueuse par un adsorbant naturel « les pelures de bananes », Mémoire de master de l'université Hassan II de Casablanca.
- [85] Nait Merzoug Nesrine. (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de l'université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, P 30.
- [86] Schay, G. and L. Nagy. (1961). Nouveaux aspects de l'interprétation des isothermes d'absorption de mélanges liquides binaires sur des surfaces solides. *Journal de Chimie Physique*. P149-158.
- [87] Matthieu Lépinay. (2014). Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité. *Material chemistry*. Thèse de doctorat de l'université Montpellier 2, p29.

Références bibliographiques

- [88] Cendrine Gatumel Henri Berthiaux et autres. (2018). L'isotherme d'adsorption, Sciences et Technologies des Poudres https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_IsothermeAdsorption.html.
- [89] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan et al. (1960). Adsorption part X. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc*, vol. 3973.
- [90] Belaid Ouahiba. (2017). Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, Thèse de doctorat, Université KasdiMerbah – Ouargla.
- [91] D A John Wase, John Wase. (1997). Biosorbents for Metal Ions. Editor CRC Press, Londres, UK, 238 p.
- [92] McKay G. (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, p 186.
- [93] Dulman V., Cucu-Man S.M. (2009). Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1457-1464.
- [94] Goswami A, Purkait M.K. (2010). Kaolin as an Adsorbent for Color Removal. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 8, p131-160.
- [95] Crini G., Badot P.M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33, 399-447. Journal Elsevier.
- [96] Allen S.J., Koumanova B. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy* 40, 175-192.
- [97] I Salam, T.J. Bandoz. (2003). Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, *Journal of colloid and interface Science* vol264 p.307-312.
- [98] Chitour Chems Eddine. (2013). Physico-chimie des surface: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, livre tome 2, Office des publications universitaires. p415-17.
- [99] Bagane, M. and S. Guiza. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*. Elsevier.
- [100] H. Boulkrah. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de master de l'université de Skikda. p59.
- [101] De Flora S. Wetterhahn K.E. (1989). Mecanisms of chromium metabolism and gemotoricity. *Review life chemi reports*, 7, p : 169-244.
- [102] P. Trambouze. (1993). Réacteurs Chimiques-Technologie. Article Réf : J4020 v2, *Techniques de l'Ingénieur*.

Références bibliographiques

- [103] C. Meziti. (2009). Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile, Mémoire de magister, Université Abderrahmane mira de Bejaïa.
- [104] Y.Önal, C. Akmil-Başar, Ç.Sarici-Ozdemir. (2007). Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, Journal of Hazardous Materials 146 194-203.
- [105] Langmuir, I. (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Amer. Chem. Soc. p1361-1403.
- [106] Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem., 57, 385-470.
- [107] Grégorio Crini, Eric Lichtfouse. Lee D. Wilson, Nadia Morin Crini. (2018). Conventional and non conventional adsorbents for wastewater treatment, Review: Environmental Chemistry Letters, P1-8.
- [108] Nabil Ettlili. (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture de dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat de l'institut national de polytechnique de lorraine, P45.
- [109] Rouquerol P., Luciani F., Llewellyn L., Denoye L J., Rouquerol R. (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur.
- [110] M. Wael Aboussaoud. (2014). Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usée pétrochimique, Thèse de doctorat de l'institut national Polytechnique de Toulouse, Page 66-67.
- [111] Rouquerol, J. Rouquerol, F. Sing, K. S. W. (1998). Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Editor: Academic Press. 2nd edition.
- [112] N'guessan Joachim krou. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organique. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Page 27.
- [113] A. J. Fletcher. (2008). Porosity and sorption behaviour, Adsorption, review.
- [114] Marianne Miguet. (2015). Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Thèse de doctorat de l'université Perpignan Via Domitia, p23-24.
- [115] Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. (1938). Adsorption of gases in multi molecular layers. Journal of the American Chemical Society 60. P.309-319.
- [116] Prutton, Martin. (1994). Introduction to Surface Physics. Oxford University Press. ISBN 978-0-19-853476-1.

Références bibliographiques

- [117] A. Chehema, H.F. Longo. (2001). Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail, *Revue des énergies renouvelables: production et valorization biomasse*. P 59-64.
- [118] Aronica C. (2009). *Diffraction Des Rayons X : Techniques Et Etudes Des Structures Cristallines*. Ressources Scientifiques Pour L'enseignement De La Physique. Cours. École Normale Supérieure de Lyon.
- [119] Arris, S., Chebira. (2008). *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales*, Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, P 26.
- [120] Meiffren V. (2011). *Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliage de zinc par des voies sol-gel au milieu aqueux ou faiblement solvanté*. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III, France.
- [121] C.E. Chitour. (2004). *Physico-chimie des surfaces, Tome 2 : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. 2^{ème} édition OPU.
- [122] Sun L. M. Meunier F. (2003). *Adsorption : Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur*. Technologies de l'eau, vol. 2, P 2730.
- [123] Dabrowski A. (2001). *Adsorption-from theory to practice*. *Advances Colloid and Interface Science* 93,135-224. Article Elsevier.
- [124] Dabrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005). *Adsorption of phenol by activated carbons – a critical review*. *Chemosphere* 58, 1049-1070.
- [125] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. (2000). *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions*. *Review ChemPhysCarbon* 27:227–405.
- [126] Noël Raymond. (2015). *Etude et développement de substrats microporeux pour l'adsorption du radon et son application en physique du neutrino*. Thèse de doctorat de l'école doctorale physique et sciences de la matière, Université D'Aix-Marseille, P53.
- [127] Gadd GM. (2009). *Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment*. *J ChemTechnolBiotechnol* 84:13–28.
- [128]-Crini G, Badot PM (eds). (2010). *Sorption processes and pollution*. PUF, Besançon, Review, P 489.
- [129] Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., (1992). *Low-cost adsorbents for waste and waste water treatment*, *Review. Sci. Total Environ*, P31-116.
- [130] Albert Jerry Kafushe Kupeta. (2014). *Synthesis of cross-linked pine cone biosorbent and its applications in industrial wastewater treatment*. Mémoire de magister de l'université de Vaal, Afrique du sud, P16-17.

Références bibliographiques

- [131] Jean Génard Ndong Engone. (2015). Développement de matériaux cimentaire à base de sous-produits bois-Mise en forme par extrusion et vibro compactage. Thèse de doctorat de l'université d'ARTOIS, Page13.
- [132] J. F. Fiset, G. F. Blais, R. Ben cheikh and R. D.Tyagi. (2000). L'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'eau*. P328.
- [133] Cases J. M, Villieras F., Michot L. (2000). *Sciences de la Terre et des Planètes*. Académie des Sciences. Paris. *Earth and Planetary Science Letters - Journal-Elsevier*. P :763 - 773.
- [134] S. Ben youcef, Dj. Harrache (2014). Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre « Pinus sylvestre ». *Review of journal of materials and environmental science*, page 768.
- [135] Mahmoudi K. HamdiN. Srasra E. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from date pits by chemical activation with zinc, chloride for methyl orange adsorption. *J. Mater. Environ. Sci. Review*, 5 (6) 1758-1769.
- [136] Ryan, M.G. (1999). *The Complete Pine*, Bioscience journal. 49(12). P 1023-1024.
- [137] Robbins, W.W., Weier, T.E. And Stocking, C.R. (1957). Botany-an introduction to plant science, *journal of soil science*. 84(2), P. 180.
- [138] Sakagami, H., Takeda, M., Kawazoe, Y., Nagata, K., Ishihama, A., Ueda, M. end Yamazaki, S. (1992). Anti-influenza virus activity of a lignin fraction from cone of pinus parviflorasieb. ET zucc, *In Vivo journal*. 6(5), P 491-495.
- [139] Hassan Sbay, SaidHajib. (2016). Le pin pignon, une espèce de choix dans le contexte des changements climatiques. Editeur Centre de recherché forestière royaume du Maroc. P30.
- [140] Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B. And Modise, S.J. (2009). Removal of copper (ii) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*. 168(2-3), pp. 909-917.
- [141] Skoulou, V; Zabaniotou, A. (2007). Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production. *Review, Sustain. Energy Rev*, 11, 1698–1719.
- [142] Arvelakis, S; Gehrman, H; Beckmann, M; Koukios, E.G. (2005). Preliminary results on the ash behavior of peach stones during fluidized bed gasification: Evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments. *Biomass Bioenergy Journal - Elsevier*, 28, 331–338.

Références bibliographiques

- [143] European Food Safety Authority (EFSA). (2016). Acute health risks related to the presence of cyanogenic glycosides in raw apricot kernels and products derived from raw apricot kernels. *EFSA J.* 14, 1–47.
- [144] Cristina-Gabriela Grigoraş. (2012). Valorisation des fruits et des sous-produits de l'industrie de transformation des fruits par extraction des composés bioactifs. *Sciences agricoles. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.* P24-27.
- [145] Rashed, M. (2006). Fruit stones from industrial waste for the removal of lead ions from polluted water. *Environmental monitoring and assessment Journal-Springer*,119(1-3): p. 31-41.
- [146] Bohli, T. et al. (2015). Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie - Journal - Elsevier*.18(1): p. 88-99.
- [147] Caturala, F. Martin-Martinez, J.M. Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinso, F.,Torregrosa, R. (1988). Adsorption of substituted phenols on activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 124, 528-534.
- [148] Vieira A P., Santana S A A., Bezerra C W B., Silva H A S., Chaves J A P., Melo J C P., Silva Filho E C., Airoidi C. (2011). Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, *Orbigny aspeciosa*. *Chemical Engineering Journal - Elsevier*.Vol 173.
- [149] Houcine Benaissa, Asma Benaissa, Zoubida Senouci-Berekci. (2014). Assays of acid dye removal from synthetic aqueous solution using orange (Clementine variety) peel in batch, *International Conference Hammamet, Tunisia*.
- [150] Nayak, A, Bhushan, B. (2019). An overview of the recent trends on the waste valorizations techniques for food wastes. *J. Environ. Manag.* 233, 352–370.
- [151] HarshKumar ,y, KanchanBhardwaj,y , Ruchi Sharma. (2020). Eugenie Nepovimova and al. *Fruit and Vegetable Peels: Utilization of High Value Horticultural Waste in Novel Industrial Applications Review* P13.
- [152] Ferraiolo G., Zilli M., Converti A. (1990). Fly ash utilization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol47, p281-305.
- [153] Alemany, L.J., Jimenez, M.C., Larrubia, M.A., Blasco, F., Delgado, F. (1996). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption on to coal fly ash. *Adsorp. J Sci. Technol.* 13, 527-536.
- [154] Fabien Ayrinhac. (2005). Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil. *Matériaux. Thèse de doctorat INSA de Toulouse*, P8.

Références bibliographiques

- [155] https://www.sbm-mill.com/materials/flyash.html?a=s2&campaign=1337316954&keyword=kwd1972691093&dev=c&ad=420319766154&gclid=CjwKCAjwyo36BRAXEiwA24CwGV_RKQjA7WUHyR_52zenuDDQp_EldwuOZ9xfeKrqICoNNaisK05NMBoC6pAQAvD_BwE
- [156] Boyd, S.A. (1982). Adsorption of substituted phenols by soil. *Soil Science Journal-Springer*. 134, 337-343.
- [157] Kumar, S., Upadhyay, S.N., Upadhyay, Y.D. (1987). Removal of phenol by adsorption of flyash. *J.Chem.Technol. Biotechnol.* 37, 281-290.
- [158] Younsi Sara. (2018). Substitution du réactif d'hydroxyacétate de plomb par les réactifs de Carrez lors du dosage des sucres invertis dans la mélasse de betterave sucrière. Mémoire de magister de l'université de Fès Maroc P13.
- [159] Hlim Rabab. (2016). Evaluation des pertes en sucres dans la mélasse au cours de la clarification, Projet de fin d'études de l'université de Fès Maroc, P22.
- [160] R.M. Patel A.J. Desai. (2003). Bio surfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* GS3 from molasses, *Letters in Applied Microbiology* ;Wiley Online Library. Volume 25, pages 91–94.
- [161] Alfa Arzate. (2005). Extraction Et Raffinage Du Sucre De Canne, Centre de recherche de développement et de transfert technologique en Acériculture. Saint-Norbert d'Athabaska P22.
- [162] Patil, C.S., et al. (2020). Sugarcane molasses derived carbon sheet@ sea sand composite for direct removal of methylene blue from textile wastewater: Industrial wastewater remediation through sustainable, greener, and scalable methodology. *Separation and Purification Technology Journal - Elsevier*, p. 116997.
- [163] Bernard, M.; Chapoutot, P.; Chatelet, M.; Gueroult, M.; Jubert, M.; Morel d'Arleux F.; Taccard, M.; Mariani, M.; Tierny, M., 1991. Synthèse sur la mélasse. Comité des sous produits – RNED Bovins.
- [164] Cabioc'h J. FJY, Le Toquin A., Boudouresque C.F., Meinesz A., Verlaque M. (1992). Guide des algues des mers d'Europe : Manche/Atlantique. Éditeur : Delachaux&Niestlé.
- [165] H.des Abbayes and all. (1978). Précis de Botanique, végétaux inférieurs (volume 1). Editeur Masson. 2ème édition.
- [166] flavieD, Généralités sur les algues. (2011). Le lien de site : <http://ptut-utilisation-des-algues-en-industrie.e-monsite>.
- [167] Gupta, V.K, Ali, I. (2001). Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash- a sugar industry waste. *Water Research-Elsevier*. 35, 33-40.

Références bibliographiques

- [168] Rathinam, A., Rao, J.R., Nair, B.U. (2011). Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42, 952-956.
- [169] Holan, Z.R., Volesky, B., Prasetyo, I. (1993). Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng. Wiley Online Library*.41, 819-825.
- [170] Lim, S.L., Chu, W.L., Phang, S.M. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource technology- Elsevier*.vol. 101, no 19, p. 7314-7322.
- [171] Bourg, A.C.M. (1988). Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. In: W. Salmons, U. Forstner (éditeur.), *Chemistry and biology of solid waste*, p. 3-30. Springer Verlag, New York.
- [172] Ibn Ghazala M. (2009). Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V - Agdal Rabat-Maroc.
- [173] Sana Nouacer. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, Page 31-32.
- [174] Babel S, Kurniawan T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* 97,P 219-243.
- [175] Benkli Y.E., Can M.F., Turan M., Eli M.S.C. (2005). Modification of organo zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*.Journal-Elsevier 39.P 487-493.
- [176] Armagan B., Turan M., Celik M.S. (2004). Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Journal Desalination-Elsevier*. 170, P 33-39.
- [177] Ozdemir G., Ceyhan N., Manav E. (2005). Utilization un alginate beads for Cu (II) and Ni (II) adsorption of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonasluteola* Tem05. *World Journal of Microbiology* 21, 163-167.
- [178] YounèsBouizi. (2005). Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un coeur de zéolithe – Etude des processus de formation. Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace – Mulhouse, France. P8.
- [179] Osmanlioglu, A.E. (2006). Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *Journal of Hazardous Material*, 137(1), p. 332-335.
- [180] Ljubisa R. Radovic. (2008). *Chemistry and Physics of carbon*; vol (30) book, 1st edition. Editor CRC press, P1-36.

Références bibliographiques

- [181] Imran Ali, Mohd. Asim, Tabrez A. Khan. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from waste water. *Journal of Environmental Management*, Page 171,172.
- [182] Christelle Vagner. (2003). Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse. Thèse de doctorat de l'université de Lorraine. P17-34.
- [183] Hazourli, S., M. Ziati, et al. (2007). Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes. *Revue des énergies renouvelables, ICRES7*. vol. 7, p. 187-192.
- [184] Amin, N. K. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Journal Desalination-Elsevier*. 223(1-3): 152-161.
- [185] Gündoğan, R., B. Acemioğlu, et al. (2004). Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *Journal of colloid and interface science* 269(2): 303-309.
- [186] Fayoud, N., S. A. Younssi, et al. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J. Mater. Environ. Sci* 11: 3295-3306.
- [187] Deniz, F., S. Karaman, et al. (2011). Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Journal Desalination-Elsevier* vol. 270, no 1-3, p. 199-205.
- [188] Kumar, M., A. K. Singh, et al. (2020). Biosorption of Hg (II) from aqueous solution using algal biomass: kinetics and isotherm studies. *Heliyon journal*. vol. 6, no 1, p. e03321.
- [189] Mallampati, R., L. Xuanjun, et al. (2015). Fruit peels as efficient renewable adsorbents for removal of dissolved heavy metals and dyes from water. *Journal ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, no. 6, p. 1117-1124.
- [190] Mahjoub, B. I. Fkih, et al. (2009). Élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses par adsorption sur feuilles brutes de *Posidonia oceanica* (L.): cinétiques, équilibres et modélisation. *Déchets-Revue francophone d'écologie industrielle*. Sousse: 19-26.
- [191] Lizardo, R., Canellas, J., Mas, F., Torrallardona, D., & Brufau, J. (2002). L'utilisation de la farine de caroube dans les aliments de sevrage et son influence sur les performances et la santé des porcelets. *Journées de la recherche porcine, France*, 34, 97-101.
- [192] <https://fr.depositphotos.com/184474370/stock-photo-carob-pods-and-carob-beans.html>
- [193] Farnane, M., Tounsadi, H., Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Elhalil, A., Saqrane, S., Barka, N. (2017). Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery

Références bibliographiques

of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. 101, 9-20. J. Ecological Engineering.

[194] Bouguettoucha, A., Reffas, A., Chebli, D., et al. (2017). Adsorption of the cationic dye Ethyl Violet on acid and alkali-treated wild carob powder, a low-cost adsorbent derived from forest waste. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), vol. 36, no 1, p. 87-96.

[195] Güzel, Fuat, Saygılı, Hasan, Saygılı, Gülbahar Akkaya, et al. (2015). New low-cost nano porous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling. Journal of Molecular Liquids, vol. 206, p. 244-255.

[196] Alili, C., Salhi, K. (2019). Etude de la distribution des insectes en relation avec la composition des glands de chêne vert dans quelques yeuseraies de la région de Bouira. Mémoire de master de l'université de Bouira.

[197] <https://fr.depositphotos.com/221538616/stock-photo-composition-acorns-oak.html>

[198] Örnek, A., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2007). Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies. Biochemical engineering journal, 37(2), 192-200.

[199] Şahin, Ö., Saka, C. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O–CO₂ in two-step pretreatment. Bioresource technology, 136, 163-168. Journal – Elsevier.

[200] Kuppasamy, S., Venkateswarlu, K., Thavamani, P., Lee, Y. B., Naidu, R., & Megharaj, M. (2017). Quercus robur acorn peel as a novel coagulating adsorbent for cationic dye removal from aquatic ecosystems. Journal Ecological Engineering, 101, 3-8.

[201] Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soyak, M. U. S. T. A. F. A., & Purkait, M. K. (2011). A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Journal desalination, 281, 226-233.

[202] Malkoc, E., Nuhoglu, Y. (2007). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. Journal Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 46(10), 1020-1029.

Résumé :

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or que, la pollution des eaux devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau constitue une menace pour la santé publique.

D'autre part, notre environnement souffre de la quantité abondante des polluants jetés par les différentes industries de la région Soummam. On cite particulièrement les colorants (bleu de méthylène, rouge neutre, brillant bleu ...) et les métaux lourds (Pb, Zn, Cd, Ni...).

Notre travail a porté sur l'adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants à base de la caroube et de gland. L'objectif visé est lié à deux aspects : environnement et valorisation. En effet, d'une part contribuer à l'élimination des polluants dans l'impact environnement est néfaste et d'autre part, valoriser des substances naturelles en leurs conférant des propriétés de surface.

La technique d'adsorption fondée sur un système adsorbat /adsorbant est connue par sa simplicité et ses grandes performances dans ce domaine. L'efficacité de ce procédé est étroitement liée aux propriétés de l'adsorbant (surface spécifique et porosité) et aux paramètres opératoires tels que : le pH, la température, la vitesse d'agitation, la concentration.... Les déchets de la caroube et du gland, très abondant dans la région, pourraient jouer un rôle prépondérant en qualité de bioadsorbants et par leurs propriétés de surface s'ouvrir à une voie de valorisation intéressante.

Mots clés : adsorption, valorisation, pollution, environnement, colorants, métaux lourds, bioadsorbants.

Abstract :

Nowadays, water is considered a rare asset that it is essential to protect. Now that water pollution is becoming a universal scourge leading to environmental degradation, the reduction in water quality constitutes a threat to public health.

On the other hand, our environment suffers from the abundant quantity of pollutants thrown by the various industries of the Soummam region. Special mention is made of dyes (methylene blue, neutral red, brilliant blue...) and heavy metals (Pb, Zn, Cd, Ni...).

Our work focused on the adsorption of dyes and heavy metals by bioadsorbents based on carob and acorn. The target is linked to two aspects: environment and recovery. In fact, on the one hand, contributing to the elimination of pollutants in the environmental impact is harmful and on the other hand, enhancing natural substances by giving them surface properties.

The adsorption technique based on an adsorbate / adsorbent system is known for its simplicity and great performance in this field. The efficiency of this process is closely linked to the properties of the adsorbent (specific surface area and porosity) and to the operating parameters such as: pH, temperature, stirring speed, concentration, etc. Carob and acorn waste, which is very abundant in the region, could play a major role as bioadsorbents and by their surface properties open up to an interesting recovery path.

Keywords : adsorption, recovery, pollution, environment, dyes, heavy metals, bioadsorbents.