

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie des procédés de

l'environnement

Thème

**Elimination des métaux (Pb,Cd) par des adsorbants
d'origine végétale**

Etudiants

Melle BRAHMI Soraya

Melle BORDJAH Ismahan

Soutenu le : 29/09/2020, devant le jury composé de :

Président :

Mr BOUDRAHEM. F

Examinatrice :

Mme CHERCHOUR. N

Encadreur :

Mr SOUALAH. A

Promotion 2019/2020

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à monsieur Soualah qui nous a encadré et orienté, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Chapitre I

I.1. Généralités sur les métaux lourds	1
I.1.1. Introduction.....	1
I.1.2. Définition des métaux lourds	1
I.2.1. Sources naturelles	2
I.2.2. Sources anthropiques	2
I.3. Le plomb.....	2
I.3.1. Définition et propriétés chimiques du plomb	2
I.3.2. Toxicité du plomb.....	3
-Effet sur l'homme	3
-Effet sur l'environnement.....	4
I.4. Le cadmium	4
I.4.1. Définition et propriétés chimiques du cadmium.....	4
I.4.2. Toxicité du cadmium	5
-Effet sur la santé	5
-Effet sur l'environnement	5
I.5. Procédés de traitement des effluents aqueux chargés en ions métallique	5
I.5.1. Précipitation et co-précipitation.....	5
I.5.2. Procédés membranaires	6
I.5.3. Procédés d'échange d'ions	7
I.5.4. Extraction liquide-liquide	8
I.5.5. Coagulation-floculation	9
I.6. Adsorption et bioadsorption	10
I.6.1. Adsorption physique (ou physisorption)	11
I.6.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	11
I.6.3. Adsorbants	11
I.7. Isotherme d'adsorption	12
I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption	12
I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	13
I.7.3. Modèle de Langmuir.....	13
I.7.4. Modèle de Freundlich	14
I.7.5. Modèle de Temkin	14
I.8. Cinétique d'adsorption.....	15

I.8.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren).....	15
I.8.2. Modèle du pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay).....	15
I.8.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	16
I.8.4. Modèle d'Elovich	17
I.9. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	17
I.10. Paramètres influençant l'équilibre de biosorption.....	18
I.10.1. pH initial de la solution.....	18
I.10.2. Concentration initiale en métal.....	18
I.10.3. Temps de contact	19
I.10.4. Température	19
I.10.5. Vitesse d'agitation	19

Chapitre II

II.Introduction.....	20
II.1. Définition et origines des biosorbants	20
II.1.1. Biosorbants d'origine naturelle.....	20
II.1.1.1. Généralités sur le Goyavier « Psidium guajava ».....	21
1.1. Origine et répartition géographiques	21
1.2. Description botanique.....	22
1.3. Taxonomie.....	23
1.4. Variétés.....	24
1.5. Climat et sol.....	25
1.6. Production mondiale.....	25
1.7. La goyavier en Algérie	25
1.8. Utilisation du goyavier	26
II.1.2. Biosorbants issus des algues et cellules bactériennes.....	26
II.1.3. Biosorbants d'origine agro-industrielle	27
II.2. Propriétés des biosorbants	27
II.2.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique.....	27
II.2.2. Propriétés chimiques des biosorbants.....	29
II.2.2.1. Composition élémentaire	29
II.2.2.2. Groupement fonctionnel de surface.....	30
II.2.2.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	31
-Cellulose.....	32

-Hémicelluloses	33
-Lignine	34
-L'amidon	34
-Protéine	35
II.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	35
II.3.1. Fraction soluble	35
II.3.2. Gonflement	35
II.3.3. Capacité de rétention d'eau (CRE)	36
II.4. Modification des biosorbants	36
II.4.1. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques	37
1- La carbonisation	37
2- L'activation	37
-Activation physique	38
-Activation chimique	39
3- L'oxydation des charbons	40
II.4.2. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif	41
-Température de carbonisation	41
-Durée de carbonisation	42
-Taux d'activation	43
-Débit de gaz inerte	45
-Taille des particules du précurseur	45
-Vitesse de chauffe	46
II.4.3. Modifications chimiques	46
II.5. Mécanismes de biosorption des déchets agro-industriels	46
II.6. Comparaison des biosorbants au charbon actif commercial	47

Chapitre I

Figure I.1 : Différentes formes des isothermes d'adsorption

Figure I.2 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux

Chapitre II

Figure II.1 : Distribution de la goyave dans le monde

Figure II.2 : Description du goyavier : arbre (A) ; fruit (B) ; fleur (C) ; feuille (D)

Figure II.3 : Fruit du goyavier « la goyave »

Figure II.4 : Les variétés les plus fréquentes de la goyave en forme de pomme (A) et de poire (B).

Figure II.5 : Différentes couleurs de la peau de la goyave

Figure II.6 : Différentes couleurs de la pulpe de la goyave

Figure II.7 : Formule chimique structurale du polymère de cellulose

Figure II.8 : Structure de l'hémicellulose. Unités de glucose (en rose) et quelques exemples de bifurcation de différents sucres (en bleu).

Figure II.9 : Structure partielle de la lignine

Figure II.10 : Schéma synoptique des différentes voies d'activation de la coque de coco au charbon actif : la voie chimique utilise des agents oxydants chimiques (NaOH, H₃PO₄, ZnCl₂) après la pyrolyse ; la voie physique consiste en une seule étape (pyrolyse) avant l'activation.

Figure II.11 : Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour deux agents d'activation

Figure II.12 : Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour différent agent d'activation

Figure II.13 : Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la noix de coco en fonction de la température de carbonisation pour deux agents d'activation

Figure II.14 : Variation du volume de la micro (°) mésoporosité (●) et du pourcentage en pourcentage en carbone (▲) en fonction du rapport ZnCl₂/précurseur

Figure II.15 : Variation de la surface spécifique et du volume des micropores en fonction de taux d'activation

Figure II.16 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

- b : constante de Langmuir (L/mg)
- B : constante du temps de l'équation de Boyd (mn)
- bT : chaleur d'adsorption donnée par l'équation de Temkin (kJ/mol)
- C0 : concentration initiale des ions métallique (VI) (mg/L)
- C : constante de l'équation de Weber et Morris (mg/g)
- D : coefficient de distribution a l'equilibre
- Di : coefficient de diffusion (cm²/s)
- Ea : énergie d'activation (kJ/mol)
- KC : constante de distribution de sorption
- KF : capacité d'adsorption de l'équation de Freundlich (L/mg)
- kid : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g.mn^{1/2})
- KT : constante d'équilibre de l'équation de Temkin (L/mg)
- p : nombre de niveaux pour chaque facteur
- qe : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté /g d'adsorbant)
- qmax : capacité maximale d'adsorption (mg/g)
- qt : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
- Rg : constante des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹)
- Rm : rendement moyen d'adsorption (%)
- RL : facteur de séparation (sans dimensions)
- R2 : coefficient de détermination
- T : température absolue (K)
- tc : temps de contact (mn)
- V : volume de la solution (mL)
- α : taux initial d'adsorption de l'équation de Temkin (mg/g.mn)

- β : constante de désorption de l'équation de Temkin (g/mg)
- Φ_i : diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm)
- ΔG° : variation d'enthalpie libre standard (kJ/mol)
- ΔH° : variation d'enthalpie standard (kJ/mol)
- ΔS° : variation d'entropie standard (J/mol.K)
- GO :grinon d'olive
- ND : noyeux de dette
- MC : marc du café
- FPD : feuille de palmier de datte
- CAC : charbon actif commerciale
- CNC : coque de noix de coco
- PB : pelure de banane
- EE : écorce d'eucalyptus
- PHpcz : pH de point de charge nulle
- COT : concentration en carbone organique total
- COD : teneur en carbone organique dissous
- CRE : capacité de rétention d'eau
- BET :Brunauer,Emmett et Teller
- PED : pays en développement

Chapitre I

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques des biosorbants natifs

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

Tableau II.3 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g^{-1})

Tableau II.4 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

Tableau II.5 : Quantité maximale de Pb^{2+} adsorbée à 25°C

Tableau II.6 : Quantité maximale de Cd^{2+} adsorbée à 25°C

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur cette dernière. La pollution des eaux est l'une des inquiétudes majeures en terme d'environnement et donc de qualité de vie. 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 ...) ce qui a suscité un intérêt particulier à l'échelle internationale [1]. Le plomb et le cadmium sont considérés comme des micropolluants dangereux. La toxicité affectée par ces métaux lourds est jugée élevée même à l'état de traces.

Dans le premier Chapitre, les différentes sources et types de pollutions ainsi qu'un aperçu sur les différents procédés de traitement seront présentés, Parmi les méthodes physico-chimiques ; l'adsorption sur charbon actif (CA) est une technologie qui a trouvé de nombreuses applications pour le traitement d'effluents aqueux industriels en particulier pour séparer des composés toxiques, non biodégradables.

Le chapitre II présentera les biosorbants son origine et ses propriétés, l'utilisation de ces derniers est préparé à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers ou encore la sciure de bois. Cependant, un important corpus de recherches a été consacré à ce sujet, et il a été constaté qu'ils pourraient contribuer à efficacement éliminer par adsorption par la biomasse ou de la nécromasse ou des produits bioproducts s'ils sont biosorbant, pourrait aussi retirer de l'eau ou de l'air d'autres produits toxiques et écotoxiques tels que l'arsenic, le plomb, le cadmium... [2]

I.1. Généralités sur les métaux lourds

I.1.1. Introduction

Les métaux lourds représentent un groupe d'éléments qui a simultanément un poids économique considérable et un potentiel polluant indéniable. Bien que les technologies de contrôle aient été appliquées à de nombreuses sources industrielles et municipales, la quantité totale de ces micropolluants rejetés dans l'environnement demeure stupéfiante. La pollution de l'environnement par ces éléments représente un risque majeur de santé publique en raison des pathologies variées qu'ils peuvent engendrer. Leur présence dans les sols est particulièrement problématique en raison de leur non biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité [1]. Ils sont non métabolisables et l'accumulation de ces éléments dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux [2]. Si certains d'entre eux (fer, zinc, cuivre, nickel,...) sont essentiels à la vie à très faible quantité, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à de très faibles concentrations (plomb, cadmium, chrome hexavalent,...). A l'échelle microscopique, ces éléments ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème.

I.1.2. Définition des métaux lourds

Les définitions sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe. D'un point de vue chimique, les métaux sont définis comme des éléments de la classification périodique formant des cations en solution. D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » (heavy metals, en anglais) désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/cm^3 [3]. D'un autre point de vue biologique, les métaux lourds peuvent être classés en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques. Les uns, appelés oligo-éléments tels que le fer, le cuivre, le zinc, etc., sont des éléments indispensables à la vie en quantités très faibles mais qui peuvent devenir toxiques à partir d'un certain seuil de concentration. Les autres, qui n'ont aucun rôle biologique connu, présentent un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à l'état de traces (Pb, Hg, Cd,...) [4].

I.2. Sources d'émission des métaux dans l'écosystème terrestre

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol. Les sources de pollution par les métaux lourds peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

I.2.1. Sources naturelles

Les métaux traces sont des constituants normaux de l'écosphère (lithosphère, atmosphère et hydrosphère). Les processus d'érosion naturels sont des sources importantes de la délivrance des ions métalliques qui peuvent être transportés vers les eaux de surface. Le phénomène naturel le plus actif dans ce domaine reste cependant le volcanisme car la croûte terrestre est formée de 95 % de roches volcaniques et 5 % de roches sédimentaires [5].

I.2.2. Sources anthropiques

Les teneurs élevées en métaux lourds dans l'environnement ne sont pas dues à l'érosion naturelle du matériel géologique mais à des sources d'émission d'origine anthropique, c'est-à-dire issue des activités humaines [6]. Les principales sources anthropiques de pollution par les métaux lourds sont: l'exploitation minière, la métallurgie lourde et toutes ses industries de transformation, la combustion de carburants fossiles (charbons, fioul), l'industrie du verre, l'incinération des déchets, les engrais phosphatés. Les traitements phytosanitaires et les boues de station d'épuration d'effluents domestiques sont également d'autres sources importantes de pollution des eaux et des sols par les métaux lourds [5, 7].

I.3. Le plomb

I.3.1. Définition et propriétés chimiques du plomb

Le plomb est un métal bleuté brillant très malléable, et extensible. Il vient du latin « plumbum » qui signifie liquide argenté. Il est attaqué par l'acide nitrique, il ne réagit ni avec l'oxygène ni avec l'eau [8].

Ce métal trouve de nombreuses applications depuis la haute antiquité, grâce à son faible point de fusion et à sa flexibilité [9]. Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont rassemblées dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Propriétés chimiques	Valeurs	Propriétés chimiques	Valeurs
Masse atomique	207.2 g/mol	Isotopes	4
Electronégativité de Pauling	1.8	Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Température de Fusion	327°C	Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Température d'ébullition	1755 °C	Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154nm	Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)	Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹	Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; - 1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)
Numéro atomique	82	Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C

I.3.2. Toxicité du plomb

● Effet sur l'homme

Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%).

Il peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que:

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie
- Problèmes aux reins
- Perturbation du système nerveux
- Dommages au cerveau

● Effet sur l'environnement

Le plomb peut intoxiquer certains animaux. On pense que la capacité reproductive de certaines espèces animales peut être atteinte par le plomb [10].

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas biodégradables, de plus ils sont enrichis au cours de processus minéraux et biologiques, et finiront par s'accumuler dans la nature.

I.4. Le cadmium

I.4.1. Définition et propriétés chimiques du cadmium

Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, la greenockite (CdS, Eq. I.7), est très rare et inexploité [11]. Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0.01 à 0.05%), il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, ou il est souvent associé au zinc et au plomb.

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium [11].

Propriétés chimique	Valeurs
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	321 °C
Température d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,097 (+2)
Energie de première ionization	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionization	1622 mol ⁻¹

I.4.2. Toxicité du cadmium

● Effet sur la santé

Le cadmium est très toxique pour l'être humain même à de très faibles doses de l'ordre de (100µg/jour), sa toxicité est aggravée par ses capacités de bioaccumulation, c'est dire qu'il ne peut pas ou quasiment pas être éliminé après avoir été absorbé[12].

Il peut provoquer des irritations de l'estomac conduisant à des vomissements et des diarrhées, des problèmes liés au système nerveux central [13], des problèmes au niveau du système immunitaire [14].

● Effet sur l'environnement

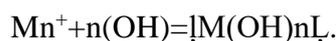
Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Le cadmium est très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques). Le reste du cadmium provient des activités humaines les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium.

I.5. Procédés de traitement des effluents aqueux chargés en ions métallique

Pour résoudre le problème de la pollution des eaux par les métaux lourds, plusieurs procédés de traitement ont été mises en œuvre. Parmi ces procédés, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation et co-précipitation, la coagulation-floculation, l'extraction par solvant, l'échange d'ions, les procédés membranaires et l'adsorption.

I.5.1. Précipitation et co-précipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus connue pour l'élimination des métaux lourds des eaux industrielle [15]. Elle correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Cette méthode, relativement simple à mettre en œuvre, est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques [16]. La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux contaminées consiste à les faire précipiter sous forme d'hydroxydes. La réaction de précipitation s'écrit :



La procédure habituelle consiste en l'ajout de produits chimiques tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)₂), Mg(OH)₂, NaOH et NH₄OH [Blais et al., 1999]. Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaitable est le traitement à la chaux, pour sa relative simplicité et un coût faible en produits [17]. La précipitation des métaux par les carbonates ou par les sulfures est une alternative efficace au traitement par les hydroxydes.

Plusieurs raisons suggèrent l'utilisation des carbonates [18] : la précipitation a lieu à un pH inférieur, les précipités ainsi formés sont plus denses et sédimentent mieux et les boues produites ont de meilleures caractéristiques. La précipitation par sulfures se réalise avec des réactifs tels que : Na_2S , NaHS , H_2S ou FeS . La co-précipitation est définie comme la précipitation d'un élément chimique conjointement avec un minéral. Le métal souvent utilisé pour la co-précipitation est le fer. Celui-ci est ajouté sous forme de FeCl_3 , de FeSO_4 ou de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Les hydroxydes de fer ainsi formés entraînent par co-précipitation les autres métaux [19]. Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés pour la co-précipitation des métaux [20]. Les réactions de précipitation ou de co-précipitation ont montré leurs limites de performance à cause des quantités importantes de produits chimiques ayant une incidence sur le coût du traitement sans compter la production de boues engendrées [16].

I.5.2. Procédés membranaires

Bien connue depuis fort longtemps, la technologie de séparation membranaire a suivi un développement industriel récent et très rapide. Elle doit son essor à la mise au point de nouveaux matériaux et aux techniques de mise en œuvre des membranes. Ce procédé physique de séparation trouve son application dans de nombreux domaines tels que l'environnement, l'agroalimentaire, la biotechnologie, l'industrie pharmaceutique, le dessalement, etc. [21, 22]. Il utilise comme matériau séparant une membrane poreuse qui est une couche mince de matière d'épaisseur qui peut varier entre 100 nm et 1 cm. Le principe consiste à faire circuler une solution contenant les constituants à séparer à travers la membrane sous l'effet d'une force motrice (pression, concentration, champ électrique). Il existe plusieurs sortes de membranes (organiques et minérales) et le choix est dicté selon les critères relatifs aux conditions de fonctionnement et en fonction des fluides traités. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, et l'osmose inverse [23]. Leurs actions se différencient par la taille des pores de la membrane qui est de l'ordre de 0.1 à 10 μm pour la microfiltration, 10 nm à 1 μm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense (absence de porosité de dimension microscopique) pour l'osmose inverse. La microfiltration est une technique qui permet de retenir les particules colloïdales des suspensions et les bactéries. L'ultrafiltration, procédé de séparation sélective, est utilisée pour séparer des macromolécules et des particules d'un solvant et de solutés de faible masse moléculaire. La nanofiltration est la plus récente des procédés membranaires qui se situe entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse [24]. Les

membranes retiennent les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol, mais elles sont perméables aux sels ionisés monovalents [25] que le procédé de filtration par osmose inverse retient. Enfin, l'osmose inverse utilise des membranes semi-imperméables qui permettent de retenir quasiment tous les composés de l'eau (matières en suspension, virus, polluants organiques dissous et quasiment tous les sels [26]. Les procédés de séparation par membrane sont une technique attrayante et appropriée pour le traitement et la récupération des métaux lourds, car ils permettent la concentration et la séparation des métaux sans changement d'état et sans utilisation de produits chimiques ou d'énergie thermique [27, 28]. La littérature a montré que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Cu, Zn, Ni, Co, Cd et Cr [29, 32]. Cependant, mise à part les avantages plus importants que les autres techniques (utilisation sans extractants chimiques, économie d'énergie, etc.), les membranes sont dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination des particules en suspension, lesquelles bloquent la surface des membranes [33].

I.5.3. Procédés d'échange d'ions

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui contient des ions pouvant s'échanger avec d'autres provenant d'une solution. L'échange se réalise sans modification substantielle de la structure du solide. Les premiers échangeurs d'ions étaient des terres naturelles (zéolites), puis des composés de synthèse minéraux tels que les silico-aluminates, et enfin organiques, que l'on appelle résines [34, 35]. Les résines sont des édifices macromoléculaires en forme de grains pratiquement sphériques obtenues par polymérisation de certaines substances. Certaines sont utilisées comme échangeurs d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeurs de cations (résines dites cationiques). Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement acide sulfonique ($-\text{SO}_3-\text{H}^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique [20]. Une fois saturée, la régénération de la résine s'effectue à l'aide d'un traitement à l'acide. Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite XAD, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes [36, 37]. Certaines sont fabriquées à la demande d'utilisateurs particuliers. L'échange d'ions a reçu une attention considérable pour la séparation

et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'enlèvement du chrome [38, 39], du cobalt [40], du cuivre [41], du cadmium [42] et du nickel [43].

I.5.4. Extraction liquide -liquide

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant, est un procédé qui consiste à réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse vers une phase organique non miscible. L'extraction d'un métal M, soluble en phase aqueuse, par un extractant E, soluble en phase organique, peut être décrite par l'équilibre suivant : $M(aq) + E(org) \rightleftharpoons ME(org)$ L'équilibre est caractérisé par un coefficient de distribution D donné par la relation :

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (I.1)$$

où $[M]_{aq}$ et $[M]_{org}$ sont les concentrations totales du métal sous toutes ses formes à l'équilibre, respectivement, dans la phase aqueuse et dans la phase organique. Selon la nature chimique de l'extractant et son mode d'action, on distingue quatre types d'extraction: extraction par solvation (extractant neutre), extraction par chélation (extractant chélatant), extraction par échange de cations (extractant acide) et extraction par échange d'anions (extractant basique). L'extraction liquide-liquide est une méthode de mise en œuvre relativement facile et qui s'applique à de très nombreuses substances. Ses applications couvrent des domaines industriels aussi nombreux que variés tels que l'hydrométallurgie, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique, traitement des effluents ou encore l'industrie agroalimentaire [44]. Elle est aussi une technique particulièrement bien connue pour séparer et concentrer les contaminants métalliques contenus dans les eaux usées [45, 46]. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique [20]. Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction par solvant: les acides dicarboxyliques, les aminés aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les acides hydroxylés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques, les dérivés de salicaldéhydes [33].

I.5.5. Coagulation-floculation

La coagulation et la floculation sont des procédés physico-chimiques importants dans le traitement des eaux usées. L'utilisation traditionnelle de la coagulation a été principalement pour l'élimination de la turbidité de l'eau potable. Cependant, plus récemment, il a été démontré que la coagulation est un procédé efficace pour l'élimination de nombreux autres contaminants tels que les métaux, les matières organiques toxiques, les virus et les radionucléides [47]. Les coagulants les plus utilisés sont les sels d'aluminium et de fer [48]. Le principal inconvénient de ces procédés est la formation de grandes quantités de boues chimiques. Les coagulants à base d'aluminium provoquent également une augmentation de la concentration résiduelle en aluminium dans l'eau purifiée. Cet aluminium résiduel provoque plusieurs problèmes, notamment l'augmentation de la turbidité, la réduction de l'efficacité de la désinfection, la perte de la capacité hydraulique et des effets indésirables tels que la maladie d'Alzheimer [49]. Les concentrations résiduelles en aluminium peuvent être contrôlées en ajustant le pH à des valeurs légèrement acides. Cependant, cette stratégie n'est pas applicable à grande échelle car elle nécessite une augmentation du pH après le traitement pour contrôler la corrosion dans les réseaux de distribution d'eau, ce qui augmente ainsi le coût du processus [50]. Au cours des dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux nouveaux polymères naturels ou organiques synthétiques, comme le chlorure de polyaluminium, pour remplacer les coagulants alumineux traditionnels [49, 51]. L'électrocoagulation peut être utilisée comme une alternative aux procédés de coagulation traditionnels en raison de son efficacité élevée. Le principal avantage du procédé d'électrocoagulation est l'empêchement de l'enrichissement de l'eau traitée avec des ions métalliques. La floculation consiste à rassembler en flocons les particules en suspension dans un liquide. Elle est généralement précédée d'une coagulation et suivie d'une décantation ou d'une flottation. Différents types de matériaux peuvent être utilisés comme floculants, par exemple, polyaluminium chloride PAC, polyferrysulfate (PFS) et Polyacrylamide (PAM) [16]. En raison des différentes propriétés des particules, il est impossible d'appliquer un floculant universel. Par conséquent, les floculants peuvent être divisés en plusieurs groupes [52] :

- Non-ioniques, contenant OH ou COOH (polymères naturels: amidon, gommes, colles et alginates),
- Anioniques : contenant des groupes COOH, SO₃H, Cationiques : contenant NH₂, NH,
- Amphotères : contenant à la fois des groupes anioniques et cationiques (protéines).

La majorité des flocculants synthétiques disponibles sont anioniques, car ils sont moins coûteux par rapport aux espèces cationiques. L'utilisation de flocculants inorganiques conduit souvent à la formation de grandes quantités de boues, tandis que les polymères naturels sont biodégradables et plus efficaces. En général, la coagulation-floculation ne permet pas l'élimination complète des métaux lourds, par conséquent, elle doit être suivie par d'autres techniques de traitement [16].

I.6. Adsorption et bioadsorption

L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide. Suivant la nature des liaisons mises en jeu, l'adsorption peut être physique ou chimique. L'adsorption est une technique prometteuse pour l'élimination des métaux lourds due à la facilité de sa mise en œuvre et au faible coût comparée à d'autres techniques de traitement, particulièrement si l'adsorbant est peu onéreux et disponible. Elle est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour l'élimination des composés toxiques et non biodégradables tels que les métaux lourds [53]. De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution aqueuse [33]. Les adsorbants testés sont nombreux et variés tant du point de vue des adsorbants inorganiques qu'organiques. Les principaux adsorbants utilisés sont les alumines activées, les gels de silices, les zéolites (ou tamis moléculaires), les argiles et les charbons actifs. Pendant des décennies, les charbons actifs ont été les adsorbants les plus employés dans le traitement des eaux, en raison de leur capacité d'adsorption élevée généralement attribuée à leur structure microporeuse. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.) par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Ces adsorbants permettent d'éliminer une large gamme de polluants tels que les colorants [54, 55], les phénols [56, 57], les ions métalliques [58, 59], les pesticides, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. Cependant, l'utilisation de ces adsorbants représente un coût environnemental élevé puisque des dépenses énergétiques importantes sont consenties pour le produire ou le régénérer [60]. Récemment, l'attention a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux matériaux d'origine biologique tels que les déchets agricoles [61, 63], forestiers [64,66], etc. en vue de l'abattement de la pollution métallique et restant économiquement viable. Ces matériaux ont l'avantage d'être abondants, peu coûteux et disponibles localement.

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : adsorption physique (adsorption non spécifique) et adsorption chimique (adsorption spécifique).

I.6.1. Adsorption physique (ou physisorption)

Pour ce type d'adsorption, la fixation des molécules ou des ions sur la surface adsorbante polarisée se fait essentiellement par les forces d'attraction de types Van Der Waals. Il s'agit alors d'une adsorption non spécifique, qui donne lieu généralement à la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées. L'adsorption physique se produit sans aucune altération chimique des molécules adsorbées et le processus est réversible. Les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température adsorbant-adsorbat, phase adsorbée, phase solide, phase gazeuse ou liquide, désorption. L'adsorption physique met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (5-40 kJ/mol) [67].

I.6.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique met en jeu des forces de liaison qui sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'adsorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et spécifique. Elle se réalise en couche monomoléculaire et la chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800 kJ/mol [67, 68].

I.6.3. Adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux, naturels ou synthétiques, se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solide filés. Ces matériaux sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique qui détermine la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. La majorité des solides sont des adsorbants, mais seulement ceux qui possèdent une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. Parmi ces matériaux, on distingue les adsorbants inorganiques (gel de silice, zéolites, alumines et argiles activées), les charbons actifs et les biosorbants.

I.7. Isotherme d'adsorption

La connaissance des propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant permet de concevoir et de dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide, à température constante. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types (figure I.1).

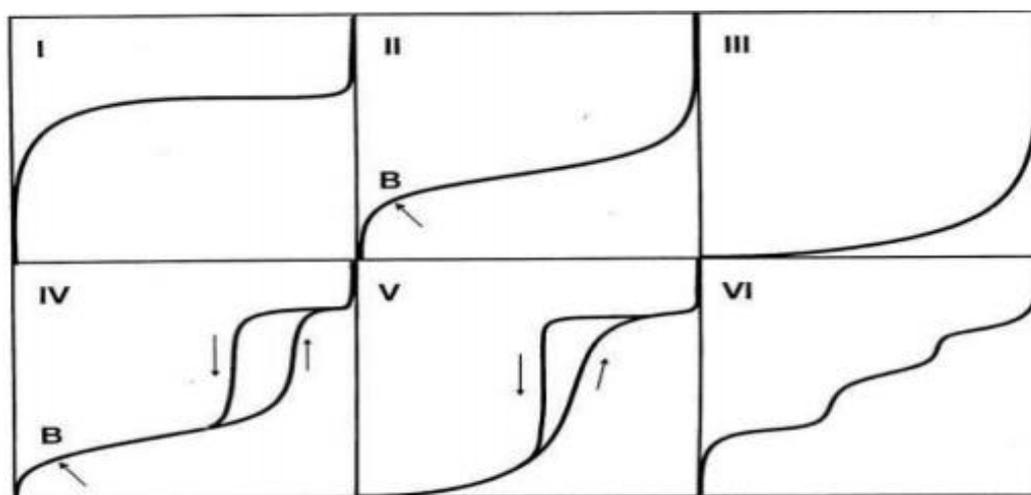


Figure I.1. Différentes formes des isothermes d'adsorption.

- Le type I : Il est généralement obtenu avec des adsorbants microporeux (charbons actifs et zéolithes) avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche.

- Le type II : Il est observé avec les adsorbants non poreux ou macroporeux avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

- Le type III : Ce type d'isotherme est aussi obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Il est caractérisé par de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce type est rarement rencontré.

-Le type IV : Il est identique à l'isotherme de type II aux faibles concentrations. Il peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. La seconde couche ne commence à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants mésoporeux avec la présence d'un phénomène d'hystérésis dû à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée.

-Le type V : Il traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, les interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible avec présence d'hystérésis. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des adsorbants mésoporeux.

-Le type VI : Il correspond à des isothermes à paliers obtenue sur des surfaces très homogènes. Les couches successives adsorbées se forment les unes après les autres.

I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les propriétés de surface des adsorbants peuvent être déterminées par les études d'isothermes d'adsorption. Il existe dans la littérature un grand nombre de modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes du processus d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

I.7.3. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface du solide un nombre fixe de sites énergétiquement équivalents, et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule. L'adsorption se produit en monocouche et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées sur des sites voisins. L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante [69] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.2})$$

où q_e est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g), C_e est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L), q_{\max} est la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et b est la constante de Langmuir (L/mg). La

caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation [70]:

$$R_L = 1 / [1 + (1 + K_L C_0)] \quad (I.3)$$

Où C_0 est la concentration initiale en métal en solution (mg/L). Selon les valeurs de R_L obtenues, le procédé d'adsorption est jugé comme :

- Non favorable : si $R_L > 1$
- Favorable : si $0 < R_L < 1$ - Linéaire : si $R_L = 1$ - Irréversible : si $R_L = 0$

I.7.4. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est un modèle semi-empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant avec formation de plus d'une couche sur la surface. Le modèle suppose une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante [71] :

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (I.4)$$

Où q_e est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L), K_f est la capacité d'adsorption (L/mg) et $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface [72]. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable.

I.7.5. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [73]. Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [74]. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [75] :

$$q_e = T \times \frac{R_g}{bT} \ln(kt \times C_e) \quad (I.5)$$

Où q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L), R_g est la constante universelle des gaz parfaits

($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température absolue (K), b_T est la chaleur d'adsorption (kJ/mol) et K_T est la constante d'équilibre (L/mg).

I.8. Cinétique d'adsorption

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide. Au nombre des modèles cinétiques, figurent le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre, le modèle de diffusion intraparticule et le modèle d'Elovich.

I.8.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [76]. Dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à cet instant. La loi de vitesse s'écrit :

$$k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{I.6})$$

Où q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption en (mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}). Après intégration de l'équation (I.5) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante:

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{I.7})$$

I.8.2. Modèle du pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay)

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [77]. La loi de vitesse du modèle du pseudo-second ordre est donnée par la relation [78] :

$$-\frac{dq}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.8})$$

Où q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption en (mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_2 est la constante de vitesse d'adsorption ($\text{g/mg} \cdot \text{mn}$). La forme intégrée de l'équation (I.7) est donnée par:

$$q_t = \frac{k_2 \times q_e \times t}{1 + k_2 \times q_e \times t} \quad (\text{I.9})$$

I.8.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique d'adsorption. Il est défini par l'équation suivante [79]:

$$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C \quad (\text{I.10})$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{mn}^{1/2})$) et C est une constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite en (mg/g). Selon ce modèle, si le graphe $q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C$ est une droite qui passe par l'origine, alors le processus d'adsorption est contrôlé uniquement par la diffusion intra-particulaire [67, 68]. Sinon, au moins deux ou plusieurs mécanismes sont impliqués dans le processus d'adsorption [80, 81]. L'adsorption d'un soluté sur un solide poreux se produit généralement suivant un mécanisme comportant les étapes suivantes [82, 84], représentées par la figure (I.2)

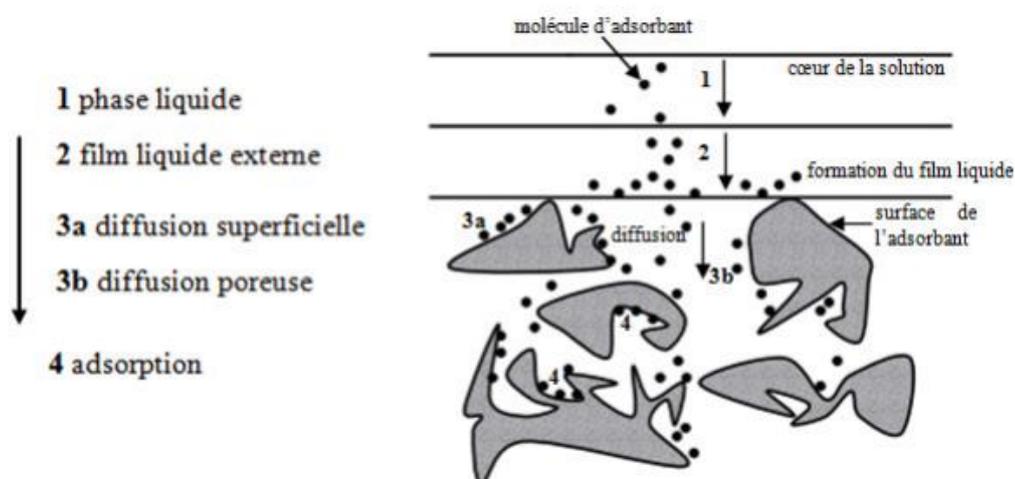


Figure I.2. Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux [85].

Transfert du soluté de la phase liquide vers la couche limite entourant l'adsorbant -
Diffusion du soluté à travers la couche limite vers la surface externe de l'adsorbant : c'est l'étape de diffusion externe

- Diffusion intraparticulaire du soluté dans la structure poreuse : c'est l'étape de diffusion interne

- Adsorption du soluté sur les sites actifs de l'adsorbant La cinétique globale d'adsorption est le plus souvent contrôlée par la résistance au transfert de matière au cours du processus de diffusion externe et/ou intra-particulaire [86]. Figure I.2 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux [85].

I.8.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat - adsorbant [87]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\left| \frac{dq}{dt} = \alpha \times e^{(-\beta \times qt)} \quad (\text{I.11}) \right.$$

Avec q_t représente la capacité d'adsorption au temps t en (mg/g), α est le taux initial d'adsorption en (mg/g.mn) et β est la constante de désorption en (g/mg), liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption. La forme intégrée de l'équation (I.10) est donnée par la relation suivante :

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta + \ln t) \quad (\text{I.12})$$

I.9. Etude thermodynamique de l'adsorption

D'une façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation:

$$\Delta G^\circ = -R_g \times T \times \ln K_c \quad (\text{I.13})$$

où R_g est la constante des gaz parfaits (8.314 J. mole⁻¹. K⁻¹), T est la température (K) et K_c est la constante de distribution de sorption à l'équilibre qui est défini comme :

$$K_c = \frac{(C_{ads})_e}{C_e} \quad (\text{I.14})$$

Avec $(C_{ads})_e$ et C_e sont, respectivement, les concentrations à l'équilibre en (mg/L) de l'ion métallique adsorbé et dans la solution. La valeur $(C_{ads})_e$ est calculée comme la différence entre la concentration initiale et la concentration restante des ions métalliques en solution dans des conditions d'équilibre. L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et

l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation qui relie ces 03 grandeurs thermodynamiques est :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{I.15})$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{\circ}}{Rg} + \frac{\Delta H^{\circ}}{Rg} \times \frac{1}{T} \quad (\text{I.16})$$

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est donné par la valeur de l'énergie d'activation du processus d'adsorption. Les constantes de vitesse du modèle second ordre sont utilisées pour estimer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius:

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{T \times Rg}\right) \quad (\text{I.17})$$

I.10. Paramètres influençant l'équilibre de biosorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat est influencé par de nombreux paramètres comme le pH initial de la solution, la concentration de l'adsorbat, la quantité de l'adsorbant, le temps de contact, la température, la vitesse d'agitation et les paramètres liés à l'état de l'adsorbant et du métal.

I.10.1. pH initial de la solution

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des métaux lourds puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et influence la solubilité et la spéciation du métal [88, 89].

I.10.2. Concentration initiale en métal

La concentration initiale des ions en solution joue également un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption [90]. L'influence de ce paramètre sur le taux d'élimination du métal par des biosorbants a été largement étudiée [91, 96]. Une augmentation de la concentration initiale du métal diminue le rendement d'adsorption. Cette diminution est attribuée au fait que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites actifs, qui deviennent saturés au-dessus d'une certaine concentration [97, 100].

I.10.3. Temps de contact

La durée du contact entre le métal et le biosorbant détermine le taux d'élément adsorbé. L'étude de l'effet du temps de contact sur le processus d'adsorption permet de déterminer le temps au bout duquel l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé est atteint. Elle permet, par conséquent, d'évaluer la capacité d'adsorption de l'adsorbant dans certaines conditions. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le métal et la surface de l'adsorbant. Le temps d'équilibre varie d'une étude à une autre et dépend de la nature du biosorbant et de ses sites d'adsorption disponibles [101, 102].

I.10.4. Température

La température est aussi un paramètre important qui peut influencer de façon significative l'adsorption du métal sur la surface des biosorbants. Dans certains cas, la vitesse d'adsorption augmente avec la température et permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement [103]. Cette augmentation est attribuée à un accroissement du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption sur l'adsorbant ou à la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant le biosorbant avec la température [93, 105]. Par ailleurs, l'exploitation des résultats expérimentaux permet aussi d'accéder à des informations thermodynamiques utiles à savoir, les constantes d'équilibres, les enthalpies et les entropies (ΔG° , ΔH° et ΔS°). Un processus d'adsorption est spontané si sa variation d'enthalpie libre est négative. Si le processus est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), l'adsorption sera favorisée par une hausse de la température. S'il est par contre endothermique ($\Delta H^\circ > 0$), l'adsorption sera favorisée par une hausse de la température.

I.10.5. Vitesse d'agitation

L'agitation du mélange adsorbant-solution facilite le contact entre les ions métalliques et la surface de l'adsorbant et favorise ainsi le transfert des ions vers les sites actifs présents sur l'adsorbant. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la vitesse d'agitation peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de diffusion des ions métalliques et par la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant les particules de l'adsorbant [106, 107].

- [1] Association ecrin. (1999). Spéciation des métaux dans le sol. Les cahiers des clubs CRIN, Club CRIN Environnement et Ministère de l'Environnement. Paris : Association ECRIN, 296 p.
- [2] Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., & Christie, P. (2003). Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(5), 823-838.
- [3] Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments; Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. Springer-Verlag, New York.
- [4] Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian journal of pharmacology*, 43(3), 246.
- [5] Thornton, I. (1981). Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils Eds. Applied Science Publisher, London 1-34
- [6] Vermillion, B., Brugam, R., Retzlaff, W., & Bala, I. (2005). The sedimentary record of environmental lead contamination at St. Louis, Missouri (USA) area smelters. *Journal of Paleolimnology*, 33(2), 189-203.
- [7] Srivastava, N. K., & Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 1-8.
- [8] Direction de la surveillance et de la prévention des risques, Plomb et cadmium Centre anti poison et l'institut national d'hygiène du Maroc, 2005
- [9] F. Boudrabem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011)
- [10] H. Le pape, Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion. These doctorat, Université de Limoges 2003.
- [11] V. Dauvalter, S. Rognerudb, Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River Drainage. *Chemosphere*
- [12] O. Simon, A. Martin Garin, Fiche radionucléide (Cadmium et environnement). IRSN, 2004
- [13] A. Pichard, plomb et ses dérivés. INERIS institut national de l'environnement industriel et des risques, 2002.
- [14] A. Damien, Guide de traitement des déchets. 5e édition, Dunod, 2009.
- [15] Patterson, J. W., Allen, H. E., & Scala, J. J. (1977). Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 2397-2410.

- [16] Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- [17] Dean, J. G., Bosqui, F. L., & Lanouette, K. H. (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science & Technology*, 6(6), 518-522.
- [18] McFadden, F., Benefield, L., & Reed, R. B. (1985). Nickel Removal from Nickel Plating Wastewater Using Iron, Carbonate, and Polymers for Precipitation and Coprecipitation. In 40th Industrial Waste Conference, Proceedings (pp. 417-429).
- [19] Patterson J.W. (1988). Effect of metal treatment and recovery; Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 333-334.
- [20] Blais, J., Dufresne, S., & Mercier, G. (1999). État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 12(4), 687-711.
- [21] Tanimura, S., Nakao, S. I., & Kimura, S. (1991). Transport analysis of reverse osmosis of organic aqueous solutions. *Journal of chemical engineering of Japan*, 24(3), 364-371.
- [22] Pabby, A. K., Rizvi, S. S., & Requena, A. M. S. (2008). Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. CRC press.
- [23] Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M., & Zhou, N. (2014). Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In *Nanotechnology for Water Treatment and Purification* (pp. 1-45). Springer, Cham.
- [24] Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A., Mohamma, A. W., & Arabi, M. A. (2004). A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170(3), 281-308.
- [25] Maurel, A. (1993). Techniques séparatives à membranes: Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle considérations théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, 1- 24.
- [26] Khan, F., Wahab, R., Rashid, M., Khan, A., Khatoon, A., Musarrat, J., & Al-Khedhairi, A. (2014). The use of carbonaceous nanomembrane filter for organic waste removal. *Application of Nanotechnology in Water Research*, 115-152.
- [27] Das, C., Patel, P., De, S., & Das Gupta, S. (2006). Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis. *Separation and purification technology*, 50(3), 291-299.
- [28] Parhi, P. K. (2012). Supported liquid membrane principle and its practices: A short review. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [29] Juang, R. S., & Shiau, R. C. (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of membrane science*, 165(2), 159-167.

- [30] Mohammad, A. W., Othaman, R., & Hilal, N. (2004). Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating. *Desalination*, 168, 241-252
- [31] Qdais, H. A., & Moussa, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination*, 164(2), 105-110.
- [32] Sahmoune, A., & Mitiche, L. (2004). Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine. *Annali di Chimica: Journal of Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*, 94(12), 929-938.
- [33] Brooks, C. S. (1986). Metal recovery from industrial wastes. *JOM*, 38(7), 50-57.
- [34] Naushad, M. (2009). Inorganic and composite ion exchange materials and their applications. *Ion Exchange Lett*, 2, 1-14.
- [35] Khan, A., Asiri, A. M., Rub, M. A., Azum, N., Khan, A. A. P., Khan, I., & Mondal, P. K. (2012). Review on composite cation exchanger as interdisciplinary materials in analytical chemistry. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(5), 3854-3902.
- [36] Alguacil, F. J., Alonso, M., & Lozano, L. J. (2004). Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, 57(8), 789-793.
- [37] Fil, B. A., Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., & Bayar, S. (2012). Removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by Dowex HCR-S synthetic resin. *Bulgarian Chemical Communications*, 44, 201-207.
- [38] Alguacil, F. J., Garcia-Diaz, I., & Lopez, F. (2012). The removal of chromium (III) from aqueous solution by ion exchange on Amberlite 200 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Desalination and Water Treatment*, 45(1-3), 55-60.
- [39] Modrogan, C., Apostol, D. G., Butucea, O. D., Miron, A. R., Costache, C., & Kouachi, R. (2013). Kinetic study of hexavalent chromium removal from wastewaters by ion exchange. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 12(5).
- [40] Aşçı, Y., & Kaya, Ş. (2014). Removal of cobalt ions from water by ion-exchange method. *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 267-273.
- [41] Amin, N. K., Abdelwahab, O., & El-Ashtoukhy, E. S. (2015). Removal of Cu (II) and Ni (II) by ion exchange resin in packed rotating cylinder. *Desalination and Water Treatment*, 55(1), 199-209.
- [42] Wong, C. W., Barford, J. P., Chen, G., & McKay, G. (2014). Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 698-707.

- [43] Kumar, P. S., Ramakrishnan, K., & Gayathri, R. (2010). Removal of nickel (II) from aqueous solutions by ceralite IR 120 cationic exchange resins. *J. Eng. Sci. Technol*, 5(2), 232-243.
- [44] Kislik, V. S. (2012). Examples of application of solvent extraction techniques in chemical, radiochemical, biochemical, pharmaceutical, analytical separations, and wastewater treatment. *Solvent Extraction*, 185-314.
- [45] Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., & Choppin, G.R. (2004). *Solvent extraction principles and practice*, second edition, revised and expanded, Marcel Dekker, Inc. New York.
- [46] Silva, J. E. D., Paiva, A. P., Soares, D., Labrincha, A., & Castro, F. (2005). Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 120(1-3), 113-118.
- [47] Shamma, N. K. (2005). Coagulation and flocculation. In *Physicochemical treatment processes* (pp. 103-139). Humana Press.
- [48] Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in colloid and interface science*, 100, 475-502.
- [49] Xu, W., Gao, B., Wang, Y., Yue, Q., & Ren, H. (2012). Effect of second coagulant addition on coagulation efficiency, floc properties and residual Al for humic acid treatment by Al13 polymer and polyaluminum chloride (PACl). *Journal of hazardous materials*, 215, 129-137
- [50] Kimura, M., Matsui, Y., Kondo, K., Ishikawa, T. B., Matsushita, T., & Shirasaki, N. (2013). Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants. *Water research*, 47(6), 2075-2084.
- [51] Rong, H., Gao, B., Dong, M., Zhao, Y., Sun, S., Yue, Q., & Li, Q. (2013). Characterization of size, strength and structure of aluminum-polymer dual-coagulant flocs under different pH and hydraulic conditions. *Journal of hazardous materials*, 252, 330-337.
- [52] Zinicovscaia, I. (2016). Conventional Methods of Wastewater Treatment. In *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters* (pp. 17-25). Springer, Cham.
- [53] Uysal, M., & Ar, I. (2007). Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption: Part I: Determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 482-491.
- [54] Sulaymon, A. H., & Abood, W. M. (2014). Removal of reactive yellow dye by adsorption onto activated carbon using simulated wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 52(16-18), 3421- 3431.
- [55] Li, Y., Zhang, X., Yang, R., Li, G., & Hu, C. (2016). Removal of dyes from aqueous solutions using activated carbon prepared from rice husk residue. *Water Science and Technology*, 73(5), 1122- 1128.

- [56] Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A. K., & Fan, M. (2007). Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chemical Engineering Journal*, 129(1-3), 133-142.
- [57] Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., & Gülbayir, D. D. (2010). Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, 51(2), 235-240.
- [58] Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120.
- [59] Jiang, Z. W., Wang, X. J., & Ning, X. (2014). Removal of lead (II) from aqueous solutions by activated carbon developed from surplus sludge. *Journal of Central South University*, 21(9), 3568- 3574.
- [60] Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- [61] Farasati, M., Haghghi, S., & Boroun, S. (2016). Cd removal from aqueous solution using agricultural wastes. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11162-11172.
- [62] Altun, T., Parlayıcı, Ş., & Pehlivan, E. (2016). Hexavalent chromium removal using agricultural waste “rye husk”. *Desalination and Water Treatment*, 57(38), 17748-17756.
- [63] Asif, Z., & Chen, Z. (2017). Removal of arsenic from drinking water using rice husk. *Applied Water Science*, 7(3), 1449-1458.
- [64] Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., & Soualah, A. (2011). Adsorption of lead (II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 1804-1812.
- [65] Santos, F. A., Alban, L., Frankenberg, C. L. C., & Pires, M. (2016). Characterization and use of biosorbents prepared from forestry waste and their washed extracts to reduce/remove chromium. *International journal of environmental science and technology*, 13(1), 327-338.
- [66] Mahmoud, A. E. D., Fawzy, M., & Radwan, A. (2016). Optimization of Cadmium (CD²⁺) removal from aqueous solutions by novel biosorbent. *International journal of phytoremediation*, 18(6), 619- 625.
- [67] Ozcan, A., Ozcan, A. S., & Gok, O. (2007). Adsorption kinetics and isotherms of anionic dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto DTMA-sepiolite. *Hazardous Materials and Wastewater—Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York.
- [68] Boparai, H. K., Joseph, M., & O’Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458-465.

- [69] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [70] Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238.
- [71] Freundlich H.M.F. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, UK
- [72] Fu, R., Yang, Y., Xu, Z., Zhang, X., Guo, X., & Bi, D. (2015). The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (SNZVI). *Chemosphere*, 138, 726-734.
- [73] Temkin, M. I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.
- [74] Boudart, M. (1952). Heterogeneity of metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 74(14), 3556-3561.
- [75] Temkin M. I., & Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim, URSS*, 12, 327-356.
- [76] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- [77] Travis, C. C., & Etnier, E. L. (1981). A Survey of Sorption Relationships for Reactive Solutes in Soil 1. *Journal of Environmental Quality*, 10(1), 8-17.
- [78] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [79] Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- [80] Albadarin, A. B., Ala'a, H., Al-Laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3), 20-30.
- [81] de Lima, A. C. A., Nascimento, R. F., de Sousa, F. F., Josue Filho, M., & Oliveira, A. C. (2012). Modified coconut shell fibers: a green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 185, 274-284.
- [82] Choy, K. K., Ko, D. C., Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2004). Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 284-295.
- [83] Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 387-395.

- [84] Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. B. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 231-242.
- [85] Crini, G., & Badot, P. M. (Eds.). (2010). Sorption processes and pollution: Conventional and nonconventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses Univ. Franche-Comté.
- [86] Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100.
- [87] Low, M. J. D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3), 267- 312.
- [88] Sharma, A., & Bhattacharyya, K. G. (2005). Adsorption of chromium (VI) on *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Adsorption*, 10(4), 327-338.
- [89] Srividya, K., & Mohanty, K. (2009). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 666- 673.
- [90] Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 352-365
- [91] Trivedi, B. D., & Patel, K. C. (2007). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by a tropical basidiomycete BDT-14 (DSM 15396). *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(5), 683-689.
- [92] Rao, R. A., & Rehman, F. (2010). Adsorption studies on fruits of *Gular* (*Ficus glomerata*): Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 405-412.
- [93] Aditya, G. V. V., Pujitha, B. P., Babu, N. C., & Venkateswarlu, P. (2012). Biosorption of chromium onto *Erythrina Variegata Orientalis* leaf powder. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(1), 64-71.
- [94] Zheng, S., Huang, H., Zhang, R., & Cao, L. (2014). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by fruiting bodies of the jelly fungus (*Auricularia polytricha*). *Applied microbiology and biotechnology*, 98(20), 8729-8736.
- [95] Jayakumar, R., Rajasimman, M., & Karthikeyan, C. (2015). Sorption and desorption of hexavalent chromium using a novel brown marine algae *Sargassum myriocystum*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(10), 2031-2046.

- [96] Sathish, T., Vinithkumar, N. V., Dharani, G., & Kirubakaran, R. (2015). Efficacy of mangrove leaf powder for bioremediation of chromium (VI) from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic evaluation. *Applied Water Science*, 5(2), 153-160.
- [97] Bai, S., & Abraham, T. E. (2001). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource technology*, 79(1), 73-81.
- [98] Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 352-365.
- [99] Mutongo, F., Kuipa, O., & Kuipa, P. K. (2014). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2014.
- [100] Gupta, A., & Balomajumder, C. (2015). Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *Journal of environmental chemical engineering*, 3(2), 785-796.
- [101] Bhattacharya, A.K., Naiya, T.K., Mandal, S.N., & Das, S.K. (2008). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 137, 520–541.
- [102] Singha, B., & Das, S. K. (2011). Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 84(1), 221-232.
- [103] Park, D., Yun, Y. S., Lee, H. W., & Park, J. M. (2008). Advanced kinetic model of the Cr (VI) removal by biomaterials at various pHs and temperatures. *Bioresource technology*, 99(5), 1141- 1147.
- [104] Fathy, N. A., El-Wakeel, S. T., & El-Latif, R. R. A. (2015). Biosorption and desorption studies on chromium (VI) by novel biosorbents of raw rutin and rutin resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1137-1145.
- [105] Khelaifia, F. Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., & Ziati, M. (2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 114, 76-86.
- [106] Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2007). Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 291-298.
- [107] Mahmoud, A. E. D., & Fawzy, M. (2016). Bio-based Methods for Wastewater Treatment: Green Sorbents. In *Phytoremediation*(pp. 209-238). Springer, Cham.

II. Introduction

La biosorption repose sur l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants et des cations métalliques [1].

II.1. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche. L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [2, 3].

II.1.1. Biosorbants d'origine naturelle

L'idée d'appliquer des substances naturelles appelées bioadsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés depuis plus de 2000 ans en Inde, en Afrique et en Chine pour purifier l'eau. Ces astuces présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. Chimiquement, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

La liste des bioadsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles dont la goyavier les résidus agricoles, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur capacité à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber. Les bioadsorbants naturelles sont des compétiteurs potentiels à la synthèse de nouveaux filtres organiques adsorbants.

II.1.1.1. Généralités sur le Goyavier « *Psidium guajava* »

1.1. Origine et répartition géographiques

L'origine géographique du goyavier est l'Amérique centrale, cet arbre exotique est maintenant naturalisé dans de nombreuses régions (figure II.1). Il se propage avec une telle rapidité et croit avec tant de vigueur qu'en moins d'un demi-siècle, il a envahi totalement certaines îles d'Océanie (Tahiti). On le trouve à l'état sauvage et cultivé au Mexique, aux Antilles, dans le Guatemala, le Brésil, la Thaïlande, le Pérou, la Chine [4, 5]. En Afrique il s'installe sous forme de petits îlots forestiers à travers les savanes côtières de la Côte d'Ivoire. Par contre, dans la zone Soudanaise, il demande quelques soins. Sa culture peut réussir, avec des arrosages, dans les oasis. En Algérie le goyavier est timidement cultivé sur le littoral, sans qu'il existe de plantation régulière.

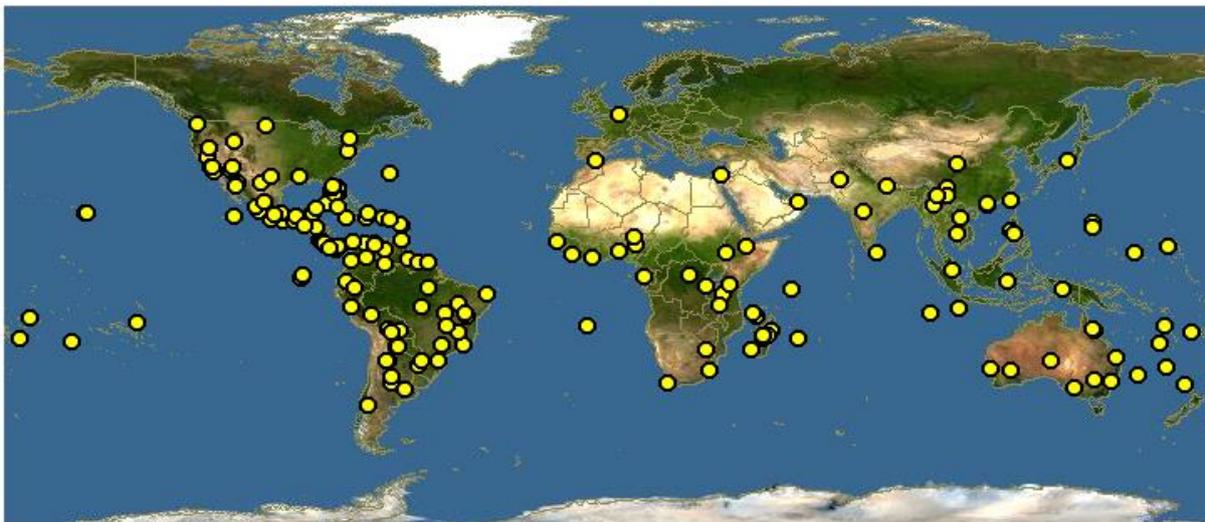


Figure II.1. Distribution de la goyave dans le monde [6].

1.2. Description botanique

Le goyavier pomme ou prune de sable (*Psidiumguajava*) appelé communément goyavier est une espèce d'arbre fruitier exotique de la famille des Myrtaceae, possédant environ 133 genres et plus de 3,800 espèces [7]. Originaire de l'Amérique tropicale, l'arbre peut atteindre 8 m de haut, et vêtu d'une écorce marron très exfoliante. Son feuillage persistant est composé de feuilles de forme oblongue de 15 cm de longueur et 7 cm de largeur [8].

Le goyavier a une floraison cyclique, il donne naissance à de magnifiques fleurs blanches aux étamines dorées et à l'odeur rafraichissante, qui ne sont que les prémices de la saveur très parfumée de son fruit : la goyave dont le stade de maturation est en juin (figure.II.2). Cette grosse baie charnue, d'environ 8 cm de diamètre, cultivée depuis plus de 2000 ans est une véritable mine de vitamine C.

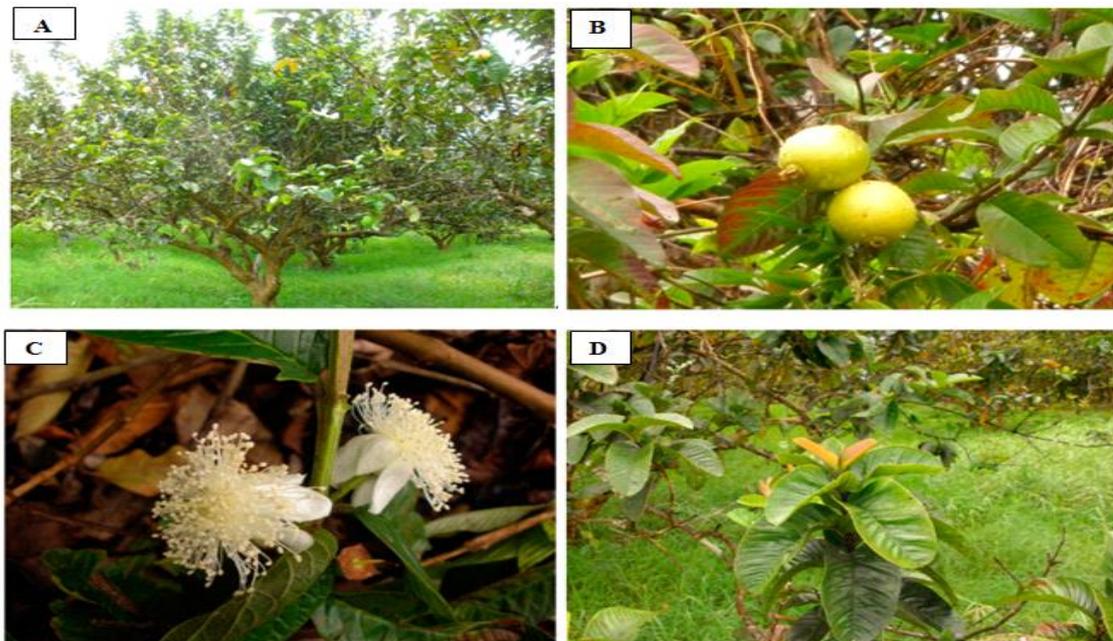


Figure II.2. Description du goyavier : arbre (A) ; fruit (B) ; fleur (C) ; feuille (D) [9].

La goyave (figure II.3) peut se présenter sous une forme ronde, ovale ou poire, avec un diamètre allant de 3 à 10 cm, et parfois peut atteindre 12 cm dans certains cultivars [10]. Sa peau (épluchure) est fine et fragile, avec une pulpe (chair) juteuse et fondante parsemée de petites graines. Son arôme est fort et caractéristique (saveur délicate, musquée, acidulée, rafraichissante) rappelant à la fois le goût de la pêche et de la fraise [11].

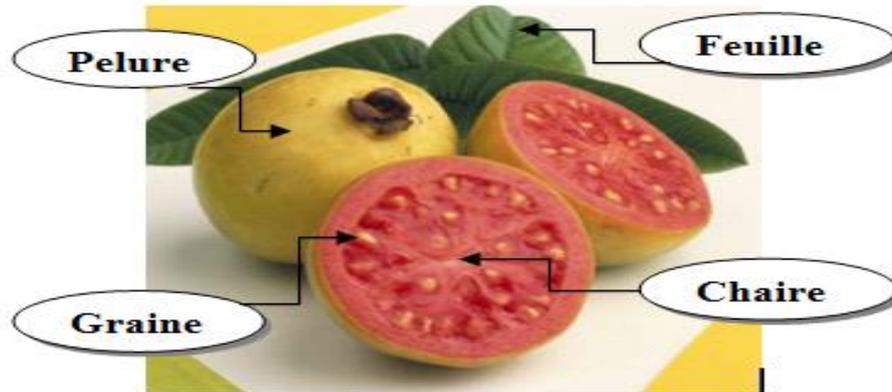


Figure II.3. Fruit du goyavier « la goyave » [12].

1.3. Taxonomie

La classification scientifique de la goyave, selon **S.Dakappa et al.** [13] est la suivante :

Règne : Plantae

Sous-règne : Tracheobionta

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Sous-classe : Rosidae

Ordre : Myrtales

Famille : Myrtaceae

Genre : Psidium

Espèce : Guajava

1.4. Variétés

De par le monde, on compte une centaine de variétés de goyave, toutes comestibles, mais qui diffèrent beaucoup entre elles par leur goût et leur aspect [14]. Les deux variétés (figure II.4) les plus fréquentes sont :

- La goyave en forme de pomme (*Psidium pomiferum* ou *pomifera*) possède une chair ferme de couleur rose saumon, dégageant un parfum musqué et de saveur douce. Elle est surtout dégustée en compote.

- La goyave en forme de poire (*Psidium pyriferum* ou *pirifera*) possède une chair rose carnée et son goût est sucré. Son parfum évoque la fraise, et comme la poire, sa pulpe est granuleuse.

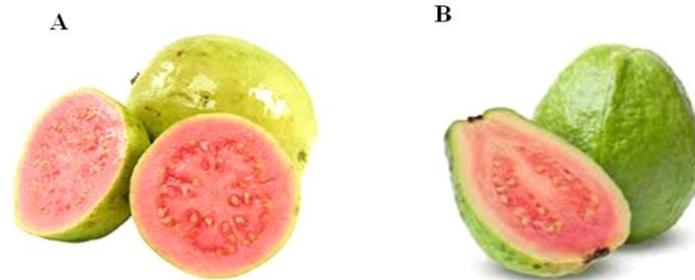


Figure II.4. Les variétés les plus fréquentes de la goyave en forme de pomme (A) et de poire (B) [12].

De plus, cette baie lorsqu'elle munit, sa peau fine passe du vert pâle au jaune et passe du rose au rouge chez certaines variétés (figure II.5). A noter, que la variété de couleur rouge est connue en tant que fruit de qualité inférieure [15]. Quant à sa chair juteuse et acidulée est de couleur crème à orange saumon, ou jaune clair, parfois peau blanche (figure II.6) [8].



Figure II.5. Différentes couleurs de la peau de la goyave [12].



Figure II.6. Différentes couleurs de la pulpe de la goyave [12].

1.5. Climat et sol

En raison de sa nature rustique, le goyavier est cultivé avec succès dans les régions tropicales et subtropicales, jusqu'à 1500 m au-dessus du niveau de la mer. Cet arbre se développe sur une large gamme de sol (pH allant de 4,5 à 8,2) et tolère une hydromorphie temporaire de même qu'une certaine salinité. Il apprécie mieux un sol bien drainé et légèrement humide, et une exposition plein soleil. Toutefois, il pourra supporter un gel léger sur de très courte durée. Il faut, signaler que les pluies pendant la période de récolte détériorent la qualité du fruit [16].

1.6. Production mondiale

Statistiquement, aucune étude récente et précise n'a été établie sur le pays le plus producteur de la goyave. Toutefois, nous pouvons avancer celle établie dans les travaux de **Tiwari**. A titre d'exemple, la production en goyave était de 21, 4, 2.7 , 2.6 et 2.3 millions de tonne en Inde, Chine, Kenya, Thaïlande et Indonésie respectivement durant l'année 2012/2013 [17].

1.7. La goyavier en Algérie

En Algérie, la goyave est très peu cultivée, on ne l'a trouve qu'à Fouka (Wilaya de Tipaza), nommée par la population locale «goyabes». Selon Hadj Ahmed Hamada, seul agriculteur en Algérie à se spécialiser dans sa culture, ce fruit a été introduit à la fin des années 1970 à titre d'expérimentation. D'autre part, certains affirment que ce fruit a été introduit en Algérie directement du Moyen-Orient, d'autres pensent qu'il a été ramené d'Amérique Latine par les colons. Cette dernière hypothèse est la plus plausible puisque certaines maisons coloniales de Fouka ont toujours eu un ou deux goyaviers dans leurs jardins. Il a même été planté au Jardin d'Essais du Hamma, à Alger. En 1978, il a été créé un verger de 2 hectares au niveau d'un ex-domaine agricole social (Das) à Fouka, qui relevait à l'époque de la wilaya de Blida, qui porte aujourd'hui le nom de Domaine M'seguem-Abdelkader, sur la route de Douaouda. Abandonné en 1987, il a été repris en 1991 par Hadj Hamada pour pouvoir préserver ce fruit exotique. Aujourd'hui cet agriculteur, récolte près de 3 tonnes par ans, commercialisés uniquement à Fouka [18].

1.8. Utilisation du goyavier

La goyave a été employée comme culture vivrière et plante médicinale. Elle est principalement consommée comme fruit frais ou transformée en divers produits comme des

jus, nectar, pâte, purée concentré, confiture, gelée, barres de sucrerie, gélatine, la confiserie, etc... [19, 20].

En Malaya, le bois est utilisé dans la menuiserie et les feuilles pour faire un colorant noir pour la soie, alors qu'au sud-est d'Asie, elles sont utilisées pour donner une couleur noire au coton. En Afrique, l'écorce est utilisée pour faire des colorants, des encres et des tatouages [21].

II.1.2. Biosorbants issus des algues et cellules bactériennes

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus de deux millions de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans la Région Asie-Pacifique. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plupart des côtes maritimes mondiales et sont groupées en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont exclusivement d'origine marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Ainsi, cette biomasse est largement disponible tant dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux ont traité l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. Certaines chercheuses ont étudié l'adsorption du cadmium sur l'algue marine, *Padina* sp. [22] fournie par le Centre Thaïlandais de Biologie Marine ; *Leusch et al.* [23] ont investigué l'adsorption de nombreux métaux lourds sur les algues marines *Ascophyllum nodosum* et *Sargassum fluitans*, recueillies respectivement aux abords de l'océan Atlantique en Nouvelle Ecosse et en Floride; *Hashim et Chu.* [24] se sont intéressés à l'adsorption du cadmium sur *Sargassum siliquosum*, *Sargassum baccularia*, *Padina tetrastratica*, *Chaetomorpha linum*, *Gracilaria changii*, *Gracilaria edulis*, *Gracilaria salicornia*, collectées sur la côte ouest de la Malaisie. Les travaux pris en exemple et tant d'autres montrent que les algues constituent de bons adsorbants, dont les capacités et vitesses d'adsorption peuvent concurrencer avec celles des charbons actifs commerciaux.

Par ailleurs, les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration [25] ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés [26]. A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi celles-ci *Pagnanelli et al.* [27] ont investigué la capacité d'*Anthrobacter* sp, Pour la fixation du cadmium et du cuivre [28] et *Chang et al.* [29] ont évalué la capacité d'adsorption de *Pseudomonas aeruginosa* vis-à-vis du plomb, du cuivre et du cadmium.

II.1.3. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle [30]. Ce sont des matériaux riches en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que l'écorce de pin pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds [29] la sciure de pin pour l'adsorption de colorants métalliques [31], la hyacinthe aquatique pour la fixation des ions métalliques [32] le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques [33]. Dans beaucoup de cas, la capacité et la vitesse d'adsorption de ces métaux et très proches de celles des charbons actifs commerciaux.

II.2. Propriétés des biosorbants

II.2.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et (cm^3/g), respectivement. Le tableau II.1 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique (S_{BET}) de 1100 et de 1006 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) obtenues par Kang [34] et Swiatkowski [35], respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre.

Les biosorbants présentent des structures microporeuses et mésoporeuses pour le moins négligeables, tandis que les micropores comptent généralement pour plus de 95% de la surface spécifique des charbons actifs commerciaux [36]. Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, An et al. [37] ont obtenu des capacités d'adsorption (q_m) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12 et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique ($1032 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe ($13,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents. [38]

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques des biosorbants natifs.

Matériau	SBET (m ² .g ⁻¹)	Vt pore (cm ³ .g ⁻¹)	Vmicropore (cm ³ .g ⁻¹)	Vmésopore (cm ³ .g ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	Référence
Fibre de jute	1.73	0	-	0	0	[40]
Fibre de noix coco	1.33	0	-	0	0	[40]
Ecorce de pin	1.3-7.7	0.006	0.0015	-	559	[41]
Pulpe de betterave	0.2	-	-	-	1262	[42]
Son de riz	452	0.39	-	-	300	[43]
Carapace de crabe	13.35	-	-	-	-	[44]
Noyau d'olive	0.187	-	-	-	1.25	[45]
Coquille de lentille	0.19	-	-	-	0.049	[46]

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emet et Teller (BET) [37], qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N₂) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs.

II.2.2. Propriétés chimiques des biosorbants

II.2.2.1. Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le tableau II.2. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants[40]. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différents, soit environ deux fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en

hydrogène plus élevées du côté des biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. Comme le rapportent Kang [41], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grain au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

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

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Référence
Fibre de jute	44.10	6.73	45.70	0.1	[44]
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.3	[45]
Pulpe de betterave	43	6	48	1	[46]
Vigne (sauvage)	49.01	6.17	42.77	1.93	[48]
Bagasse de canne (Cuba)	46.90	5.49	47.40	0.18	[51]
Bagasse de canne (Brésil)	47	5.98	46.8	0.21	[51]
Charbon actif	97.05		1.48	-	[53]
Charbon Actif Commercial	88.17	0.80	3.34	0.63	[51]
Charbon Actif Commercial	94.9	0.3	3.6	0.2	[49]
Charbon Actif Commercial	93.9	-	6.1	-	[52]

II.2.2.2. Groupement fonctionnel de surface

Le tableau II.3 montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par Kang et Swiatkowski [35,36].

La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pHPCZ), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, ne tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [43].

Tableau II.3: Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g⁻¹).

Matériau	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité total	Alcalinité totale	pH
Enveloppe de blé ⁸	0.146	0.020	0.842	-	1.008	0.00	6.1
Enveloppe de riz ⁹	0.166	0.076	1.212	-	1.454	0.00	6.0
Pulpe de betterave ²	0.246	0.220	0.109	-	0.575	-	5.5
Coquille de lentille ¹¹	0.434	0.051	0.586	-	1.071	0.00	5.0
CAG ¹²	0.08	0.37	0.17	-	0.62	1.06	7.8
CAP ¹³	0.225	0.063	-	0.134	0.422	0.395	7.2

II.2.2.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le tableau II.4 regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de quelques auteurs [57, 58], menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables [59, 61], la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure.

La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes [59]. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Tableau II.4 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

Biosorbants	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Références
Ecorce de manioc	23.3	47.7	1.9	[58]
Système vasculaire de manioc	51.6	18.6	5.3	[58]
moelle de manioc	51.4	27.5	5.3	[58]
Coque de coton	48.7	18.5	22.3	[57]
Epi de maïs	38.4	40.7	9.1	[59]
Enveloppe de riz	13		43	[59]
Coque de soja	67.6	13.7	4.9	[59]
Pulpe de betterave	22-24	-	2	[61]
Ecorce de pin	29.2	1.1	54.8	[60]
Fibre de noix de coco	64	-	22	[59]
Tronc de papaye	34.1	-	37.33	[60]
Bagasse de canne à Sucre	50.69	27.01	13.21	[60]

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse acide, soit par mesure de la perte de masse de l'échantillon, soit par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie liquide. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est non hydrolysable par les acides forts, même concentrés. La méthode Van [61] est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale de ces matériaux. Cette méthode repose sur une série d'hydrolyses sélectives et permet de la distinguer, par analyse gravimétrique, les résidus d'hydrolyse des quatre fractions de plus en plus résistantes : les solubles, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine.

•Cellulose

Elle correspond à un glucide et un polymère du glucose, à savoir un polysaccharide constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type C1 (β)-C4 figure II.7

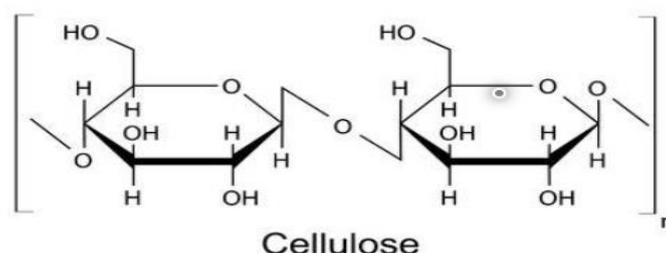


Figure II.7. Formule chimique structurale du polymère de cellulose [60, 61].

Les molécules de cellulose ne sont pas libres mais associées entre elles par des liaisons hydrogène inter-caténares pour constituer des "microfibrilles" d'hémicellulose et de lignine pour construire la paroi cellulaire. Les microfibrilles de la cellulose représentent 45% de la masse de bois. Elle est utilisée industriellement dans les domaines aussi variés que la production de papier la fabrication d'explosifs et dans les domaines pharmaceutique comme additif (liant) utilise lors de la préparation de gélules ou de granules [60, 61].

•Hémicelluloses

L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où l'élément majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) lucosidiques figure II.8. Le constituant principal de l'hémicellulose est similaire à celui de la cellulose mais peut avoir des liaisons

croisées d'hexoses (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acides aromatiques. L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose sont adhérents de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.

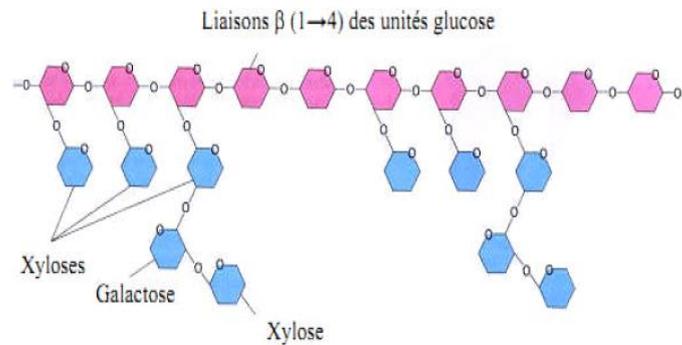


Figure II.8. Structure de l'hémicellulose. Unités de glucose (en rose) et quelque exemple de bifurcation du différent sucre (en bleu) [60,61].

•Lignine

C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. Les lignines sont le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisée sur la terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représentant environ 70% de la biomasse totale. C'est un polymère insoluble dans l'eau. Grâce à ces groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure II.9.

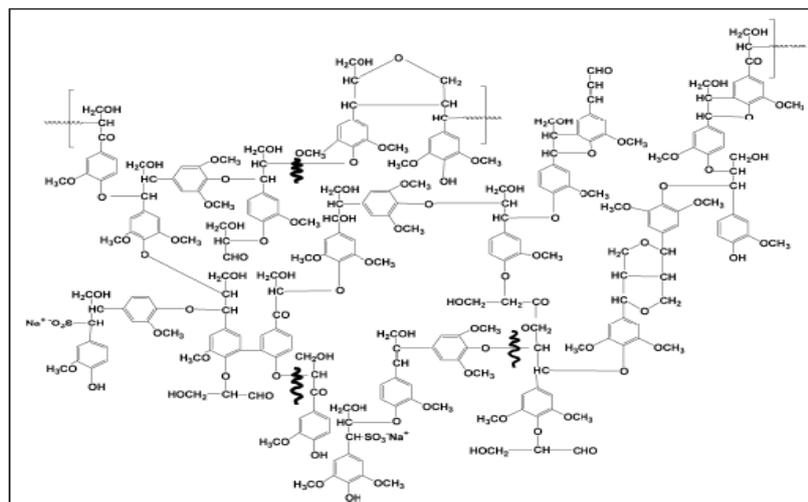


Figure II.9 : Structure partielle de la lignine [62].

•L'amidon

il s'agit d'un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %) [63]. L'amidon est considéré comme un sucre d'absorption lente par opposition aux sucres d'absorption rapide comme le glucose ou le saccharose. C'est un mélange de deux constituants à savoir l'amylose et l'amylopectine. La préparation de ces deux corps varie de 1/8 à 1/3 non seulement suivant l'espèce mais aussi à l'intérieur d'une même plante selon les tissus considérés [64]. La molécule de l'amylose se présente comme une longue chaîne non ramifiée décrivant une hélice comportant de 300 à 1000 unités D-Glucopyranose associées par les liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$. L'amylopectine quand à elle est le constituant majoritaire du grain d'amidon (70 à 80 %). A retenir que l'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé [65].

•Protéine

Il s'agit de macros nutriments monomérique polymère. Les acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques forment des chaînes polypeptidiques. Ces chaînes polypeptidiques agencées entre elles forment, à leur tour, des protéines [39]. La conformation qu'adopte une protéine au sein de la cellule est nommée conformation native. C'est cette conformation unique qui lui assure ses propriétés spécifiques fonction enzymatique et mécanique thermique [64].

II.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse**II.3.1. Fraction soluble**

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement d'eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est en général majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) ou

par la teneur en carbone organique dissous (COD), en raison de la filtration de l'échantillon utilisé pour sa détermination à l'aide d'une membrane de 0,45 μm .

II.3.2. Gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec un solvant (généralement de l'eau). Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu [66]. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe.

II.3.3. Capacité de rétention d'eau (CRE)

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants métallique.

II.4. Modification des biosorbants

Plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble des matériaux. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physicochimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées sont la pyrolyse et les traitements chimiques [38].

L'application des procédés physicochimiques mire à renforcer les propriétés physicochimiques du matériau, en même temps au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue, puis séché à haute température et lavé jusqu'à pH neutre. Au cours de la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO_2 , etc. Et pour la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides, des bases, des sels, des aldéhydes, des alcools.

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

II.4.1. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques

Le charbon actif est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de trois étapes :

1-la carbonisation ou la pyrolyse

2-l'activation

3-l'oxydation

1. La carbonisation

La carbonisation (ou pyrolyse) consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800-1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final. Elina fernandez ibanez a démontré que le processus de carbonisation est influencé par une série de facteurs internes propres au matériau (conductivité thermique, taille des particules, les composants chimiques) et externes (vitesse de chauffe, température finale de carbonisation et le temps de séjour).

2. L'activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. Ces pores, sont créés par élimination sélective d'atomes de carbone ce qui permet d'accéder à la structure interne du pyrolysât.

Il existe deux types d'activation :

- l'activation physique.
- l'activation chimique.

L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température du carbonisât avec un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

La température joue un rôle important dans le processus d'activation, en effet à basse température la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente la vitesse de réactions croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le processus est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau. D'après Entarun-Shalaby et al le procédé de l'activation physique se prépare en une ou deux étapes. L'activation en deux étapes, comporte la carbonisation du précurseur suivi de l'activation du carbonisât en présence de certains agents d'activation tels que le dioxyde de carbone la vapeur d'eaux ou le mélange des deux. Dans le processus d'activation en une seule étape la pyrolyse et l'activation se font simultanément en présence de vapeur d'eau.

La carbonisation induit le dégagement des espèces provenant de la dégradation et la production d'un résidu solide riche en carbone, caractérisé par une structure poreuse rudimentaire. Les paramètres de la carbonisation, comme la vitesse de chauffe, la température finale et la durée, permettent de contrôler le résultat. Pour améliorer les caractéristiques texturales du carbonisât, il est nécessaire de le soumettre ensuite à une étape d'activation. Celle-ci consiste à ouvrir la porosité initiale par gazéification contrôlée via de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone ou un mélange des deux.

Le développement de la porosité d'un carbonisât donné activé est différent selon la nature du gaz oxydant. Lors de l'étape initiale de la phase d'activation, les résidus de la carbonisation sont brûlés. C'est ce qui permet l'ouverture des pores partiellement fermés par ces carbones désordonnés, et qui entraîne donc une augmentation du volume poreux. À ce stade, il

Il y a peu de différence entre les deux agents activateurs, même si la mésoporosité se développe un peu plus en présence de la vapeur d'eau. Lorsque le degré d'activation augmente, la différence au niveau de la porosité créée par les deux agents activateurs s'accroît. Il est généralement admis que le dioxyde de carbone favorise la formation d'un réseau microporeux, alors que la vapeur d'eau génère des pores plus larges. On observe ainsi le développement d'une mésoporosité et d'une macroporosité plus importantes.

Activation chimique

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique, d'où un coût énergétique plus faible. La pyrolyse et l'activation se déroulent en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est fonction du degré d'imprégnation, les matériaux ainsi manufacturés peuvent avoir une surface spécifique élevée, une microporosité bien développée avec éventuellement une répartition de la taille de pores étroite. Plus le degré d'imprégnation est élevé plus le diamètre des pores est grand. Il faut prouver que dans le cas de la viscosité rayonne (ou cellulose régénérée), l'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions qui permettent d'éviter la perte de masse trop importante observée lors de l'activation physique. De plus, le charbon actif obtenu par ce procédé est plus résistant et sa porosité est mieux développée. Mohanty et al ont élaboré l'influence de la température (masse de Zn/masse de bois), de la température et la durée de carbonisation sur les propriétés adsorbantes du charbon actif. Ces auteurs ont constaté que la surface spécifique des charbons actifs préparés dépendait fortement de ces paramètres. En ce qui concerne l'influence du taux d'activation sur la surface spécifique du charbon.

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit. La figure II.10 représente un exemple de l'activation de la coque de coco.

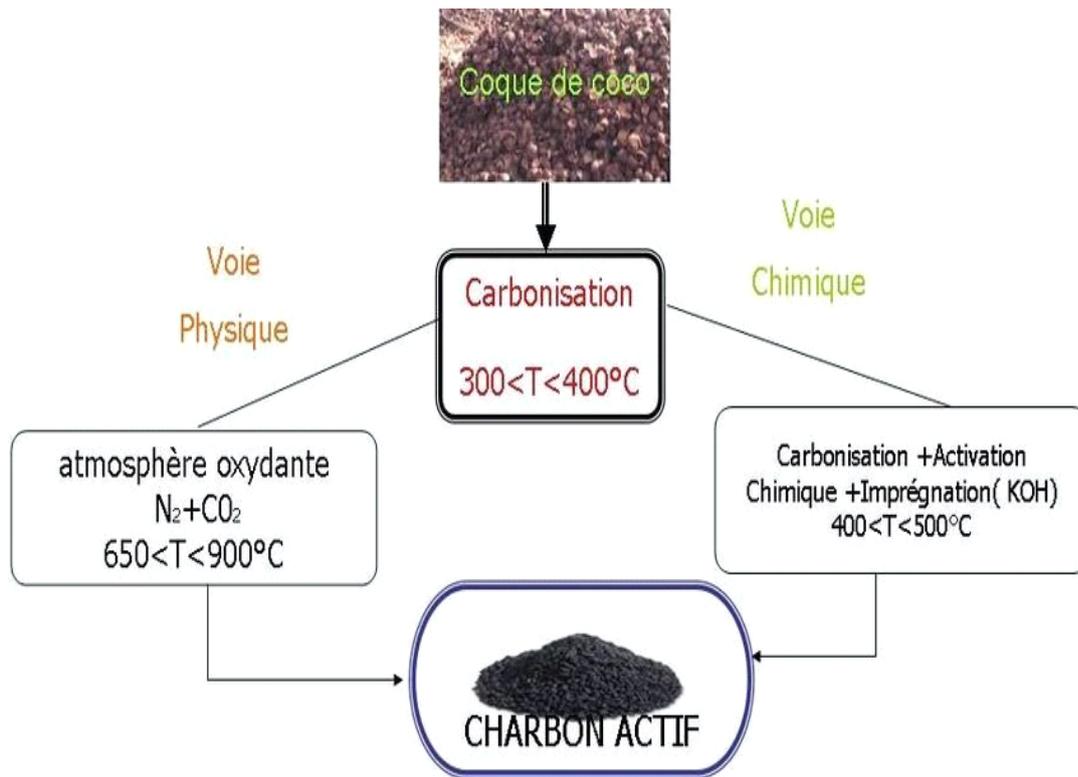


Figure II.10. Schéma synoptique des différentes voies d'activation de la coque de coco au charbon actif : la voie chimique utilise des agents oxydants chimiques (NaOH , H_3PO_4 , ZnCl_2) après la pyrolyse, la voie physique consiste en une seule étape (pyrolyse) avant l'activation [38].

3. L'oxydation des charbons

Cette étape est réalisée après le processus d'activation, elle a pour rôle la modification de la porosité ou de la surface du charbon actif. L'oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Cette étape permet d'introduire des fonctions acides à la surface (acide carboxylique, quinones, lactone et hydroxyphénol) mais aussi des fonctions basiques ou neutres et même de modifier la structure poreuse du charbon préparé.

L'oxydation du charbon en phase gazeuse s'effectue sous flux oxydant à 400°C environ et permet de développer le volume poreux et par conséquent la surface spécifique du charbon actif. Tandis que l'oxydation en phase aqueuse elle s'effectue à température ambiante. L'imprégnant du matériau par l'agent oxydant pendant un temps donné a tendance à développer l'acidité de surface des charbon actifs.

Ainsi, l'oxydation améliore l'activation de la surface en augmentant la surface spécifique par création d'ultra-micropores et par création de groupements contenant l'oxygène.

II.4.2. Influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif

Beaucoup de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur les caractéristiques des charbons actifs. On distingue parmi eux :

- La température de carbonisation
- La durée de carbonisation
- Taux d'activation
- Le débit de gaz inerte
- La taille des particules du précurseur
- La vitesse de chauffe

●Température de carbonisation

Ce paramètre est décisif lors de la préparation du charbon actif car la plus part des phénomènes tels que l'élimination de substances volatiles des matériaux ou les différentes dégradations chimiques sont intimement liées à cette température. Une étude a été réalisée par Hayashi et al concernant l'influence de la température de carbonisation sur la surface spécifique et le volume poreux des charbons actifs obtenus à partir de la lignine traitée par différents agents d'activation (ZnCl_2 , H_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH et NaOH). Ces auteurs ont montré que pour un rapport massique agent d'activation/lignine de 100%, la température optimale de carbonisation a été de 600°C pour les charbons activés avec ZnCl_2 ou H_3PO_4 (Figure II.11) et 800°C pour les charbons activés (Figure II.12). D'autres auteurs rapportent une valeur de 500°C pour les précurseurs suivants : grignons d'olive, charbon bitumineux et coquilles de noix de coco traités avec ZnCl_2 comme agent d'activation. Ces mêmes auteurs rapportent que la diminution de la surface spécifique et de la microporosité est liée à l'apparition de la microporosité au détriment de la microporosité au rétrécissement de grains de carbonisât et à un réarrangement dans la structure du charbon actif. Ces résultats permettent de conclure que la température de carbonisation optimale dépend de la nature du précurseur et de l'agent d'activation.

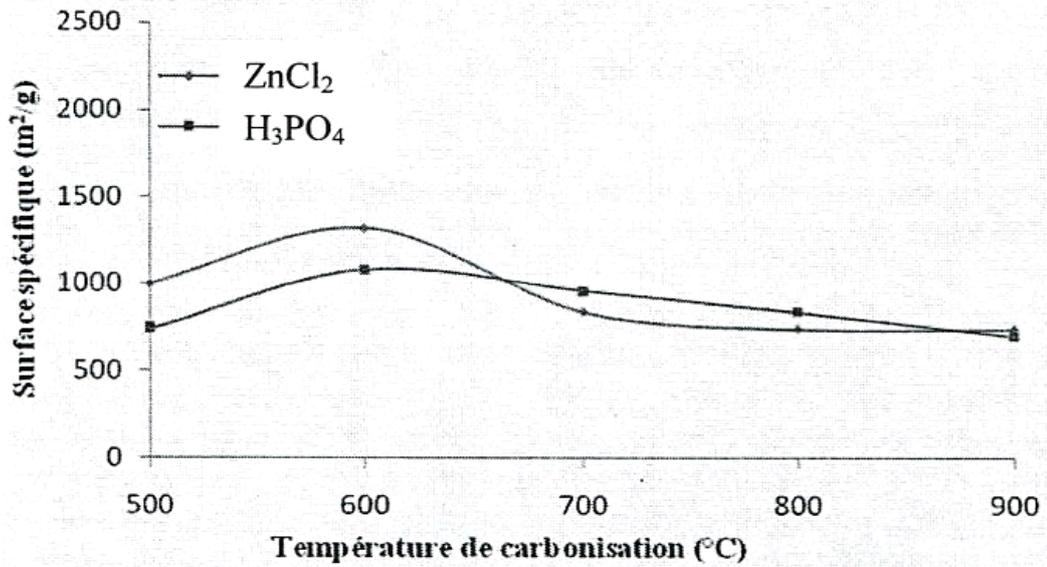


Figure II.11. Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour deux agents d'activation[38].

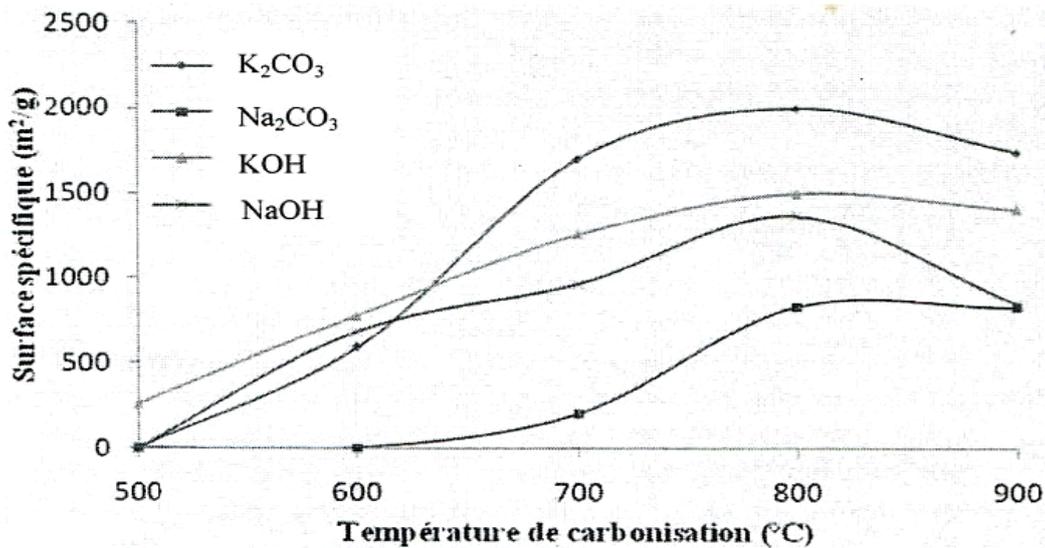


Figure II.12. Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la lignine en fonction de la température de carbonisation pour différents agents d'activation [38].

•Durée de carbonisation

Elle correspond à la durée pendant à laquelle le matériau est maintenu dans le four à la température finale de carbonisation. Cette dernière correspond à l'égalisation de la température entre l'intérieure et l'extérieure du matériau carbonisé. A mémoriser que la durée de carbonisation est directement liée à la conductivité thermique et à la taille des particules du matériau considéré. Mohanty et al ont observé que la surface spécifique du charbon actif obtenu à partir des coquilles de noix de coco activées avec ZnCl₂ augmente avec la durée

decarbonisation jusqu'à atteindre un maximum au bout d'une heure puis diminuer figure II.13. La diminution de la surface spécifique a été attribuée à la destruction d'un certain nombre de pores suite au phénomène de frittage.

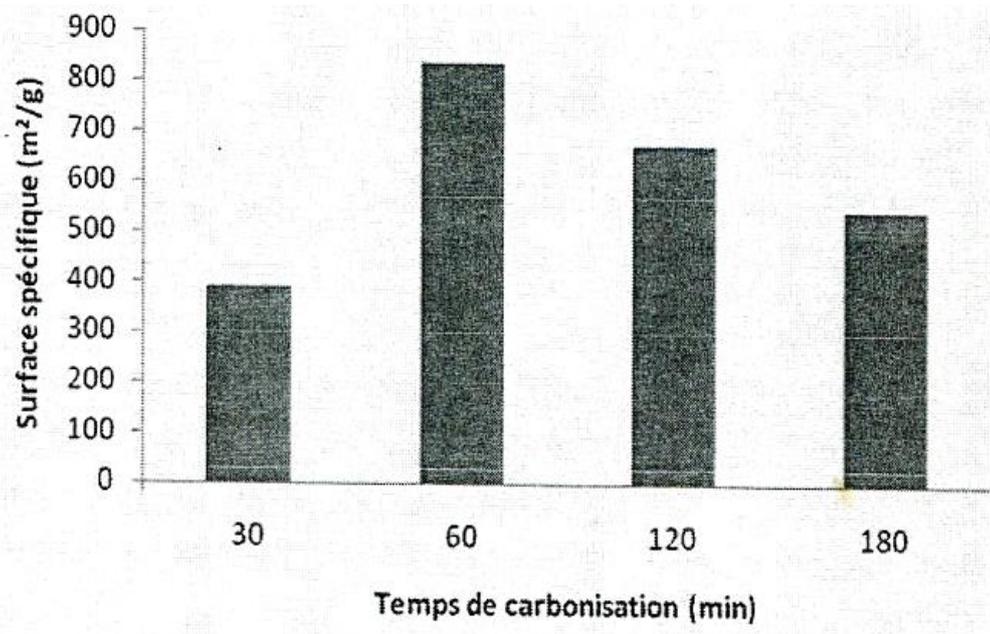


Figure II.13. Variation de la surface spécifique du charbon actif issu de la noix de coco en fonction de la température de carbonisation pour deux agents d'activation [38].

•Taux d'activation

Le taux d'activation est un facteur important. Il est souvent appelé burn-off, il caractérise la qualité de la porosité. C'est le rapport massique entre l'agent d'activation et le matériau. En effet, il s'avère être important si on se réfère aux nombreux travaux qui se sont intéressés à l'influence de ce paramètre lors de la préparation de charbon actifs à partir de différents matériaux lignocellulosique.

Certains auteurs, ont étudié l'influence du taux d'activation sur le volume poreux totale des charbons actifs obtenus a partir de différents précurseurs lignocellelosiques des coquilles d'amandes, des grignons d'olives et des noyaux de pêches. Ils ont montré l'existence d'un taux d'activation optimale (Figure II.5) avec une dépendance entre le taux d'activation et l'évolution de la porosité du charbon acif. En effet de faibles taux d'activation soit entre 20 et 30%, serait due à l'agent d'activation ZnCl qui se repartie de manière uniforme à l'intérieur des particules du précurseur conduisant ainsi à l'apparition d'une microporosité uniforme dans le charbon actif pour des taux d'activation supérieurs a 30%. Ainsi l'hydrolyse et le gonflement du précurseur sont accentués ce qui entraine d'importantes pertes en poids du précurseur et donc

un faible rendement en charbon actif méso et microporeux. Lorsque les taux d'activation sont supérieurs à 100%, toujours d'après ces auteurs, il se produit une destruction de la texture poreuse et donc une diminution du volume poreux et de ce fait une diminution de la surface spécifique.

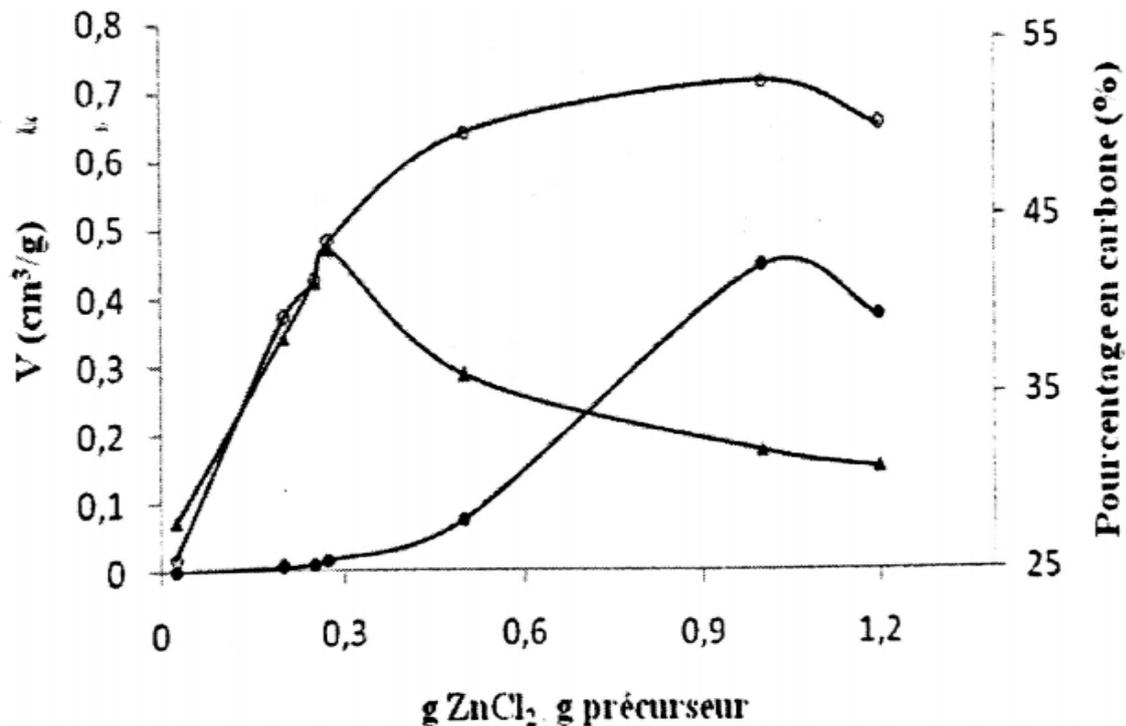


Figure II.14. Variation du volume de la micro(°) mesoporosité(●) et du pourcentage en pourcentage en carbone(▲) en fonction du rapport ZnCl₂/précurseur [38].

Par contre, pour certains précurseurs, l'augmentation du taux d'activation a un effet bénéfique sur la surface spécifique BET et la microporosité du charbon actif. Mohanry et al, et Ahmadpour et Do ont montré lors d'une étude consacrée à l'influence du taux d'activation sur la surface spécifique et le volume des micropores, que l'optimum pour ces deux caractéristiques est obtenu avec un rapport ZnCl₂/précurseur de 200%. Ces auteurs attribuent l'augmentation de la surface spécifique et la microporosité de charbon actif avec le taux d'activation à la réaction d'hydrolyse qui se passe entre ZnCl₂ et le précurseur.

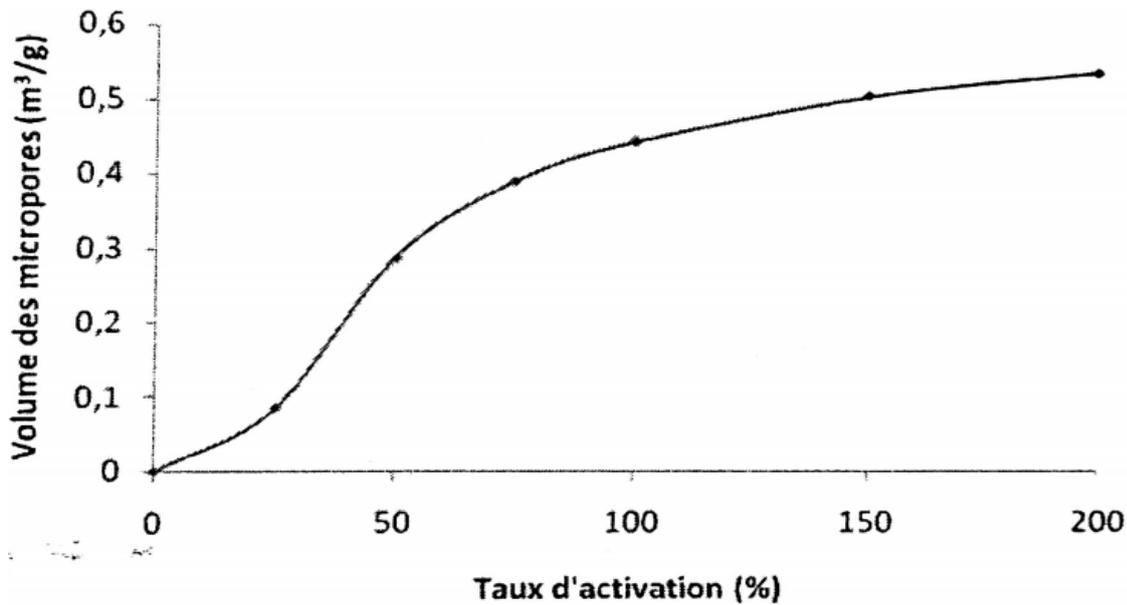


Figure II.15. Variation de la surface spécifique et du volume des micropores en fonction de taux d'activation [38].

•Débit de gaz inerte

L'utilisation d'un faible débit de gaz inerte entraîne la formation d'un charbon actif avec une faible surface BET puisque les volatiles ne seront pas éliminés de manière efficace. Les composés volatiles non éliminés peuvent se redéposer sur la surface du carbonisât, engendrant la fermeture de certains pores. Un débit important de gaz peut engendrer un refroidissement de la surface du carbonisât, ce qui aura pour effet de ralentir ou même d'inhiber certaines réactions qui apparaissent durant la pyrolyse.

•Taille des particules du précurseur

La carbonisation d'un matériau avec une taille de particules importante peut conduire à un charbon actif possédant une surface poreuse faible due à la faible vitesse des réactions de transformation du matériau et à la faible quantité de volatils éliminés. Pour des particules de faibles tailles, le problème rencontré est le même car les particules étant petites, il y a des risques de destruction de la structure du précurseur empêchant le développement de la porosité. De ce fait, il existe une fraction de taille optimale conduisant à des surfaces BET et microporeuses importantes.

•Vitesse de chauffe

Plus elle est élevée plus on s'éloigne de la structure originale du précurseur. Les vitesses de chauffe élevées contribuent à l'élimination rapide des matières volatiles en grande quantité. Une pression importante engendrée par les composées volatiles à l'intérieur du matériau entraîne l'expulsion brutale des gaz produits et on obtient un solide macroporeux avec une faible surface poreuse et donc un rendement faible. Quant aux faibles vitesses de chauffe elles, augmentent le temps de séjour des matières volatiles dans les matériaux privilégiant leur repolymérisation au contact du carbonisât. Le solide formé présente donc, des pores de faibles diamètres comparés a ceux obtenus avec des vitesses de chauffe importantes.

II.4.3. Modifications chimiques

Bailey et al ont rapporté les principaux traitements chimiques permettant de stabiliser les biosorbants, tout en améliorant leur capacité d'adsorption. Parmi ceux-ci, la réticulation et la protonation sont souvent mentionnées dans la littérature. La réticulation d'un biosorbant consiste en une transformation des ses chaines de biopolymères en polymères tridimensionnels par la création de liaisons transversales intermoléculaires. Kurita et al ont recouru à la réticulation de chitosane par contact avec le glutaraldéhyde en vue de prévenir sa solubilisation en milieu aqueux. Néanmoins, la modification du chitosane par réticulation entraîne une baisse de la capacité d'adsorption du matériau.

Autrement, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biosorbants en contact avec des solutions acides et/ou basiques. Selon le matériau, ces traitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, préalablement obstrués par des cations échangeables se trouvant au niveau de la surface utile, soit favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface. Toutefois il est nécessaire de préciser que ces types de modification affectent particulièrement la chimie de surface des matériaux.

II.5. Mécanismes de biosorption des déchets agro-industriels

De nouvelles recherches ont démontré le potentiel de nombreux déchets agricoles et sous-produits industriels pour l'adsorption des métaux lourds en phase aqueuse. Dans de nombreux cas, les propriétés d'adsorption de ces matériaux ont été mises en relation directe avec leur teneur en protéine, polysaccharides et composés phénoliques. Ces biopolymères présentent des groupements carboxyliques, sulfatés, phosphatés, aminés et les radicaux hydroxyles, ayant la capacité de fixer des ions métalliques, comme le rapportent Al-Asheh et Duvnjak. De nombreuses études montrent que la fixation des polluants métalliques peut être due à l'adsorption à la surface et/ou à l'intérieur du réseau poreux, mais aussi à la complexation

ou l'échange. En effet, Gérente et al ont pu observer que l'échange d'ions a été le principal phénomène régissant la fixation du nickel, du cuivre et du plomb sur la pulpe de betterave. Ces chercheurs avancent que les mécanismes de fixation sont influencés à la fois par le type d'ion et les groupements fonctionnels des sites actifs. Ainsi, soulignent-ils, les fonctions carboxyliques sont particulièrement impliquées dans des réactions d'échange d'ions [38].

La figure II.16 démontre les principales interactions entre un ion métallique (ou une molécule) et un solide (ou un adsorbant) . Les processus physico-chimiques permettant le piégeage des métaux lourds à l'interface solide/liquide sont les suivants :

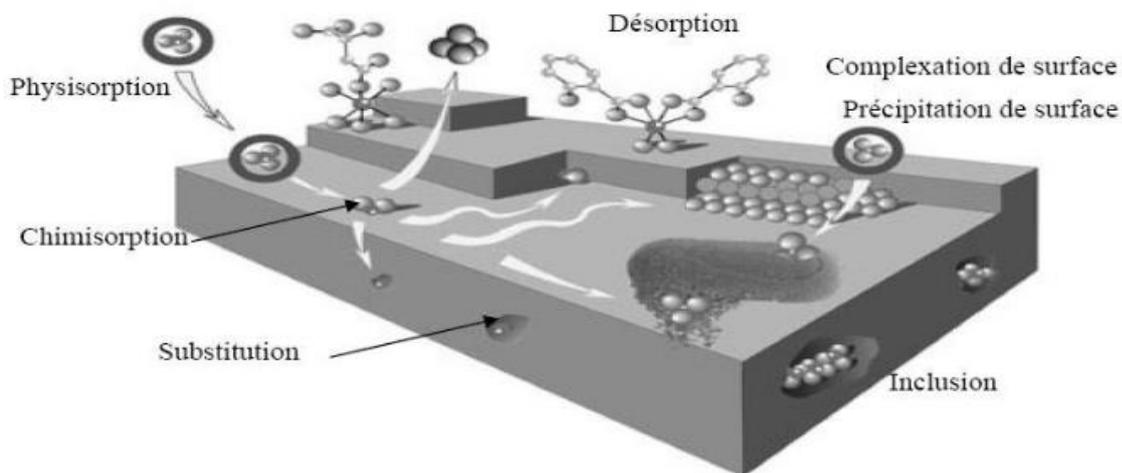


Figure II.16. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [38].

II.6. Comparaison des biosorbants au charbon actif commercial

Voici quelques résultats d'études de certains adsorbants, nous remarquons que les FPD et la coquille de noix ont une quantité maximale d'adsorption plus élevée que les autres biomatériaux y compris le CAC. En effet nous aurions aimé avoir avec le goyavier une quantité d'adsorption supérieure à celle du CAC.

Tableau II.5. Quantité maximale de Pb^{2+} adsorbée à 25°C

Adsorbant	q_e (mg/g)	Références
G O	17.26	[38]
N D	37.40	[38]
M C	33.75	[38]
F P D	51.10	[38]
C A C	21.09	[38]
C N C	8.65	[67]
E E	20.7	[68]
P B	18.0	[69]
Goyavier	--	[70]

Tableau II.6. Quantité maximale de Cd^{2+} adsorbée à 25°C

Adsorbant	q_e (mg/g)	Références
Charbon de bois	2.88	[38]
Coquille de noix	90.09	[38]
Noyau d'abricot	33.57	[38]
Marc de café	46.95	[38]
Goyavier	--	[70]

- [1] Osnick ,JOSEPH, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués,2009 -ISAL-0108
- [2] Pino G.H., Mesquita L.M.S., Torem M.L., Pinto G.A.S. Biosorption of cadmium by green coconutshellpowde. *Minerals Engineering* (2006) 19, 380–387.
- [3] Park D., Lim S.R., Yun Y.S, Park J.M. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere* (2007) 70, 298–305
- [4] Singh, S. (2011). *Guava (Psidium guajava L.)*. *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits: Cocona to Mango*: Elsevier, 213-246e.
- [5] Camarena-Tello, J. C., H. E. Martínez-Flores, M. G. Garnica-Romo, J. S. Padilla-Ramírez, A. Saavedra-Molina, O. Alvarez-Cortes, M. C. Bartolomé-Camacho, J. O. Rodiles-López (2018). Quantification of Phenolic Compounds and In Vitro Radical Scavenging Abilities with Leaf Extracts from Two Varieties of *Psidium guajava L.* *Antioxidants* 7 (3):34.
- [6] <https://www.discoverlife.org>
- [7] Wilson, P. G., M. M. O'Brien, P. A. Gadesk, C. J. Quinn (2001). Myrtaceae revisited: a reassessment of infrafamilial groups. *American Journal of Botany* 88 (11):2013-2025.
- [8] Romocea, J.-E., C.-F. BLIDAR, L. POPP (2008). The initiation of a tropic shrub species *Psidium guajava*. *Analele Universitatii din Oradea* 58; *Fascicula Biologie* 2015 (unknown):98-107.
- [9] Adrian, J. A. L., N. Q. Arancon, B. W. Mathews, J. R. Carpenter (2012). Proximate analysis, in vitro organic matter digestibility, and energy content of common Guava (*Psidium guajava L.*) and yellow, strawberry Guava (*Psidium cattleianum Var. lucidum*) tree parts and fruits as potential forage. *Journal of agricultural and food chemistry* 60 (42):10398-10405.
- [10] Metwally, A., A. Omar, N. Ghazy, F. Harraz, and S. El Sohafy (2011). Monograph of *Psidium guajava L.* leaves. *Pharmacognosy Journal* 3 (21):89-104.
- [11] Lim, Y., T. Lim, and J. Tee. (2007). Antioxidant properties of several tropical fruits: A comparative study. *Food chemistry* 103 (3):1003-1008.
- [12] surgoogle
- [13] Dakappa, S. S., R. Adhikari, S. S. Timilsina, and S. Sajjekhan (2013). A review on the medicinal plant *Psidium guajava* Linn.(Myrtaceae). *Journal of Drug Delivery and Therapeutics* 3 (2).
- [14] Flores, G., K. Dastmalchi, S.-B. Wu, K. Whalen, A. J. Dabo, K. A. Reynertson, R. F. Foronjy, E. J. Kennelly (2013). Phenolic-rich extract from the Costa Ricanguava (*Psidium friedrichsthalianum*) pulp with antioxidant and anti-inflammatory activity. Potential for COPD therapy. *Food chemistry* 141 (2):889-895.
- [15] Sahu, M., S. Pandey, S. Bharti (2016). Topical Fruit Apple of the Poor's People (*Psidium guajava L.*). *Int. J. Life. Sci. Scienti. Res* 2 (5).

- [16] Normand, F. (2002). De la fleur au fruit: étude et modélisation de la floraison, de la fécondation-fructification et de la croissance du fruit chez le goyavier-fraise (*Psidium cattleianum*).
- [17] Tiwari, R. K., N. C. Mistry, B. Singh (2013). Indian horticulture database. National Horticulture Board, Min. Agric., Gov. India.
- [18] <https://www.djazairess.com>
- [19] Jiménez-Escrig, A., M. Rincón, R. Pulido, and F. Saura-Calixto (2001). Guava fruit (*Psidium guajava* L.) as a new source of antioxidant dietary fiber. *Journal of agricultural and food chemistry* 49 (11):5489-5493.
- [20] Gutiérrez, R. M. P., S. Mitchell, R. V. Solis (2008). *Psidium guajava*: a review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *Journal of ethnopharmacology* 117 (1):1-27.
- [21] Argueta, V., L. Cano, M. Rodarte (1994). Atlas de las plantas de la medicina tradicional mexicana: Instituto Nacional Indigenista. Vol. II. México:559 (2^{ème} édition).
- [22] PAGNANELLI F., TRIFONI M., BEOLCHINI F., ESPOSITO A., TORO L., VEGLIO F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metals systems. *Process Biochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 115-124.
- [23] LEUSCH A., HOLAN Z. R., VOLESKY B. Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1995, vol. 62, pp. 279-288.
- [24] HASHIM M. A., CHU K. H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, 2004, vol. 97, pp. 249-255.
- [25] DIARD P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration - Mise en oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et techniques du déchet: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996, 279 p.
- [26] VIJAYARAGHAVAN K., HAN M. H., CHOI S. B., YUN Y.-S. Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere*, 2007a, vol. 68, pp. 1838-1845.
- [27] PAGNANELLI F., TRIFONI M., BEOLCHINI F., ESPOSITO A., TORO L., VEGLIO F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metals systems. *Process Biochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 115-124.
- [28] CHANG J., LAW R., CHANG C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* PU21. *Water Research*, 1997, vol. 31, pp. 1651-1658
- [29] ÖZACAR M., SENGIL I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 791-795.
- [30] BENMEZIANE K, LEHLLALI S, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes

- [31] ABDEL-HALIM S. H., SHEHATA A. M. A., EL-SHAHAT M. F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Research*, 2003, vol. 37, pp. 1678-1683.
- [32] NASSAR M. M., MAGDY Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit particles. *Chemical Engineering Journal*, 1997, vol. 66, pp. 223-226.
- [33] HO Y. S., CHIANG T. H., HSUEH Y. M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, pp. 119-124.
- [34] SAEED A., AKHTER M. W., IQBAL M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 2005, vol. 45, pp. 25-31.
- [35] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid and base pretreated granular activated carbon fibers samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 14*, 131-135 (2007).
- [36] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions", *Carbon*, vol. 42, pp. 3057-3069 (2004).
- [37] JUANG R.-S., WU F.-C., TSENG R.-L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces*, 2002, vol. 201, pp. 191-199.
- [38] BOUDRAHEM F. Adsorption of lead (II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent. Doctoral thesis, university Abderrahmane. MIRA-BEJAIA 2012.
- [39] Joseph O. Pignon M. H. Emmanuel E. Gourdon R. Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2007, 96, 8 p. ISBN 2-910239-70-5
- [40] GENDRAULT DERVEAUX S., Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et Techniques du déchet: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 234 p.
- [41] REDDAD Z., Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, spécialité Sciences pour l'ingénieur: Ecole Nationale Supérieure des Techniques industrielles et des Mines de Nantes, 2002, 287 p.
- [42] SINGH K. K., RASTOGI R., HASAN H. S. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste "rice polish". *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol. A121, pp. 51-58
- [43] AN H. K., PARK B. Y., KIM D. S. Crabshell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 3551-3556.

- [44] FIOL N., VILLAESCUSA I., MARTINEZ M., MIRALLES N., POCH J., SERAROLS J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 50, pp. 132-140.
- [45] AYDIN H., BULUT Y., CIGDEM Y. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environment Management*, 2008, vol. 87, pp. 37-45
- [46] A. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* 47, 185–190 (2002).
- [47] ALLEN S. J., GAN Q., MATTHEWS R., JOHNSON P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 88, pp. 143-152.
- [48] BADIE B., DIDOT B. L'état du monde - Annuaire économique et géopolitique mondial. 27e édition. Paris, 2007, 430 p.
- [49] ERLICH C., ÖHMAN M., BJÖRNBOM E., FRANSSON T.H. Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. *Fuel*, 2005, vol. 84, pp. 569-575.
- [50] PARDO-BOTELLO R., FERNANDEZ-GONZALEZ C., PINILLA-GIL E., CUERDA-CORREA E. M., GOMEZ-SERRANO V. Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. *Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 277, pp. 292-298.
- [51] PARDO-BOTELLO R., FERNANDEZ-GONZALEZ C., PINILLA-GIL E., CUERDA-CORREA E. M., GOMEZ-SERRANO V. Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. *Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 277, pp. 292-298.
- [52] MORRIS G., NEWCOMBE G. Granular activated carbon: the variation of surface properties with the adsorption of humic substances. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, vol. 159, pp. 413-420
- [53] Wartelle L. H., Marshall W. E., "Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents", *Advances in Environmental Research*, 2000, vol. 4, pp. 1-7(2000).
- [54] C.M. Antonio-Cisneros, M.P. Elizalde-González, Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon, *Biomass and Bioenergy*, 34, 389–395 (2010).
- [55] Palmisano A. C., Barlaz M. A., "Microbiology of solid waste", 1996, pp. 223
- [56] G.R. McDonald, *The Pulping of Wood*, vol. 1, second ed., 56–63 (1992).
- [57] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, pp. 1215-1221 (1999).
- [58] Aguilar-Juarez, O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse (2000).
- [59] Van Soest P. J., "Nutritional ecology of the ruminant", 2ème édition, Ithaca, New-York: Cornell University Press, (1994).

- [60] G. Richter, *Métabolisme des végétaux* sème édition, Georg ThiemeVerlag, 1988,
- [61] C Mome, *Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hémicellulose du bois*. These doctorat, université de Limoges, 2005
- [62] Z. Reddad, C. Gerente, Y Andrés, M C Ralet, IF Thibault, P Le cloire, Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugarbeet pulp Carbohydrate Polymers 49 (2002) 23-31
- [63] B. BOURSIER, *Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires*, Techniques de l'Ingénieur, (2005), dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedeschimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentairesf4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html>
- [64] D. LAFARGUE, *Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2007), dans http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations_et_partenaires/entreprises/en_direct_des_labos/des_gelules_pharmaceutiques_vegetales
- [65] I.S.L Navizet, *Modilisation et analyse des propriétés mécanique des protéines*. Thèses doctorat, université de Paris 6 (Pierre Marie Curie).
- [66] REDDAD Z., *Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation*. Thèse de doctorat, spécialité Sciences pour l'ingénieur: Ecole Nationale Supérieure des Techniques industrielles et des Mines de Nantes, 2002, 287
- [67] O.O. Abdulrasaq, O.G. Basiru, Removal of copper (II), iron (III) and lead (II) ions from mono-component simulated waste effluent by adsorption on coconut husk, African J. Environ. Sci. Technol. 4 (2010) 382–387.
- [68] T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, J. Akutagawa, S. Tanada, Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass, J. Colloid Interface Sci. 281 (2005) 56–61. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.083.
- [69] A.D. Dwivedi, S.P. Dubey, K. Gopal, M. Sillanpää, Strengthening adsorptive amelioration : Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions, Desalination. 267 (2011) 25–33. doi:10.1016/j.desal.2010.09.002.
- [70] BORDJAH.I, BRAHMI.S, *élimination des métaux (Pb,Cd) par des adsorbants d'origine végétale*, mémoire master, universite A. MIRA-BEJAIA 2020.09.29.

La problématique de la protection de l'environnement a soulevée plusieurs questions, en effet notre environnement est de plus en plus menacé par les grandes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour.

En raison du coût relativement élevé de leur construction (investissement) et de leur mise en œuvre (fonctionnement), les installations conventionnelles de traitement des eaux sont difficilement accessibles aux pays en développement. Généralement, les besoins en eau potable, assainissement et gestion des déchets solides de ces pays dépassent de loin leur capacité d'investissement. Les PED sont ainsi contraints de recourir à des techniques relativement rustiques et mettant en œuvre des ressources locales afin de réduire les coûts de fonctionnement des systèmes et/ou infrastructures mis en œuvre, tout en garantissant leur pérennité. Ainsi, les capacités de nombreux sous-produits agricoles ou agroindustriels à fixer des ions métalliques peuvent être exploitées pour la mise en œuvre de procédés de traitement d'effluents industriels pollués. Il s'agit d'un débouché économiquement attractif, permettant du même coup de valoriser des déchets qui sont parfois sources de nuisances.

Le travail accompli dans le cadre de ce mémoire consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant la performance de nombreux biosorbants pour l'adsorption en phase aqueuse. L'aptitude d'une grande variété de supports biologiques à servir de substituts aux charbons actifs commerciaux a été clairement mise en évidence, à travers les capacités d'adsorption recensées.

Résumé

La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, métaux, colorants,... ou agricole (pesticide, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. La prise de conscience à l'échelle planétaire de la fragilité de l'équilibre de notre écosystème, conduit à la mise en place d'une réglementation de plus en plus sévère par rapport aux utilisateurs mais de plus en plus juste et nécessaire si on souhaite conserver cet équilibre. Compte tenu de la qualité variable de ces eaux, la réduction de ces micropolluants organiques ou inorganiques par adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace.

Mots clés :(adsorption, charbon actif, fruits, dépollution, métaux)

Abstract

The water pollution by certain chemical products of industrial origin (hydrocarbons, phenols, metals, dyes, etc.) or agricultural origin (pesticides, fertilisers, etc.) is a source of environmental degradation and it currently attracting particular interest at international level. The global awareness of the fragility of the balance of our ecosystem is leading to the implementation of regulations that are increasingly strict with regard to users, but which are increasingly fair and necessary if we wish to preserve this balance. Given the variable quality of these waters, the reduction of these organic or inorganic micropollutants by adsorption on activated carbon has remained for a long time and to this day the most widely used and effective method

Keywords :(adsorption, activated carbon, fruits, decontamination, metals)