

Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués.

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Spécialité
Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains

École doctorale
Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Par
Osnick JOSEPH
(Ingénieur)

Soutenue le 17 décembre 2009 devant la Commission d'examen

Jury composé de MM.

J. BOURGOIS	Professeur (ENSMSE)	Rapporteur
E. EMMANUEL	HDR (LAQUE, UniQ)	Examineur
R. GOURDON	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
J. P. MAGNIN	Chargé de recherche HDR (INPG)	Rapporteur
H. PIGNON-METIVIER	Maître de conférences (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
P. VERMANDE	Professeur émérite (INSA de Lyon)	Président

Cette thèse en alternance a été préparée au Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnemental – LGCIE de l'INSA de Lyon et au Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement de l'Université Quisqueya.

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p>CHIMIE DE LYON http://sakura.cpe.fr/ED206</p> <p>M. Jean Marc LANCELIN</p> <p>Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr</p>
E.E.A.	<p>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://www.insa-lyon.fr/eea</p> <p>M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54</p>	<p>M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN</p>
E2M2	<p>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</p> <p>M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES</p>	<p>M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE</p> <p>Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE</p>	<p>M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr</p> <p>M. Alain MILLE</p> <p>Secrétariat : C. DAYEYAN</p>	<p>M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr</p>
Matériaux	<p>MATERIAUX DE LYON</p> <p>M. Jean Marc PELLETIER</p> <p>Secrétariat : C. BERNAVON 83.85</p>	<p>M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</p> <p>M. Jean Louis GUYADER</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12</p>	<p>M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p>ScSo*</p> <p>M. OBADIA Lionel</p> <p>Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p>M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Avant-propos

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un programme de coopération scientifique interuniversitaire entre l'Université Quisqueya (Haïti) et des grandes écoles d'ingénieur européennes, dont l'INSA de Lyon (France), qui porte sur la recherche en matière de protection de l'environnement et la formation d'enseignants-chercheurs capables de contribuer au rehaussement de l'enseignement supérieur en Haïti. Le volet français de ce partenariat a déjà permis à un enseignant-chercheur de l'UniQ de réaliser, entre 2000 et 2004, une thèse de doctorat sur l'*Evaluation des risques sanitaires et écotoxicologiques liés aux effluents hospitaliers*, en collaboration avec plusieurs laboratoires français dont le Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels de l'INSA de Lyon (devenu LGCIE site Carnot). La fin de cette première thèse a été suivie par la création du Master en Environnement, Ecotoxicologie et Gestion des Eaux (MEEGE), dont les cours sont en majeure partie effectués par des professeurs français. De l'année 2005 à date, le partenariat a donné lieu à la mise en route de six autres thèses de doctorat, dont une a été soutenue en mai 2009. Ces thèses portent sur différents thèmes complémentaires relatifs à l'environnement, parmi lesquelles la présente traite de la valorisation des sous-produits agricoles pour la mise au point de matériaux utilisables en traitement des eaux usées, contenant des métaux lourds et des polluants organiques (colorants). Cette thèse en alternance a été préparée au Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnemental – LGCIE de l'INSA de Lyon et au Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement de l'Université Quisqueya.

Remerciements

Cette thèse, sur l'étude du potentiel d'utilisation des résidus agricoles solides pour le traitement d'eaux polluées, a été réalisée en alternance au LGCIE de l'INSA de Lyon et au LAQUE de l'UniQ.

Mes remerciements spéciaux vont au Professeur Rémy GOURDON, Directeur-Adjoint du LGCIE, et Mme Hélène PIGNON-METIVIER, Maître de conférences au LGCIE, pour avoir accepté de codiriger ce travail et pour leurs critiques constructives.

Je remercie M. Evens EMMANUEL, Doyen de la « Faculté des Sciences, de Génie et d'Architecture », pour son dévouement, sa motivation et le grand souci dont il a fait montre pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes remerciements aux rapporteurs MM. Jean-Pierre MAGNIN et Jacques BOURGOIS pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également M. Paul VERMANDE de présider la commission d'examen.

J'adresse tout particulièrement un grand merci à Mme Christine de BRAUER, Mme Nathalie DUMONT et M. Thierry WINIARSKI dont le soutien m'a été très profitable.

Un grand merci à Maxime ROUEZ et Faouzia ACHOUR qui m'ont beaucoup aidé dans l'avancement de ce travail, et à Urbain FIFI, Farah DORVAL, Anie BRAS, qui m'ont été d'un grand soutien durant ces années de thèse.

Mes remerciements vont également à SAS LABORATOIRE, au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, au Service Central d'Analyse de Solaize du CNRS, au Centre Technologique des Microstructures de l'Université Claude Bernard (Lyon 1) et au Laboratoire des matériaux de l'INSA de Lyon qui ont été sollicités dans le cadre de ce travail de recherche.

Merci à toutes les personnes physiques ou morales qui m'ont soutenu et encouragé, d'une manière ou d'une autre, durant cette thèse. Dans la catégorie des personnes morales, mes remerciements vont à l'endroit de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF), à l'Université Quisqueya et au LGCIE de l'INSA de Lyon.

*Je dédie cette thèse à Mlle Anie BRAS, ma première fan, celle qui m'a toujours soutenu
et qui a toujours cru en mes capacités, même dans les moments les plus noirs.
Je te suis à jamais reconnaissant.*

Table des matières

<i>Avant-propos</i>	5
<i>Remerciements</i>	7
<i>Liste des tableaux</i>	14
<i>Liste des figures</i>	16
<i>Publications</i>	19
<i>Listes des acronymes et abréviations</i>	20
<i>Résumé</i>	21
<i>Abstract</i>	22
INTRODUCTION GENERALE	23
PARTIE A : ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES CONVENTIONNELLES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS	27
I. PROCÉDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX CHARGES EN IONS METALLIQUES OU EN COLORANTS.	28
I.1 Procédés chimiques	28
I.1.1 <i>Précipitation des hydroxydes métalliques</i>	28
I.1.2 <i>Les procédés d'oxydation classique</i>	29
I.1.2.1 L'hypochlorite de sodium	30
I.1.2.2 L'ozone	30
I.1.2.3 Le peroxyde d'hydrogène.....	31
I.1.3 <i>Les procédés d'oxydation avancée (POA)</i>	31
I.1.3.1 Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton.....	32
I.1.3.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique	33
I.1.3.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique	33
I.1.4 <i>Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques</i>	34
I.2 Procédés physicochimiques.....	35
I.2.1 <i>La coagulation-précipitation</i>	35
I.2.2 <i>Les techniques membranaires</i>	36
I.2.3 <i>L'échange d'ions</i>	36
I.2.4 <i>L'adsorption</i>	38
I.2.4.1 Présentation et fabrication des charbons actifs commerciaux	41
I.2.4.1.1 <i>La carbonisation</i>	41
I.2.4.1.2 <i>L'activation</i>	42
I.2.4.2 Description des interactions adsorbats-adsorbants	43
I.2.4.2.1 <i>L'adsorption physique ou physisorption</i>	43
I.2.4.3.2 <i>L'adsorption chimique ou chimisorption</i>	43
I.2.4.3.3 <i>La complexation de surface</i>	43
I.2.5 <i>Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques</i>	44
II. APPROPRIATION DES PROCÉDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENTS DES EAUX PAR LES PAYS EN DEVELOPPEMENT ET DESCRIPTION D'APPROCHES ALTERNATIVES	46

II.1 Exigences liées à la mise en place des installations conventionnelles.....	46
II.2 Environnement socioéconomique des pays en développement	47
II.3. Considérations relatives au cas particulier de quelques PED	49
II.3.1 Cas de l'Argentine.....	49
II.3.2 Cas du Cameroun.....	50
II.3.3 Cas d'Haïti	51
II.4 Développement de méthodes d'assainissement alternatives.....	52
III. LA BIOSORPTION	54
III.1 Définition et origines des biosorbants	54
III.1.1 Algues et cellules bactériennes	54
III.1.2 Biosorbants d'origine agro-industrielle	55
III.2 Propriétés des biosorbants	56
III.2.1 Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique.....	56
III.2.2 Propriétés chimiques des biosorbants.....	57
III.2.2.1 Composition élémentaire	57
III.2.2.2 Chimie de surface	58
III.2.2.3 Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	59
III.2.2.3.1 Cellulose.....	61
III.2.2.3.2 Hémicelluloses	61
III.2.2.3.3 Lignine	61
III.2.2.3.4 Les tanins.....	62
III.2.2.3.5 La chitine/chitosane.....	63
III.2.2.3.6 Les pectines	64
III.2.3 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	65
III.2.3.1 Fraction soluble	65
III.2.3.2 Gonflement	65
III.2.3.3 Capacité de rétention d'eau (CRE).....	65
III.2.4 Modification des biosorbants.....	65
III.2.4.1 Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques	66
III.2.4.2 Modification au moyen de traitements chimiques	69
III.2.5 Mécanismes de biosorption	72
III.2.5.1 Mécanismes de biosorption des cellules bactériennes.....	72
III.2.5.2 Mécanismes de biosorption des algues.....	72
III.2.5.3 Mécanismes de biosorption des déchets agroindustriels.....	73
III.2.5.4 Mise en évidence des mécanismes de biosorption	73
III.2.6 Modélisation de l'adsorption	74
III.2.6.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption	74
III.2.6.2 Modélisation des équilibres d'adsorption.....	76
III.2.6.2.1 Modélisation de l'adsorption monocomposé	76
III.2.6.2.2 Modélisation de l'adsorption compétitive	79
III.2.7 Performance des biosorbants pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds et en colorants	80
III.3 Conclusion	88

PARTIE B : MATERIELS ET METHODES	90
INTRODUCTION.....	91
I. Origine et préparation de la bagasse et du vétiver.....	92
I.1 Origine de la bagasse de canne à sucre	92
I.2 Origine du vétiver	93
I.3 Préparation des matériaux	94
I.3.1 Séchage	94
I.3.2 Broyage	94
I.3.3 Tamisage	95
I.3.4 Lavage.....	95
I.3.5 Incubation biologique anaérobie.....	96
I.4 Caractérisation des matériaux	97
I.4.1 Méthodes de caractérisation physique	97
I.4.1.1 Matières sèches et humidité	97
I.4.1.2 Matière volatile et teneur en cendres	97
I.4.1.3 Surface spécifique	98
I.4.2 Méthodes de caractérisation chimique	99
I.4.2.1 Composition élémentaire	99
I.4.2.2 Chimie de surface	99
I.4.2.2.1 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....	99
I.4.2.2.2 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	100
I.4.2.2.3 Protocole expérimental	100
I.4.2.3 Fraction pariétale	100
I.4.3 Propriétés en milieu aqueux	101
I.4.3.1 Capacité de rétention d'eau	101
I.4.3.2 Gonflement	101
I.4.3.3 Fraction soluble	101
I.4.3.4 pH d'équilibre	102
I.5 Protocole opératoire pour les essais d'adsorption en milieu dispersé.....	102
I.5.1 Etude de l'adsorption de polluants présents dans des effluents synthétiques	102
I.5.1.1 Cinétiques d'adsorption	102
I.5.1.2 Equilibres d'adsorption	103
I.5.1.2.1 Isothermes d'adsorption monocomposé	103
I.5.1.2.2 Isothermes d'adsorption multicomposé	104
I.6 Modélisation de l'adsorption en suspension aqueuse	105
I.6.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption	105
I.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption monocomposé à l'équilibre	105
I.6.3 Modélisation des isothermes d'adsorption compétitive	105
I.7 Protocole opératoire pour les essais de biosorption en colonne.....	105
I.7.1 Préparation de la colonne.....	105
I.7.2 Choix et suivi d'un traceur.....	106

I.8	Protocole opératoire pour un essai d'adsorption en batch des ions métalliques présents dans un effluent industriel réel	108
I.9	Méthodes d'analyse des solutions	109
I.9.1	<i>Analyse des ions métalliques</i>	109
I.9.2	<i>Analyse des colorants</i>	110
I.10	Observation de la structure microscopique des matériaux	111
PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		112
I.	CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES MATERIAUX	113
I.1	Caractéristiques physiques	113
I.1.1	<i>Humidité et teneur en cendres</i>	113
I.1.2	<i>Surface spécifique</i>	114
I.2	Caractéristiques chimiques.....	116
I.2.1	<i>Composition élémentaire</i>	116
I.2.2	<i>Chimie de surface</i>	117
I.2.2.1	Résultats de l'analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	117
I.2.2.2	Résultats de l'analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	119
I.2.3	<i>Fraction pariétale</i>	122
I.3	Propriétés en milieu aqueux	124
I.3.1	<i>Capacité de rétention d'eau (CRE)</i>	124
I.3.2	<i>Gonflement</i>	124
I.3.3	<i>Fraction soluble</i>	124
I.3.3.1	Libération de matière organique soluble.....	124
I.3.3.2	Libération de minéraux solubles	125
I.3.4	<i>pH d'équilibre</i>	126
I.3.4.1	Observation microscopique des matériaux après incubation.....	127
I.3.4.1.1	<i>Observation de la bagasse incubée</i>	127
I.3.4.1.2	<i>Observation du vétiver incubé</i>	128
I.4	<i>Conclusion des essais de caractérisation physico-chimique des matériaux</i>	130
II.	BIOSORPTION DES POLLUANTS METALLIQUES	132
II.1	Biosorption sur la bagasse en milieu dispersé	132
II.1.1	<i>Effet de la taille des particules de bagasse de canne à sucre</i>	132
II.1.2	Effet de l'incubation biologique sur les cinétiques de fixation des ions Pb ²⁺ sur la bagasse de canne à sucre	134
II.1.3	Isothermes de biosorption d'ions métalliques présents dans des effluents synthétiques en système monocomposé sur la bagasse native et incubée.....	136
II.1.4	<i>Facteurs responsables de l'augmentation des capacités de fixation des ions métalliques par la bagasse incubée</i>	143
II.1.5	Isothermes de fixation d'ions métalliques en système multicomposé sur la bagasse native.....	147
II.1.6	<i>Approche des mécanismes de fixation des ions métalliques sur la bagasse</i>	151

II.2 Fixation d'ions métalliques par le vétiver dans des effluents synthétiques en milieu dispersé	154
II.2.1 Effet de la taille des particules	154
II.2.2 Cinétiques de biosorption des ions métalliques sur le vétiver natif ou incubé	156
II.2.3 Isothermes de fixation des ions métalliques sur le vétiver natif ou incubé	158
II.2.4 Facteurs responsables de la performance du vétiver vis-à-vis des ions métalliques	162
II.3 Analyse comparative des performances de biosorption de la bagasse et du vétiver ...	164
III. BIOSORPTION DE COLORANTS MODELES EN MILIEU DISPERSE	166
IV. CONCLUSION	169
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	177
ANNEXES	193

Liste des tableaux

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des procédés chimiques.....	34
Tableau 2 : Fixation du cuivre sur des résines échangeuses d'ions commerciales.....	37
Tableau 3 : Capacité maximale q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) d'adsorption des charbons actifs commerciaux.....	39
Tableau 4 : Capacité d'adsorption ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) des charbons actifs commerciaux vis-à-vis des polluants métalliques.....	40
Tableau 5 : Avantages et inconvénients des procédés physicochimiques conventionnels.....	45
Tableau 6 : Indicateurs du niveau de développement (Badie et Didiot, 2007).....	47
Tableau 7 : Caractéristiques physiques des biosorbants natifs.....	57
Tableau 8 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.....	58
Tableau 9 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).....	59
Tableau 10 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	60
Tableau 11 : Capacité maximale q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants.....	64
Tableau 12 : Modification des propriétés physiques de la Fibre de Jute et de la Fibre de noix de coco (Phan et al., 2006).....	66
Tableau 13 : Modification de la chimie de surface de la Fibre de Jute et de la Fibre de noix de coco (Phan et al., 2006).....	67
Tableau 14 : Effets de différents traitements sur le rendement de biosorption des cellules bactériennes <i>Tolypothrix tenuis</i> vis-à-vis du cadmium (Nagase et al., 1997).....	71
Tableau 15 : Modèles d'adsorption monocomposé de type Langmuir-Freundlich.....	78
Tableau 16 : Adsorption des métaux lourds sur les cellules bactériennes.....	82
Tableau 17 : Adsorption des métaux lourds sur les algues.....	83
Tableau 18 : Adsorption des métaux lourds sur les déchets agricoles/industriels.....	84
Tableau 19 : Adsorption des colorants sur les cellules bactériennes.....	85
Tableau 20 : Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels.....	86
Tableau 21 : Classification des fonctions, selon la méthode de Boehm.....	99
Tableau 22 : Quelques caractéristiques des ions métalliques étudiés.....	104
Tableau 23 : Quelques caractéristiques des colorants étudiés.....	104
Tableau 24 : Paramètres caractéristiques de la colonne.....	108
Tableau 25 : Caractéristiques de l'effluent de peintures.....	109
Tableau 26 : Longueur d'onde et paramètres indicateurs de la performance de l'instrument.....	110
Tableau 27 : Humidité et teneur en cendres des matériaux.....	113
Tableau 28 : Surface spécifique des matériaux avant et après incubation biologique anaérobie.....	114
Tableau 29 : Principaux constituants élémentaires des matériaux avant et après incubation biologique anaérobie.....	117
Tableau 30 : Fonctions de surface des matériaux avant et après incubation biologique.....	118
Tableau 31 : Fonctions de surface des matériaux avant et après incubation biologique.....	121
Tableau 32 : Paramètres indicateurs de la stabilité biologique des matériaux (en % MS).....	122
Tableau 33 : Fraction soluble avant et après incubation biologique anaérobie.....	125
Tableau 34 : Fraction minérale du relargage avant et après incubation ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).....	126
Tableau 35 : pH d'équilibre des matériaux avant et après incubation.....	127
Tableau 36 : Synthèse des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux.....	130

<i>Tableau 37 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Pb^{2+} sur la bagasse, selon la taille des particules (pH_{eq} compris entre 3 et 3,4 ; température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de bagasse ; temps de contact = 24 h).....</i>	<i>133</i>
<i>Tableau 38 : Constantes cinétiques de fixation des ions Pb^{2+} sur la bagasse, selon le modèle du pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; pH_{eq} = 3,2-3,5 et 4,3-6,5 respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h.</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 39 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich des isothermes de fixation des ions métalliques sur la bagasse native : température = 20 °C ;</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 40 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich des isothermes de fixation des ions métalliques sur la bagasse incubée : température = 20 °C ;.....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 41 : Capacités de fixation des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} par des charbons actifs comparées à celles de la bagasse.</i>	<i>144</i>
<i>Tableau 42 : Paramètres de Langmuir correspondant aux isothermes de fixation des ions Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} et de déplacement des ions Ca^{2+}.....</i>	<i>154</i>
<i>Tableau 43 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver, selon la taille des particules : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pH_{eq} compris entre 7,3 et 8,2 ; concentration de vétiver = 10 g.L⁻¹.....</i>	<i>155</i>
<i>Tableau 44 : Constantes cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver, selon le modèle du pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; pH_{eq} = 7,3-8,2 et 7,5-8,1 respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h.</i>	<i>158</i>
<i>Tableau 45 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur le vétiver avant et après incubation.</i>	<i>160</i>
<i>Tableau 46 : Répartition du plomb éliminé au moyen du vétiver natif : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pH_{eq} compris entre 7,3 et 8,2 ;.....</i>	<i>162</i>
<i>Tableau 47 : Comparaison des paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la bagasse et le vétiver.</i>	<i>165</i>
<i>Tableau 48 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des colorants AO7 et VBB sur la bagasse et VBB sur le vétiver : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; concentration de matériaux natifs = 10 g.L⁻¹, concentration de bagasse incubée = 5 g.L⁻¹.</i>	<i>168</i>

Liste des figures

Figure 1 : Evolution du marché argentin des matériels antipollution (CCE, 1996).	50
Figure 2 : Structure partielle de la lignine (Mohan et al., 2006).	62
Figure 3 : Structure de la chitine/chitosane (Chiou et al., 2004).	63
Figure 4 : Tige de canne à sucre avant pressage (a) et bagasse de canne à sucre obtenue après pressage (b) (photos prises en novembre 2008 sur le site de l'usine Jean Merlin, située dans la Plaine du Cul-de-sac (Haïti).	92
Figure 5 : Vue partielle d'un champ de vétiver situé dans la ville des Cayes (photo prise en décembre 2007 dans la ville des Cayes (Haïti).	93
Figure 6 : Présentation des échantillons de bagasse de canne à sucre (a) et de racine de vétiver (b) utilisés dans cette thèse.	94
Figure 7 : Bagasse de canne à sucre (a) et racine de vétiver (b) après broyage	95
Figure 8 : Schéma du système utilisé pour l'incubation biologique anaérobie des matériaux.	97
Figure 9 : Fractionnement Van Soest, d'après (Buffière, 2006) Buffière (2006). NDF : Neutral Detergent Fiber ; ADF : Acid Detergent Fiber ; ADL : Acid Detergent Lignin; Résidu déterminé à 550°C par calcinations.....	101
Figure 10 : Description détaillée d'une colonne.	106
Figure 11 : Différentes formes de courbes d'éluion rapportées suite à une injection en créneau.....	107
Figure 12 : Droite d'étalonnage pour l'analyse spectrométrique des colorants Victoria Blue B.	110
Figure 13 : Visualisation au microscope électronique à balayage de la structure poreuse de la bagasse native (a) et incubée (b).	115
Figure 14 : Visualisation au microscope électronique à balayage de la structure poreuse du vétiver natif (a) et incubé (b).	115
Figure 15 : Spectres Infrarouge de la bagasse native (RSCB : Raw Sugar Cane Bagasse) et de la bagasse incubée (ISCB : Incubated Sugar Cane Bagasse) : ordonnée : T(%) transmittance ; abscisse : nombre d'onde (cm^{-1}).	119
Figure 16 : Spectres Infrarouge du vétiver natif (RVR : Raw Vetiver Roots) et du vétiver incubé (IVR : Incubated Vetiver Root) : ordonnée : T(%) transmittance ; abscisse : nombre d'onde (cm^{-1}).	120
Figure 17 : Visualisation de la bagasse incubée au microscope électronique à balayage. ..	127
Figure 18 : Visualisation du vétiver incubé au microscope électronique à balayage.	128
Figure 19 : Fixation du plomb sur la bagasse, selon la taille des particules (pH_{eq} compris entre 3 et 3,4 ; température = 20 °C ; 10 g.L^{-1} de bagasse ; temps de contact = 24 h).	133
Figure 20 : Courbes cinétiques de fixation du plomb sur la bagasse : température = 20 °C ; 10 g.L^{-1} de matériau natif et 5 g.L^{-1} de matériau incubé ; pH_{eq} = 3,2-3,5 et 4,3-6,5 respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h).	134
Figure 21 : Courbes cinétiques de fixation du plomb sur la bagasse et la linéarisation selon un modèle de pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L^{-1} de matériau natif et... ..	135
Figure 22 : Fixation des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} sur la bagasse native et incubée :	141
Figure 23 : Fixation des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} sur la bagasse native et incubée :	141
Figure 24 : Fixation des ions Ni^{2+} sur la bagasse native et incubée : température = 20 °C ; concentration respective de matériau natif et incubé = 10 et 5 g.L^{-1}	142
Figure 25 : Visualisation au microscope électronique à balayage de la bagasse native (a) et de la bagasse incubée (b) et (c), après fixation du plomb.	146

Figure 26 : Observation MEB relative à l'existence d'un biofilm à la surface de la bagasse, après incubation.....	147
Figure 27 : Isothermes de fixation des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la bagasse native en système mono et bimétallique.....	148
Figure 28 : Isothermes de fixation du plomb sur la bagasse native en système mono et multimétallique.....	149
Figure 29 : Isothermes de fixation du zinc sur la bagasse native en système mono et multimétallique.....	150
Figure 30 : Isothermes de fixation du cadmium sur la bagasse native en système mono et multimétallique.....	150
Figure 31 : Isothermes de fixation des ions Pb^{2+} sur la BI et de déplacement des ions Ca^{2+} : température = 20 °C ; pHeq compris entre 4,9 et 7,9 ; concentration de bagasse = 5 g.L ⁻¹ ;	152
Figure 32 : Isothermes de fixation des ions Zn^{2+} la BI et de déplacement des ions Ca^{2+} : température = 20 °C ; pHeq compris entre 5,7 et 7,4 ; concentration de bagasse = 5 g.L ⁻¹ ;	153
Figure 33 : Isothermes de fixation des ions Cu^{2+} sur la BI et de déplacement des ions Ca^{2+} : température = 20 °C ; pHeq compris entre 4,7 et 7,5 ; concentration de bagasse = 5 g.L ⁻¹ ;	153
Figure 34 : Fixation des ions Ni^{2+} sur la racine de vétiver, selon la taille des particules : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq compris entre 7,3 et 8,2 ; concentration de vétiver = 10 g.L ⁻¹	155
Figure 35 : Courbes cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver : température = 20 °C ;	156
Figure 36 : Courbes cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver et la linéarisation selon un modèle de pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L ⁻¹ de matériau natif et 5 g.L ⁻¹ de matériau incubé ; pHeq = 7,3-8,2 et 7,5-8,1 respectivement pour le matériau natif et incubé ;.....	157
Figure 37 : Fixation des ions Ni^{2+} sur la racine de vétiver avant et après incubation : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq VN et VI compris respectivement entre 7,3 et 8,2 et 7,5 et 8,1 ; concentration de vétiver natif et incubé = 10 et 5 g.L ⁻¹	159
Figure 38 : Fixation des ions Cd^{2+} sur la racine de vétiver avant et après incubation : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq VN et VI compris respectivement entre 7,0 et 8,0 et 6,9 et 7,8 ; concentration de vétiver natif et incubé = 10 et 5 g.L ⁻¹	159
Figure 39 : Fixation des ions Pb^{2+} sur la racine de vétiver natif : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq compris entre 7,3 et 8,2 ;	160
Figure 40 : Observation de la structure du vétiver au MEB après la fixation du nickel.....	163
Figure 41 : Cartographie X relative à la répartition du calcium et du nickel dans un échantillon de vétiver natif.....	164
Figure 42 : Cartographie X relative à la répartition du calcium et du nickel dans un échantillon de vétiver incubé.....	164
Figure 43 : Isotherme de fixation du colorant VBB sur la bagasse native et incubée : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; concentration de matériau natif = 10 g.L ⁻¹ et 5 g.L ⁻¹ de matériau incubé.....	166
Figure 44 : Isotherme de fixation des colorants AO7 sur la bagasse native et VBB sur le vétiver natif : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; concentration de matériau = 10 g.L ⁻¹	167
Figure 45 : Vue du cours d'eau utilisé par l'usine pour le déversement d'effluents non traités : zone située en amont d'un point de déversement (photo prise en novembre 2008).	173

Figure 46 : Vue du cours d'eau utilisé par l'usine pour le déversement d'effluents non traités : zone située en aval du point de déversement (photo prise en novembre 2008). 174

Figure 47 : Schéma de principe d'un dispositif rustique de traitement à contrecourant des eaux usées contenant 10 mg.L^{-1} de cadmium provenant d'une usine de peintures ou d'une installation artisanale de réparation de batteries située à Port-au-Prince. 175

Publications

PUBLICATIONS DANS UNE REVUE INTERNATIONALE

JOSEPH O., ROUEZ M., METIVIER-PIGNON H., BAYARD R., EMMANUEL E.,
GOURDON R.

Anaerobic degradation of sugar cane bagasse for biogas production and enhanced adsorption capacities for heavy metals removal. Environmental Technology 2009, vol. 13, pp. 1371-1379.

COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES AVEC ACTES

JOSEPH O., METIVIER-PIGNON H., EMMANUEL E., GOURDON R.,

Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. 11^{ème} Congrès Société Française de Génie des Procédés. Ste Etienne, octobre 2007. Numéro 96 – 2007 ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France. (*affiche*).

JOSEPH O., METIVIER-PIGNON H., EMMANUEL E., GOURDON R.,

Anaerobic digestion of two agricultural by-products for enhanced adsorption capacities of these residues towards heavy metals removal. 2nd International Waste Eng Valorisation Congress, University of Patras. Greece, june 3-5 2008. (*affiche*).

Listes des acronymes et abréviations

AUF	Agence Universitaire de la Francophonie
BI	Bagasse Incubée
BME	Bureau des Mines et de l'Energie d'Haïti
BN	Bagasse Native
CAG	Charbon Actif en Grains
CAP	Charbon Actif en Poudre
CCE	Commission de Coopération Environnementale
CCI	Centre de Commerce International
CNUCED	Conférence des Nations Unies pour le Commerce et le Développement
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
DCO	Demande Chimique en Oxygène
EH	Equivalent-Habitant
INSA de Lyon	Institut des Sciences Appliquées de Lyon
ISB	Indice de Stabilité Biologique
LAQUE	Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement
LGCIÉ	Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnemental
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEEGE	Master en Environnement, Ecotoxicologie et Gestion des Eaux
OMC	Organisation Mondiale du Commerce
PED	Pays en Développement
PIB	Produit Intérieur Brut
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PS-Eau	Programme Solidarité-Eau
SIC	Société Immobilière du Cameroun
UniQ	Université Quisqueya
VI	Vétiver Incubé
VN	Vétiver Natif

Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués.

Résumé

La bagasse de canne à sucre et la racine de vétiver étudiés dans le cadre de cette recherche proviennent d'Haïti et constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette thèse a pour objectif d'étudier le potentiel d'utilisation de la bagasse et du vétiver pour le traitement d'effluents industriels chargés en polluants métalliques et en colorants, dans une démarche de recherche de procédés applicables au traitement des eaux usées dans le contexte haïtien.

La première étape consistait à préparer et à déterminer les caractéristiques physicochimiques des matériaux. En particulier, l'incubation biologique anaérobie de la bagasse a permis de doubler la surface spécifique, de réduire la concentration de carbone organique dissous (COD) de 92%, d'augmenter la concentration des fonctions carboxyliques de 600% et lactones de plus de 1100%, ainsi que la création de fonctions basiques. Tandis que les caractéristiques physicochimiques du vétiver sont demeurées quasi-inchangées.

La biosorption des ions métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , et des colorants Acid Orange 7 et Victoria Blue B a été étudiée en milieu dispersé (batch) à la fois sur les matériaux natifs et incubés. L'équilibre de biosorption des polluants métalliques est atteint au bout de 300 minutes pour les matériaux natifs et incubés. La vitesse initiale de biosorption (v_0) de la bagasse incubée a augmenté de 600%, par rapport à la bagasse native, tandis que la diminution de la constante cinétique de pseudo-second ordre (k) est de l'ordre de 45% pour la bagasse et le vétiver incubés, par rapport à celle des matériaux natifs. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont permis une bonne description des isothermes expérimentales. L'ordre d'affinité correspond à $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ pour la bagasse native et $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ pour la bagasse incubée. Les capacités maximales de biosorption du cuivre sur la bagasse native et incubée varient de 0,028 à 0,12 $mmol.g^{-1}$ et de 0,029 à 0,09 $mmol.g^{-1}$ pour le plomb. Les capacités d'adsorption du vétiver natif et incubé vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sont au moins deux fois plus élevées que celles de la bagasse. L'ordre de performance des quatre matériaux vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} correspond à : vétiver incubé > vétiver natif > bagasse incubée > et bagasse native en considérant les valeurs de (q_m). A l'inverse des résultats obtenus pour les ions métalliques, les capacités d'adsorption des colorants sont faibles. L'échange d'ions constitue l'un des mécanismes de biosorption des ions métalliques sur la bagasse, accompagné de la chimisorption ou de la complexation.

L'un des exemples de mise en œuvre possible sur le terrain haïtien consiste à traiter les effluents chargés en métaux lourds et en pigments d'une usine de peintures de Port-au-Prince à l'aide d'un procédé à contrecourant.

Mots clés : *Racine de vétiver, bagasse de canne à sucre, biosorbant, digestion anaérobie, adsorption des métaux.*

Study of potential use of the Haitian agricultural by-products for wastewater treatment by biosorption technique.

Abstract

Sugar cane bagasse and vetiver root samples used in this Research come from Haiti and constitute cheap, abundant and locally available resources. The aim of the present work is to study the potential of use of bagasse and vetiver for the metals and dyes laden industrial wastewater treatment, in a step of search for processes applicable to the wastewater treatment in the Haitian context.

The first stage consisted in preparing and determining the physico-chemical characteristics of materials. In particular, the anaerobic biological incubation of bagasse contributes to increase the specific surface area by 100%, and the carboxylic lactones functions by 600% and more than 1100%, respectively, reduce dissolved organic carbon (DOC) by 92%, and the creation of basic functions. While the physico-chemical characteristics of vetiver root are remained quasi-unchanged.

The batch biosorption studies were carried out for several metal ions, namely Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , and dyes, such as Acid Orange 7 and Victoria Blue B both onto native and incubated materials. The biosorption equilibrium was reached at the end of 300 minutes for native and incubated materials. The initial sorption rates (v_0) of Incubated Sugar Cane Bagasse (ISCB) increased by 600%, while the reduction in the pseudo-second order kinetics constant (K) was about 45% for ISCB and Incubated Vetiver Root (IVR), compared to that of native materials. The metal experimental data fitted well with the Langmuir and Freundlich model. The based maximum biosorption capacities (q_m) affinity order corresponds to $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ for native bagasse and $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ for incubated bagasse. The maximum biosorption capacities of copper onto native and incubated bagasse vary from $0.028 \text{ mmol.g}^{-1}$ to 0.12 mmol.g^{-1} and from $0.029 \text{ mmol.g}^{-1}$ to 0.09 mmol.g^{-1} for lead. The biosorption capacities of nickel and cadmium ions onto incubated vetiver root are at least twice higher than those of bagasse. The based maximum biosorption capacities (q_m) order of native and incubated materials for nickel and cadmium removal corresponds to $IVR > NVR > ISCB > NSCB$ (NVR and NSCB: Native Vetiver Root and Native Sugar Cane Bagasse). The biosorption capacities of Acid Orange 7 and Victoria Blue B are low, compared to the results obtained for metal ions uptake. Ion exchange with Ca^{2+} ions was found to be one of biosorption mechanism, added with chemisorption or complexation.

One of the possible implementation in the Haitian context consists in metals and pigments laden paint manufacturing effluents treatment, in Port-au-Prince, by using a biosorbent-based counter-current process.

Keywords: *vetiver root, sugar cane bagasse, biosorbent, anaerobic digestion, metal adsorption.*

INTRODUCTION GENERALE

La mise en œuvre de procédés de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. Les pays industrialisés sont dotés d'installations de traitement des eaux sophistiquées, dont la construction, l'exploitation, l'entretien et le renouvellement génèrent des coûts élevés. A l'inverse, la plupart des pays en développement (PED) accusent un retard énorme dans ce domaine, dû en grande partie au caractère peu contraignant de leur cadre réglementaire et au manque de moyens techniques, matériels et financiers. En effet, les procédés mis en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, telles que l'adsorption et la coagulation-précipitation ; ou des procédés d'oxydation. L'adsorption, notent Peternele *et al.* (1999), est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. Cette technique est également très utilisée pour l'élimination des colorants (McKay et Al-Duri, 1988 ; Al-Duri et McKay, 1991 ; Dai, 1994). Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement d'eaux, sont relativement chers et par conséquent, ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle aux pays en développement. En effet, les problèmes environnementaux des pays en développement s'inscrivent généralement dans un contexte de grave crise économique, caractérisée par des difficultés d'approvisionnement en énergie, réactifs, et pièces de rechange. Ainsi, au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important thème de recherche : Gourdon *et al.* (1990, 1994) et Lodeiro *et al.* (2005) ont étudié l'adsorption du cadmium respectivement sur des cellules bactériennes et des algues ; Al-Asheh et Duvnjak (1997) ont investigué le pouvoir sorbant de l'écorce de pin vis-à-vis des métaux lourds ; Reddad (2002) a étudié l'adsorption des métaux lourds sur la pulpe de betterave ; Fiol *et al.* (2006) ont évalué la capacité des noyaux d'olive pour l'adsorption d'ions métalliques ; Agarwal *et al.* (2006) ont démontré l'aptitude des noyaux de fruit, dont la graine de tamarin, pour l'adsorption du chrome hexavalent. De nombreux travaux ont également porté sur l'utilisation de biosorbants pour le traitement d'effluents colorés : l'écorce d'eucalyptus (Morais *et al.*, 1999), la peau d'orange (Namasivayam *et al.*, 1996), les régimes de dattes (Nassar, 1999), la sciure de bois et la pulpe de betterave (Bousher *et al.*, 1997), le chitosane (Wu *et al.*, 2000 ; Chiou et Li,

2002 ; Chiou *et al.*, 2004 ; Wong *et al.*, 2004). Les résultats de ces recherches et tant d'autres tendent à positionner les biosorbants en tant que substituts ou compléments aux charbons actifs commerciaux pour le traitement des eaux usées, en particulier dans le contexte des pays en développement.

En effet, d'énormes quantités de déchets sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles et des installations agroindustrielles de nombreux pays en développement, où notamment l'agriculture représente une part importante du PIB total, comme c'est le cas pour la Thaïlande, les Philippines, le Cameroun, mais aussi la République Dominicaine et Haïti.

Vu l'état de dégradation avancée de son environnement, dû en particulier à l'érosion, aux rejets de déchets et d'effluents urbains, domestiques et industriels, et compte tenu de la faiblesse de son économie, la capacité d'investissement d'Haïti¹ est fortement limitée. En effet, le PIB total d'Haïti, est au moins 800 fois inférieur à celui des Etats-Unis et 4 fois inférieur à celui de la République Dominicaine. Le plus souvent, les effluents chargés en métaux lourds et en polluants organiques, générés par les installations industrielles sont directement rejetés dans le milieu récepteur, c'est-à-dire sans traitement préalable. Cette pratique porte gravement atteinte à la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines. Cependant, très peu d'études ont été menées jusqu'ici sur la pollution des eaux de surface en Haïti. Parmi celles qui ont été répertoriées figurent les études réalisées par Desse (2002) et Saffache (2007) qui traitent de la pollution du littoral haïtien par des rejets de toutes sortes, y compris la Baie de Port-au-Prince, mais les données rapportées sont d'ordre qualitatif.

Par ailleurs, le poids de l'agriculture dans l'économie haïtienne suggère la présence de quantités importantes de déchets agricoles, susceptibles d'être valorisés comme biosorbants en vue du traitement des eaux usées, qui, à côté des déchets solides, contribuent dans une large mesure à la pollution de la Baie de Port-au-Prince. Toutefois, l'une des principales contraintes liées à l'utilisation des biosorbants réside dans leur efficacité, qui n'est pas toujours suffisante, et dans la libération de matière soluble lors du contact avec les effluents. En vue de pallier ces contraintes, des chercheurs ont opté pour la modification des propriétés de ces matériaux au moyen de traitements chimiques : Leusch *et al.* (1995) ont réticulé deux espèces d'algue marine au moyen du formaldéhyde, du glutaraldéhyde et du polyéthylène ;

¹ Moins de 50% de la population haïtienne a accès à l'eau potable et l'assainissement, selon (OPS/OMS et UNICEF, 1997).

Nagase *et al.* (1997) ont traité des cellules bactériennes en utilisant l'hydroxyde de sodium ; Kumar et Bandyopadhyay (2006) ont modifié des enveloppes de riz au moyen de l'épichlorohydrine, de l'hydroxyde de sodium et du bicarbonate de sodium ; Wartelle et Marshall (2000) ont modifié de nombreux déchets agricoles, dont la bagasse de canne à sucre, par contact successif avec l'hydroxyde de sodium et l'acide citrique, avant leur utilisation pour l'adsorption du cuivre ; enfin Garg *et al.* (2003) ont épuré un effluent coloré à l'aide de sciure de bois traitée au moyen du formaldéhyde et de l'acide sulfurique. Les résultats de la modification des biosorbants montrent non seulement une augmentation de la capacité d'adsorption des matériaux modifiés mais aussi une diminution du relargage de matière organique en solution aqueuse.

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent l'étude de l'adsorption de métaux lourds et de colorants présents dans des effluents synthétiques sur des supports biologiques d'origine agroindustrielle. L'une des applications envisagées concerne l'épuration de rejets industriels provenant de trois usines de peintures de la communauté urbaine de Port-au-Prince, chargés en métaux lourds et en pigments.

Le premier chapitre dresse un état de l'art des procédés conventionnels de traitement des effluents chargés en métaux lourds et en colorants. La biosorption des ions métalliques et des colorants sur divers supports d'origine biologique a été considérée, en groupant les biosorbants en trois catégories : les cellules bactériennes, les algues marines et les sous-produits d'origine agroindustrielle. La recherche bibliographique a été tout d'abord orientée vers l'étude comparée des caractéristiques physicochimiques des biosorbants et des charbons actifs commerciaux, dont dépendent les propriétés d'adsorption et les possibilités de mise en œuvre. Puis, la performance de chaque catégorie de biosorbants a été évaluée par le biais d'un recensement des travaux relatifs à leur utilisation pour l'adsorption en phase aqueuse.

Le deuxième chapitre présente les procédures expérimentales mises en œuvre dans cette thèse pour la caractérisation des biosorbants étudiés, ainsi que pour l'évaluation de leur potentiel d'utilisation pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants. Les capacités de biosorption des matériaux ont été étudiées par la mise en contact de ces derniers principalement avec des solutions métalliques synthétiques, mais aussi des solutions de colorants modèles. Les expériences ont été réalisées à la fois en système discontinu (batch) et dynamique (colonne). Les résultats de l'étude de la fixation de cinq ions métalliques sur la bagasse brute (dite native) ayant montré que ce matériau est relativement peu performant, il a été envisagé de modifier ses propriétés en vue d'obtenir de meilleures capacités de fixation.

La méthode adoptée consiste en une incubation biologique anaérobie comme une nouvelle option de modification des propriétés physico-chimiques des supports biologiques d'origine agroindustrielle. Ce choix est motivé par la perspective de produire du biogaz et la mise au point de matériaux ayant de meilleures capacités de biosorption vis-à-vis des polluants métalliques. De plus, à la différence des traitements chimique et thermique, les procédés biologiques présentent l'avantage de ne requérir que très peu d'énergie et de produits chimiques.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des matériaux, et à la performance épuratoire de ces derniers, en termes de capacité et vitesse d'adsorption, en fonction des conditions expérimentales imposées par les supports et les solutions utilisés. L'observation au MEB de la structure des matériaux natifs et incubés avant et après fixation de polluants métalliques a permis d'apprécier l'effet de l'incubation biologique sur la modification des propriétés physiques et de mettre l'accent sur les principaux facteurs responsables de l'amélioration des propriétés de biosorption. La modélisation des résultats expérimentaux au moyen de divers modèles mathématiques a permis de dégager les paramètres utilisés pour comparer la performance des matériaux étudiés entre eux et avec celle d'autres matériaux adsorbants, y compris les charbons actifs commerciaux.

**PARTIE A : ETAT DE L'ART DES
TECHNIQUES CONVENTIONNELLES DE
TRAITEMENT DES EFFLUENTS**

I. PROCÉDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX CHARGÉS EN IONS MÉTALLIQUES OU EN COLORANTS.

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement d'effluents colorés et/ou chargés en ions métalliques. Seront successivement abordées les méthodes chimiques qui comptent la précipitation des hydroxydes métalliques, les procédés d'oxydation classique, l'oxydation par voie électrochimique et les techniques d'oxydation avancée, puis les méthodes physicochimiques dont la coagulation-précipitation, la filtration membranaire, l'échange d'ions et l'adsorption. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients, en vue de mieux les situer par rapport à leur applicabilité dans le contexte des pays en développement.

I.1 Procédés chimiques

I.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques

Relativement simple à mettre en œuvre, cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par augmentation du pH mais, selon les procédés employés, la précipitation a lieu sous forme :

- ❖ d'hydroxydes, par ajout de NaOH ou de Ca(OH)₂,
- ❖ de carbonates, par ajout de CaCO₃ ou de NaHCO₃,
- ❖ ou, plus rarement, sous forme de sulfures
- ❖ il y a lieu de mentionner l'existence de précipitants organiques comme par exemple la TMT.

Notons toutefois que des phénomènes de synergie ou d'antagonisme peuvent avoir lieu, c'est souvent le cas avec les effluents industriels, lorsque les métaux sont en mélange. Certains métaux, tels que alcalins et le chrome hexavalent, ne peuvent être éliminés sous forme

d'hydroxyde. Les hydroxydes métalliques amphotères (Cr, Zn, Pb, ...) peuvent se redissoudre à pH élevé.

Par ailleurs, la précipitation à elle seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau (Abdel-Halim *et al.*, 2003). De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon Chen et Lin (2001), diminue fortement en présence de certains composés, comme l'EDTA, les phosphates ou les cyanures. Par ailleurs, en raison d'un manque de sélectivité, la mise en œuvre du procédé exige de grandes quantités de produits chimiques et, par conséquent, la masse de boues produite est généralement très importante (Eccles, 1999). L'auteur montre que la précipitation des ions ferreux ou ferriques précède celle des métaux lourds, tels que le cuivre, le plomb, le zinc et le cadmium. Ainsi, la précipitation sous forme d'hydroxyde d'une concentration de 100 mg.L^{-1} de Cu^{2+} , Cd^{2+} ou Hg^{2+} produit respectivement 1000 mg.L^{-1} , 900 mg.L^{-1} ou 500 mg.L^{-1} de boue (Eccles, 1999). La mise en place d'une unité de traitement par précipitation, d'une capacité de $1000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ ou allant de $10\ 000$ à $20\ 000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$, nécessite un investissement de base de l'ordre de 14 ou $9 \text{ €}.\text{m}^{-3}$ respectivement ; tandis que les coûts d'exploitation sont estimés entre $0,0034$ et $0,0150 \text{ €}.\text{m}^{-3}$ (Eccles, 1999 ; Reddad, 2002).

1.1.2 Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium, l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Plus précisément, les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles ou moins toxiques. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration (Crini *et al.*, 2007).

1.1.2.1 L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Lors de leurs essais d'élimination de colorants, Namboodri et *al.* (1994) rapportent des rendements de décoloration qui varient de 60 à 100%, avec notamment 60% pour le Black 60, 95% pour le violet 43, 100% pour l'Acid Orange 7 et le Blue 25. L'accroissement du rendement de décoloration coïncide avec l'augmentation de la concentration du chlore ou de l'hypochlorite de sodium et la baisse du pH du milieu. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit (Slokar et Le Marechal, 1998), notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organo-chlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

1.1.2.2 L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité. Les rendements de décoloration, obtenus par Ciardelli et Ranieri (2001) lors du traitement d'un rejet de l'industrie textile par ozonation, varient de 95 à 99%. Notons cependant que l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites, tout en aboutissant à une réduction de la coloration de l'effluent (Slokar et Le Marechal, 1998). Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables. Du fait que l'ozone peut être appliqué à l'état gazeux, le volume d'effluents et de boues à traiter ne connaît aucune augmentation (Robinson et *al.*, 2001). D'un autre côté, l'utilisation de l'ozone comme agent activant du peroxyde d'hydrogène entraîne une augmentation du rendement du processus de décoloration. De plus, la combinaison de ces deux substances se révèle être plus adaptée au traitement des complexes formés entre les colorants et les cations métalliques (Gregor et Schwarzer, 1993 ; Strickland et Perkins, 1995). En revanche, la courte durée de demi-vie, entraînant une demande continue en ozone, alliée au caractère relativement coûteux du produit, constitue le principal inconvénient du procédé. Des travaux ont ainsi été orientés vers la

recherche de méthodes de traitements moins chères et permettant d'obtenir des taux d'élimination similaires vis-à-vis des colorants.

1.1.2.3 Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer (Slokar et Le Marechal, 1998). Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux. A titre d'exemple, des rendements de 85 et 80%, obtenus par Gregor et Schwarzer (1993) et Pittroff et Gregor (1992), ont été rapportés dans le cadre de l'élimination du Blue 186 à l'aide du peroxyde d'hydrogène activé respectivement par l'ozone et le rayonnement UV. Des rendements similaires, ou parfois supérieurs, obtenus au moyen des mêmes procédés dans le cadre de l'élimination du Direct Blue 71, du Reactive Red 35 ou encore du Blue 27, ont été rapportés par les mêmes auteurs. Enfin, lors de l'étude de l'élimination d'un colorant acide au moyen du peroxyde d'hydrogène activé par trois types de peroxydase (HRP², SPO³, ARP⁴), Morita *et al.* (1996) ont obtenu un meilleur rendement avec la peroxydase extraite de *Arthromyces ramosus*.

1.1.3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde. Ainsi, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation *in situ* d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle (OH^\bullet), pouvant être produit par quatre procédés :

1. la photolyse de l'eau, qui comporte la photolyse directe et la photolyse indirecte. La photolyse directe consiste en l'irradiation de l'effluent par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde appropriée ;

² Horseradish peroxidase, traduit littéralement, correspond à la peroxydase du raifort ou radis noir.

³ Soybean peroxidase ou peroxydase extraite de la graine de soja.

⁴ *Arthromyces ramosus* peroxidase ou peroxydase de *Arthromyces ramosus*.

2. la photolyse indirecte consiste à irradier l'eau à traiter en présence de peroxyde d'hydrogène ;
3. le procédé Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$;
4. la photocatalyse, qui regroupe la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse homogène, appelée encore procédé photo-Fenton, est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement ; tandis que la dépollution photocatalytique hétérogène des eaux usées est basée sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre, tels que le TiO_2 , le Fe_2O_3 , dispersés dans l'eau. Compte tenu de ces différentes méthodes de fabrication du radical OH^\bullet , les procédés d'oxydation avancée sont répartis en procédé d'oxydation avancée chimique, électrochimique et photochimique.

1.1.3.1 Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes (Slokar et Le Marechal, 1998). La réaction de Fenton génère plusieurs espèces oxydantes, dont le plus actif est le radical OH^\bullet . Malgré les avantages offerts, en termes de réduction de la DCO, de la couleur et de la toxicité, le procédé présente le désavantage majeur de nécessiter le traitement des boues produites, ce qui a pour effet d'augmenter les coûts d'exploitation. Oturan (2007) note qu'en dépit de nombreuses applications industrielles, le procédé Fenton classique présente certaines limites, dont la nécessité d'opérer le traitement des effluents en milieu acide, pour éviter la précipitation du fer, la difficulté d'oxyder certaines classes de composés organiques, qui nécessite des doses élevées de réactifs, tout en conduisant à la formation d'un volume de boues important. Ces inconvénients ont conduit à l'évolution de la réaction de Fenton vers l'électrochimie et la photochimie, qui permettent la diminution des quantités de réactifs et la formation de boues, d'une part, et d'autre part celle du coût de fonctionnement, tout en augmentant l'efficacité du traitement.

1.1.3.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique

Ces techniques consistent à éliminer les ions métalliques et les colorants sous l'influence d'un champ électrique. Elles utilisent très peu ou pas de réactifs chimiques. Elles présentent l'avantage de la récupération des métaux piégés. L'investissement de base ainsi que les coûts d'exploitation varient en fonction de la taille de l'installation, et la mise en œuvre ne présente un intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2 g.L^{-1} (Kongsricharoern et Polprasert, 1996). En dessous de ce seuil, le rendement du processus décroît avec la concentration et devient très mauvais en dessous de 5 mg.L^{-1} . En revanche, la perspective du traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressante, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques (Robinson *et al.*, 2001). Ainsi que le rapportent Crini *et al.* (2007), l'électrocoagulation et l'électrofloculation, deux techniques électrochimiques en plein essor, consistent à coaguler ou flocculer les polluants grâce à une électrolyse à anode métallique consommable, en fer ou en aluminium. La méthode fait intervenir des réactions d'oxydo-réduction pour produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène. L'oxydation anodique permet entre autres l'élimination des colorants azoïques. L'électrocoagulation est utilisée pour traiter les effluents des industries du traitement de surfaces et des manufactures de peintures. L'absence de production de boue constitue l'un des principaux avantages du traitement des effluents colorés par la méthode électrochimique

1.1.3.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique

L'oxydation photochimique a été envisagée depuis de nombreuses années comme technique alternative aux méthodes d'oxydation chimique classique. Elle est fondée sur l'utilisation d'un rayonnement UV en vue de photodégrader les polluants organiques ou de modifier la charge des polluants métalliques ou métalloïdes. Emmett et Khoe (2001), Yoon *et al.* (2008) ont procédé à l'oxydation photochimique de l'arsenic (III), qui a été transformé en arsenic (V) et ensuite éliminé de l'effluent par adsorption ou coagulation/floculation (Borho et Wilderer, 1996). La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en

particulier à l'action des radicaux hydroxyles. Le rendement du procédé est influencé par la concentration du catalyseur et de l'oxydant, l'intensité de l'irradiation, le pH, la structure du colorant et la composition de l'effluent (Slokar et Le Marechal, 1998). Les procédés d'oxydation avancée offrent de nombreux avantages : parallèlement à une forte réduction de l'odeur des effluents à traiter, le volume de boues produites est négligeable. Ce sont en effet, de loin, les meilleurs parmi les procédés d'oxydation, en ce sens qu'ils permettent de surmonter beaucoup de contraintes liées à l'utilisation des autres méthodes d'oxydation. Cependant, outre un investissement de base relativement élevé, la formation de sous-produits (Robinson *et al.*, 2001), qui nécessitent un traitement additionnel, cette méthode est peu adaptée au traitement des effluents contenant des pigments (Slokar et Le Marechal, 1998).

1.1.4 Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques

Le Tableau 1 résume les avantages et les inconvénients des traitements chimiques, dont le principal atout réside dans le faible coût de construction et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement régulier de certaines de ces installations en produits chimiques, tel que l'ozone ou leur production sur place peuvent rendre beaucoup d'entre elles difficilement accessibles aux pays en développement ou de peser lourd, en termes financiers.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des procédés chimiques.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Précipitation	Mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante
Hypochlorite de sodium	Élimination rapide des colorants ; coût très abordable ; manipulation simple	Formation de sous-produits cancérigènes
Ozone	Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Courte durée de vie ; produit relativement cher
Peroxyde d'hydrogène	Coût très abordable	Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur
Réactif de Fenton	Efficace pour l'élimination des colorants résistants à la biodégradation	Forte production de boue
Electrochimie	Élimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants	Coût énergétique élevé ;
Photochimie	Élimination des colorants, sans production de boue	Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits

Du point de vue du coût, de la mise en œuvre, ainsi que des rendements obtenus, la chloration paraît particulièrement attractive. Mais la mise au point de nombreuses autres méthodes d'oxydation offre l'avantage de recueillir des effluents traités qui sont moins dangereux pour l'environnement et la santé humaine, tout en faisant preuve d'une efficacité comparable, voire supérieure. Globalement, dans le cadre du traitement d'effluents chargés en ions métalliques, les méthodes d'oxydation nécessitent le recours à des procédés additionnels, tant pour l'élimination des sous-produits que pour le traitement des boues.

I.2 Procédés physicochimiques

I.2.1 La coagulation-précipitation

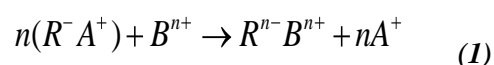
Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} (Kabdasli *et al.*, 2000). Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine (EPI.DMA). Les floculants peuvent être des macromolécules ioniques ou neutres, non ioniques, anioniques, cationiques ou encore des adjuvants naturels qui favorisent la floculation en complément des réactifs minéraux, tels que la silice activée, l'argile, les alginates ou l'amidon. Cependant, cette technique, à elle seule, ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques (Abdel-Halim *et al.*, 2003) ou des colorants. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût du traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

1.2.2 Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Les cations métalliques et les colorants ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont en partie par l'ultrafiltration. La nanofiltration permet d'obtenir de meilleurs rendements, mais environ 1 à 2% de résidus d'ions métalliques (Cardot, 1999) et de colorants (Jouen *et al.*, 2000) subsistent dans le perméat. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, en ce sens qu'elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est surtout réservé à la potabilisation. La mise en œuvre de ces techniques exige des coûts d'exploitation chiffrés entre 0,40 à 0,50 €·m⁻³ (Laimé, 2003).

1.2.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles (< 500 mg.L⁻¹), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 mg.L⁻¹. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. La forme générale de l'équation (1) sur laquelle est basé le phénomène d'échange d'ions s'écrit :



où : R⁻ : radical ionique incorporé à la résine échangeuse d'ions

A⁺ : ion fixé sur la résine neuve

B^{n+} : ions en solution.

Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aussi bien aux effluent contenant des colorants (Robinson *et al.*, 2001) et des ions métalliques, comme le rapportent Chuah *et al.* (2005). Extrait pour l'essentiel d'une synthèse bibliographique réalisée par O'Connell *et al.* (2008), le Tableau 2 présente les capacités de rétention de quelques résines échangeuses d'ions commerciales vis-à-vis des ions Cu^{2+} . Ces chercheurs montrent que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants ligno-cellulosiques chimiquement modifiés, en accentuant par exemple sur la performance de la sciure de bois (Gaey *et al.*, 2000), de la poudre de cellulose (Guclu *et al.*, 2003) modifiées par contact avec l'acide acrylique, de la bagasse de canne à sucre (Orlando *et al.*, 2002) modifiée par contact avec l'urée, et dont les capacités de fixation vis-à-vis des ions Cu^{2+} sont respectivement 104, 17,2 et 76 $mg.g^{-1}$. De plus, ces matériaux modifiés présentent des taux de régénération élevée. Plus précisément, dans le cas de la sciure de bois et de la poudre de cellulose les taux de régénération atteints varient respectivement de 98 à 100%, suite au contact des matériaux pollués avec une solution d'acide chlorhydrique.

Tableau 2 : Fixation du cuivre sur des résines échangeuses d'ions commerciales.

Résine	Groupes fonctionnels actifs	Capacité de rétention ($mg.g^{-1}$)	Référence
Dowex 50WX4	Acide sulfonique	74,1	Cochrane <i>et al.</i> (2006)
Amberlite IRC-86	Acide carboxylique	130	Marshall et Wartelle (2006)
Duolite GT-73	Thiol ou mercaptan	61,6	Vaughan <i>et al.</i> (2001)
Amberlite IRC-718	Acide iminodiacétique	127	Vaughan <i>et al.</i> (2001)
Amberlite 200	Acide sulfonique	89	Vaughan <i>et al.</i> (2001)
Lewatit TP207	Acide iminodiacétique	85	Brown <i>et al.</i> (2000)
Dowex 50W	nd	77	An <i>et al.</i> (2001)

nd : non disponible

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Son avantage majeur, un peu controversé, réside dans la possibilité de régénérer l'échangeur d'ions. Mais le coût élevé des solvants utilisés pour la régénération est dissuasif (Slokar et Le Marechal, 1998). En cas d'épuration d'effluents chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. La mise en place d'une

installation de traitement d'eaux par échange d'ions d'une capacité de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ou variant de $10\,000$ à $20\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, nécessite un investissement de base de l'ordre de 100 ou $75 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ respectivement ; tandis que les coûts d'exploitation sont compris entre $0,050$ et $0,250 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ (Eccles, 1999 ; Reddad, 2002). Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes (Gupta et Suhas, 2009). Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédés de sorption ». Par conséquent, et en raison de la faible quantité de données disponibles sur l'élimination des colorants par des échangeurs d'ions, les données recensées concernent principalement l'épuration des effluents colorés par adsorption.

1.2.4 L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les PCBs, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différentes et le prix relativement élevé des matériaux. Car, en raison de sa qualité, le kilogramme de charbon actif commercial peut coûter jusqu'à 6 € (Kurniawan *et al.*, 2006). Le traitement classique d'effluents par adsorption sur charbons actifs nécessite un coût d'exploitation estimé entre $0,06$ à $0,09 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ (Laimé, 2003). La mise en place, soutient Eccles (1999), d'une unité de traitement d'eaux usées, chargées en polluants métalliques, par adsorption sur charbon actif d'une capacité de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ou variant de $10\,000$ à $20\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, nécessite un investissement de base de 566 ou $283 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ respectivement, tandis que les coûts d'exploitation sont compris entre $0,0022$ et $0,0560 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$. Etant donné l'importance des charbons actifs pour le traitement des eaux, l'origine, les caractéristiques physicochimiques et la performance de ces matériaux sont étudiées et comparées à celles des biosorbants dans le cadre de cette thèse. Car, les biosorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux. Le Tableau 3, tiré d'une revue bibliographique

réalisée par Crini (2006), recense les capacités maximales d'adsorption de nombreux échantillons de charbons actifs commerciaux vis-à-vis d'une grande variété de colorants généralement présents dans les eaux usées.

Tableau 3 : Capacité maximale q_m ($mg \cdot g^{-1}$) d'adsorption des charbons actifs commerciaux vis-à-vis des colorants.

Charbon actif/Fabriquant	Colorant	q_m	Référence
Tapei Chemical Corporation (Taïwan)	A. yellow	1179	Chern et Wu (2001)
Chemviron Carbon (UK)	Remazol yellow	1111	Al-Degs <i>et al.</i> (2000)
Chemviron Carbon (UK)	B. yellow 21	860	Allen <i>et al.</i> (2003)
Chemviron Carbon (UK)	B. red 22	720	Allen <i>et al.</i> (2003)
Filtrisorb Corporation (USA)	R. orange 107	714	Aksu et Tezer (2005)
Merck Co. (Taïwan)	R. red 2	712,3	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Miloje Zakic (Macédoine)	Basic dye	309,2	Meshko <i>et al.</i> (2001)
E. Merck (Inde)	B. blue 9	296,3	Kannan et Sundaram (2001)
Filtrisorb Corporation (USA)	R. red 5	278	Aksu et Tezer (2005)
Merck Co. (Taïwan)	D. red 81	240,7	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Filtrisorb Corporation (USA)	A. yellow 117	155,8	Choy <i>et al.</i> (2000)
Chemviron Carbon (UK)	A. blue 40	133,3	Özacar et Sengil (2002)
Filtrisorb Corporation (USA)	A. blue 80	112,3	Choy <i>et al.</i> (2000)
Calgon Corporation (USA)	A. red 88	109	Venkata Mohan <i>et al.</i> (1999)
Chemviron Carbon (UK)	B. red 46	106	Martin <i>et al.</i> (2003)
Filtrisorb Corporation (USA)	A. red 114	103,5	Choy <i>et al.</i> (2000)
Chemviron Carbon (UK)	A. yellow 17	57,47	Özacar et Sengil (2002)
Calgon Corporation (USA)	D. brown 1	7,69	Venkata Mohan <i>et al.</i> (2002)

Globalement, ces données démontrent le caractère polyvalent des charbons actifs, en ce sens que ces matériaux font preuve d'une bonne efficacité pour l'élimination de différents types de colorants. Gupta et Suhas (2009) sont parvenus à une conclusion similaire, au terme de la réalisation d'une synthèse bibliographique portant sur l'utilisation des charbons actifs commerciaux et de nombreux autres adsorbants pour le traitement d'effluents colorés. Le Tableau 4 regroupe des capacités d'adsorption des charbons actifs commerciaux concernant le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Globalement, ces données montrent que l'efficacité de ces matériaux dépend à la fois du type de charbon actif et de la nature des ions en solution.

Tableau 4 : Capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) des charbons actifs commerciaux vis-à-vis des polluants métalliques.

Charbon actif/Fabriquant	Métal	Capacité d'adsorption	Référence
Filtrisorb 400 (Calgon, USA)	Cd^{2+}	8	Leyva-Ramos <i>et al.</i> (1997)
Charbon Actif en Grains type C	Zn^{2+}	20	Leyva-Ramos <i>et al.</i> (1997)
Charbon Actif en Grains	Zn^{2+}	0,29	Bansode <i>et al.</i> (2003)
Filtrisorb 200 (Calgon, USA)	Cu^{2+}	6,1	Bansode <i>et al.</i> (2003)
(Charbon Actif en Grains + HNO_3)	Cu^{2+}	15,47	Bansode <i>et al.</i> (2003)
Norit carbon PK1-3 (Norit, USA)	Cu^{2+}	40	McKay (1995)
Charbon Actif Commercial (Inde)	Cu^{2+}	2,74	Periasamy et Namasivayam (1994)
Charbon Actif Poudre	Pb^{2+}	16,6	An <i>et al.</i> (2001)
Charbon Actif en Grains	Pb^{2+}	27	An <i>et al.</i> (2001)

A titre d'exemple, le charbon actif en grains étudié par Leyva-Ramos *et al.* (1997) présente une capacité d'adsorption vis-à-vis des ions Zn^{2+} plus de 60 fois supérieure à la performance de celui utilisé par Bansode *et al.* (2003). Les charbons actifs en poudre et en grains étudiés par An *et al.* (2001) présentent des capacités d'adsorption différentes vis-à-vis des ions Pb^{2+} , malgré des conditions expérimentales similaires. Cette différence entre la performance des charbons actifs peut être attribuée en majeure partie à leurs caractéristiques physicochimiques qui sont généralement différentes. Tributaires des procédés de fabrication, les caractéristiques physicochimiques de ces matériaux diffèrent selon les méthodes de préparation.

1.2.4.1 Présentation et fabrication des charbons actifs commerciaux

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent Malik *et al.* (2007). Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ) et de la méthode d'activation. Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres (pouvant se présenter sous forme de tissus ou de feutre). La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé dans cette thèse, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus pétroliers, le lignite sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs commerciaux. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Ahmadpour et Do (1996) distinguent l'activation physique de l'activation chimique. Cette dernière, notent Malik *et al.* (2007), permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

1.2.4.1.1 La carbonisation

La carbonisation consiste à décomposer le précurseur sous l'effet de la chaleur, en absence d'oxygène, entre 500 et 1000 °C. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, et peut atteindre 95% en poids (Thwaites *et al.* 1993), l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé.

I.2.4.1.2 L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenues à l'étape de carbonisation (Ryu, 1990 ; Malik *et al.*, 2007). Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau (Syna et Valix, 2003 ; Malik *et al.*, 2007). La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse et la formation des groupements fonctionnels de surface : tandis que la vapeur d'eau crée une microporosité relativement étalée, le dioxyde de carbone permet d'obtenir une microporosité serrée au cœur du matériau, du fait d'une meilleure diffusion. De plus, l'utilisation du CO₂ favorise la formation d'un charbon à caractère alcalin (Syna et Valix, 2003). Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique, le chlorure de Zinc ou l'acide sulfurique) influence la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant (Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1992 ; Malik *et al.*, 2007). Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement (Molina-Sabio *et al.*, 1996). La distribution de la taille des pores du charbon actif est grandement déterminée par le degré d'imprégnation : plus ce dernier est élevé, plus grand sera le diamètre des pores (Bansal *et al.*, 1988 ; Wigmans, 1989). L'activation peut par ailleurs entraîner une augmentation de la teneur en oxygène, en raison de la formation de groupements oxygénés de surface. Enfin, selon les conditions d'activation, les charbons actifs commerciaux peuvent être divisés en charbons actifs de type H et L (Shizaki et Marti, 1981 ; Corapcioglu et Huang, 1987 ; Ajmal *et al.*, 1998). Activé à basse température (200-400 °C), le charbon de type L développe des sites acides et présente un potentiel zêta négatif et une bonne affinité vis-à-vis des solutions à caractère alcalin. Les charbons de type H sont activés à haute température (800-1000 °C) et présentent des caractéristiques inverses.

1.2.4.2 Description des interactions adsorbats-adsorbants

Etant lié à l'existence à la surface des solides de forces non compensées de nature physique et/ou chimique, le phénomène d'adsorption peut donner lieu à diverses formes d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce qui permet d'établir la différence entre la physisorption, la chimisorption et la complexation de surface.

1.2.4.2.1 L'adsorption physique ou physisorption

Au cours de l'adsorption physique, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques, pour les adsorbants ayant une structure ionique. Elle se produit sans modification significative de la structure moléculaire de l'adsorbat et est réversible. C'est pourquoi les procédés d'adsorption industriels utilisent des matériaux faisant intervenir généralement des phénomènes d'adsorption physique.

1.2.4.3.2 L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par la surface de l'adsorbant, il faut entendre les surfaces externe et interne engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

1.2.4.3.3 La complexation de surface

La complexation de surface concerne principalement les associations entre les métaux et les composés organiques ou, plus rarement, entre deux composés organiques. Pour beaucoup de molécules, la complexation consiste en un remplacement de deux atomes d'hydrogène émanant des groupes hydroxyles (-OH), par un cation métallique bivalent tel que Cu^{2+} ou Pb^{2+} . En raison de la similitude avec de nombreuses réactions mettant en jeu des surfaces solides qui font intervenir des fonctions (-OH), les réactions de surface sont souvent analysées à l'aide de la théorie de la complexation, appelée alors "complexation de surface". Il existe deux grands types de réactions de complexation :

- ❖ les réactions de complexation de surface qui sont assimilables à l'adsorption ;
- ❖ l'association de parties hydrophobes de deux molécules organiques entraînant une pénétration partielle d'une molécule au sein d'une autre qui est désignée par le terme d'absorption.

Les réactions de surface assimilables à l'adsorption peuvent être étudiées avec le modèle de complexation. Toutefois, le cas le plus courant consiste en des groupements -OH attachés à une surface minérale (argiles) ou organique (phénols, carboxyles...). Comme le rapporte Atteia (2005), selon le pH de la solution et l'affinité de la surface pour les protons, les fonctions -OH de la surface peuvent jouer le rôle de base, en retenant un proton présent en solution pour donner $-OH_2^+$, ou d'acide en libérant un proton, donnant ainsi $-O^-$. Par ailleurs, les fonctions -OH peuvent aussi échanger leur H^+ contre un autre cation et former ainsi une liaison du type $=O-Me^{n+}$ (où $=O$ représente la surface du biosorbant et Me^{n+} symbolise le cation). Ce type de complexe, comprenant une liaison chimique covalente entre un atome de la surface et un cation métallique est appelé complexe de sphère interne. A l'inverse, lorsque la surface est chargée, des ions, souvent entourés de molécules d'eau, peuvent être retenus proche de la surface par des interactions électrostatiques. Ce type de liaison est alors appelé complexe de sphère externe. Les réactions d'échange consistent en un échange d'un cation fixé à une surface par un autre cation ayant une affinité plus forte vis-à-vis de cette surface. Bien que souvent considéré comme un phénomène à part, l'échange peut-être intégré dans l'ensemble des réactions d'adsorption ou de complexation de surface. Les complexes de sphère interne et externe peuvent être assimilés à des complexes "forts" et "faibles" respectivement. En effet, les complexes de sphère interne impliquent des liaisons chimiques et sont donc spécifiques. A l'inverse, les complexes de sphère externe mettent en œuvre des interactions électrostatiques.

1.2.5 Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques

Le tableau 5 résume les différentes méthodes physicochimiques de traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

Tableau 5 : Avantages et inconvénients des procédés physicochimiques conventionnels.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevés ; production de boue concentrée
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine ; coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

Hormis la précipitation, les procédés physicochimiques font preuve d'une bonne efficacité, au vu des taux d'élimination des polluants rapportés. Cependant, qu'il s'agisse des techniques membranaires, de l'échange d'ions ou de l'adsorption sur charbons actifs, tous nécessitent un investissement de base important, à côtés des coûts d'exploitation et d'entretien. Cependant, le choix porte généralement sur les procédés physicochimiques en matière de traitement des effluents chargés en polluants métalliques. En particulier, en raison de l'efficacité des échangeurs d'ions et de la polyvalence des charbons actifs commerciaux, ces derniers font partie des matériaux les plus utilisés dans les procédés de traitement des eaux. Cependant, les difficultés socioéconomiques auxquelles sont confrontés les PED, alliées au coût relativement élevé des résines échangeuses d'ions et des charbons actifs, peuvent entraver la mise en œuvre des « procédés de sorption » dans les PED. Ainsi, la section suivante tente de décrire l'environnement socioéconomique des PED en rapport avec leur capacité à recourir durablement aux techniques conventionnelles destinées à l'épuration des effluents chargés en métaux lourds et en polluants organiques.

II. APPROPRIATION DES PROCÉDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENTS DES EAUX PAR LES PAYS EN DEVELOPPEMENT ET DESCRIPTION D'APPROCHES ALTERNATIVES

II.1 Exigences liées à la mise en place des installations conventionnelles

Les coûts d'investissement d'une installation conventionnelle de traitement des eaux, rapportés par Satin et Selmi (2006), comportent deux principaux postes de travaux :

- ❖ les travaux de génie civil de l'ensemble des ouvrages de l'installation proprement dite, représentant 40 à 60% du total des investissements ;
- ❖ la mise en place du matériel électromécanique, dont le coût est estimé entre 40 et 50% du total des investissements.

Par ailleurs, les investissements et les coûts d'exploitation sont influencés substantiellement par le choix des procédés mis en œuvre à l'intérieur de l'installation. A titre comparatif, parmi les méthodes de traitement mentionnées, l'adsorption est la plus chère. Elle exige un investissement respectivement trente et cinq fois plus élevé que celui de la précipitation et de l'échange d'ions. Outre les dépenses liées à l'investissement, les charges globales d'exploitation comportent également les dépenses de fonctionnement, qui englobent la consommation énergétique, les dépenses de gestion, la main-d'œuvre, les produits et la maintenance. Selon Tsagarakis *et al.* (2000), la consommation d'énergie représente 50% des dépenses de fonctionnement et de maintenance des usines de traitement des eaux de moins de 10 000 EH en Grèce. De plus, assurer le bon fonctionnement d'une installation de traitement des eaux nécessite un entretien courant et soutenu. La construction et l'exploitation d'une installation de traitement des eaux nécessite l'existence d'une main-d'œuvre qualifiée et disponible. Si la construction, activité ponctuelle, peut être sous-traitée, l'exploitation doit être menée par une main d'œuvre locale. Sa qualité constitue le principal gage de pérennité et d'efficacité de l'installation. Enfin, l'efficacité de la station est évaluée conformément aux exigences de la réglementation en vigueur en matière de rejet, qui varie selon les pays. En raison des contraintes financières, socioprofessionnelles, juridiques et politiques liées à l'appropriation durable des techniques conventionnelles de traitement des eaux, une analyse de la capacité d'investissement et de gestion des PED paraît nécessaire.

II.2 Environnement socioéconomique des pays en développement

Les procédés de traitement des effluents sont des outils permettant de remédier à la dégradation des milieux naturels. Cependant, les pays en développement rencontrent des difficultés à s'appropriier ces techniques. En effet, certaines tentatives de transfert de procédés mis au point dans les pays industrialisés vers les pays en développement se sont soldées par des échecs, en raison principalement du développement technologique et économique précaire, et de la réalité sociopolitique de ces pays. Car, la plupart des pays en développement font face à de graves problèmes politiques et économiques, un cadre légal et institutionnel faible et inadapté, diminuant ainsi leur capacité à optimiser l'appropriation de ces techniques. Le Tableau 6 présente des paramètres indicateurs, couramment utilisés par les Nations Unies, la Banque Mondiale et le FMI pour qualifier le niveau de développement d'un pays.

Tableau 6 : Indicateurs du niveau de développement (Badie et Didiot, 2007).

Pays	Mortalité Infantile (%)	Indice de développement humain (IDH)	Analphabétisme homme/femme (%)	PIB total (Million \$ US)
Philippines	28,1	0,758	7,5/7,3	414 705
Viêt-Nam	29,9	0,704	6,1/13,1	251 609
Bangladesh	58,8	0,520	49,7/68,6	305 640
Cameroun	94,3	0,497	23/40,2	43 196
Sénégal	83,5	0,458	49,0/70,8	20 504
Ghana	62,3	0,520	33,7/50,2	55 203
Côte-d'Ivoire	118,3	0,420	39,2/61,4	27 478
Burkina Faso	121,4	0,317	70,6/84,8	16 845
Niger	152,7	0,281	57,1/84,9	10 951
Vénézuela	17,5	0,772	6,7/7,3	163 503
Argentine	15,0	0,863	2,8/2,8	533 722
Cuba	6,1	0,817	0,2/0,2	33 920
Haïti	51,5	0,475	46,2/50	14 917

Ce tableau recense une partie des données disponibles pour trois groupes distincts de pays en développement des continents asiatique, africain et américain. Certes, les paramètres figurant dans le tableau sont le taux de mortalité infantile, l'indice de développement humain, le taux

d'analphabétisme homme/femme et le PIB total, mais l'analyse a été focalisée sur les deux derniers. Car, le taux d'analphabétisme homme/femme constitue un indicateur à part entière, en ce sens que l'éducation élargit l'éventail des décisions personnelles, sociales et professionnelles, en plus d'être le prérequis de la capacité à effectuer des choix démocratiques et à exercer des fonctions gouvernementales de meilleure qualité, et le PIB total est un indicateur de la richesse créée, donc disponible dans un pays et qui laisse supposer, entre autres, sa capacité d'investissement. Ainsi, le taux d'analphabétisme homme/femme des pays en développement est très élevé ; selon le pays, il peut être au moins cinquante fois plus élevé que celui des pays industrialisés. Quant au PIB total, il traduit globalement la différence de niveau de vie entre les citoyens des pays en développement et ceux des pays industrialisés, en termes d'infrastructures, synonyme de confort matériel. Ainsi, le PIB total du Japon, par exemple, est au moins sept fois plus élevé que celui de l'Argentine, au moins 70 fois plus important que celui du Ghana et au moins 260 fois plus élevé que celui d'Haïti. Quoique la richesse nominale d'un pays ne soit pas toujours synonyme de bien-être pour ses habitants, le PIB total permet toutefois en partie de cerner les contraintes financières auxquelles font face la plupart des PED, quand il s'agit d'opérer des choix technologiques ou, le cas échéant, d'assurer la maintenance d'équipements en provenance des pays industrialisés. En effet, les besoins en infrastructures et services des pays en développement, selon Henry *et al.* (2006), dépassent de loin leur capacité de financement. Quoique l'aide internationale dans de nombreux cas contribue à la réalisation de certains projets, mais elle ne représente que 15% des investissements réalisés, en particulier dans le domaine de l'eau potable et de l'assainissement (Camdessus, 2003). De plus, les investissements privés se sont avérés particulièrement faibles dans ce secteur. En conséquence, l'accès à l'eau potable, la récupération et le traitement des eaux usées constituent des problèmes environnementaux et sanitaires majeurs auxquels font face la plupart des grandes métropoles des pays en développement de l'Asie, de l'Amérique Latine, de l'Afrique et de la Caraïbe.

Par ailleurs, en Afrique subsaharienne, particulièrement, la consommation annuelle d'énergie électrique par habitant est de 205 kWh, soit quatre fois moins qu'en Asie, sept fois moins qu'en Amérique latine ; vingt-sept fois moins qu'en Europe et près de 60 fois moins qu'aux Etats-Unis (Henry *et al.*, 2006).

II.3. Considérations relatives au cas particulier de quelques PED

Le tableau 6 montre que les PED de l'Amérique du Sud et de l'Asie jouissent d'un contexte socioéconomique globalement meilleur que celui de la plupart des PED de l'Afrique et de la Caraïbe. En effet, en se basant sur la richesse disponible, l'écart entre les PED de l'Amérique du Sud et les pays les plus riches est beaucoup moins important que celui existant entre ces derniers et les Etats caraïbéens et africains. L'analyse suivante de la situation des pays en développement relative à l'appropriation de technologies de traitement des eaux, mises au point dans les pays industrialisés, est basée sur les cas de l'Argentine et du Cameroun, deux pays dont les contextes de développement socioéconomique et technologique diffèrent largement. Le principal objectif étant de mettre l'accent sur les conditions liées à la réussite ou l'échec des initiatives entreprises par ces deux pays en matière de transfert des technologies destinées au traitement des eaux usées.

II.3.1 Cas de l'Argentine

En Argentine, environ 70% des industries productrices de déchets sont concentrées autour de la capitale fédérale et de la province de Buenos Aires. En particulier, la production de cuir, l'une des principales industries polluantes du pays, a longtemps fait face à des difficultés économiques qui ont entravé ses initiatives visant le traitement des effluents chromés. Toutefois, selon un rapport de la Commission de Coopération Environnementale (1996), des usines de traitement des effluents industriels liquides ont pu être construites par des associations de tanneurs au début des années 1990. Parmi les installations en cours d'exploitation, figure notamment celle de l'Association des tanneurs de l'usine d'Avellaneda (*Telipa*), dont l'érection a été effectuée en trois phases. Construite durant la phase I, l'usine de récupération et de traitement des effluents chromés, d'une capacité de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, a été mise en service en décembre 1995. Sa conception, l'installation des équipements et l'assistance technique ont été assurées par une firme italienne pour un montant de cinq millions de dollars américains, entièrement financés par les 16 membres de l'association. Les phases II et III, dont le coût total d'exécution a été estimé à environ 15 millions de dollars américains, prennent en compte le traitement des boues et de la matière organique, respectivement. Parallèlement à cette acquisition, l'Argentine a par ailleurs multiplié les initiatives locales visant à réduire leur dépendance vis-à-vis de l'importation. En effet, il ressort de la Figure 1 que le marché argentin des matériels antipollution, c'est-à-dire la fourniture de produits et

services destinés à la protection de l'environnement, est détenu au moins à 70% par l'industrie locale.

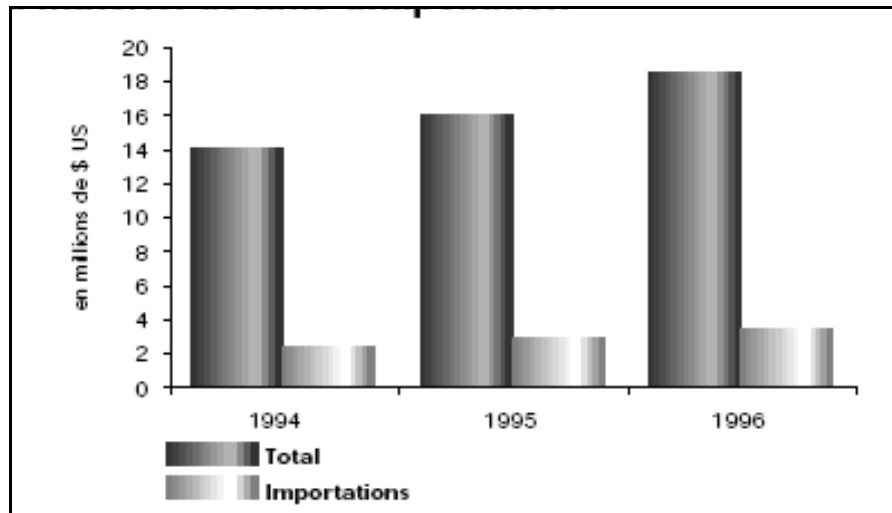


Figure 1 : Evolution du marché argentin des matériels antipollution (CCE, 1996).

Ainsi, le succès de l'Argentine en matière de transfert technologique peut être en majeure partie attribué à son niveau de développement économique et industriel très proche de celui des pays les plus riches, mais aussi à la volonté des décideurs publics de procéder à la révision des lois et règlements relatifs à la protection de l'environnement.

II.3.2 Cas du Cameroun

Les conclusions de l'étude, menée par Deleuil (2003) pour le compte du Programme Solidarité-Eau, permettent de cerner les principales causes qui sont à la base des échecs enregistrés, lors de l'exploitation de trois stations d'épuration mises en place entre 1967 et 1992 pour le traitement des effluents domestiques des quartiers planifiés de Yaoundé, construites par la SIC⁵. Les installations de Grand Messa⁶ et de la Cité Verte⁷ fonctionnaient à l'aide d'un système de boues activées qui, en raison de coupures d'électricité répétées et d'un manque d'entretien, ont été abandonnées respectivement au bout de 25 ans pour la première et 5 pour la seconde. La station d'épuration de Grand Messa a pourtant mieux fonctionné et plus longtemps que celles de la Cité Verte et de Biyem Assi. A Biyem Assi, l'installation consistait en un système d'assainissement primaire par décanteur-digesteur. Celle-ci a semblé

⁵ Société Immobilière du Cameroun.

⁶ Construite en 1967, la station Gand Messa a fonctionné de façon satisfaisante jusqu'en 1973. Jusqu'en 1987, la SIC a sollicité des expertises françaises et camerounaises, et la fermeture de la station est intervenue en 1992.

⁷ La station de la Cité Verte a fonctionné de 1987 à 1992.

fonctionner correctement pendant deux à trois ans, le temps que le matériel se dégrade, faute d'entretien et d'un choix de matériaux inadaptés, dû principalement au fait que le promoteur avait opté pour des décanteurs-digesteurs enterrés, construits au moyen de matériaux oxydables. Par ailleurs, les causes de l'échec de ces installations, relève Deleuil (2003), sont avant tout d'ordre technique et économique, mais celles-ci ne doivent pas occulter le rôle nuisible des questions d'ordre sociopolitique, tels que les jeux d'acteurs, qui étaient très mal coordonnés et qui constituaient un handicap rédhibitoire, et le rôle de l'Etat camerounais. En effet, construite en période de prospérité économique, la station Messa a fonctionné pendant quelques années avant d'être touchée par la crise économique et le désengagement de l'Etat. Les acteurs se sont plaints, entre autres, de «*l'absence de volonté politique* », du flou ou vide juridique, des retards de financement, des décisions arbitraires, ou tout simplement de l'absence de décision. Parallèlement, il convient également de mentionner que les personnels des services d'assainissement étaient peu nombreux et sans qualification professionnelle à la hauteur des enjeux de l'assainissement des eaux usées.

II.3.3 Cas d'Haïti

La faiblesse de l'économie haïtienne tient principalement à la diminution de la productivité agricole à partir de l'année 1997, au développement industriel très limité, voire négligeable, à la carence en matières premières et à l'instabilité politique. Le rapport à l'environnement est très différent de celui des autres îles antillaises où le niveau de vie est meilleur. Particulièrement à Port-au-Prince, la capitale administrative, politique, économique et industrielle, les pollutions urbaines résultent du déversement de boues dans la mer par le biais des nombreuses ravines, du lessivage des sites de traitement d'hydrocarbures et des routes, et de la proximité d'accumulations d'ordures. Quoique dangereuses, certaines de ces pollutions urbaines sont peu visibles. A l'inverse, les déchets solides sont très remarquables à Port-au-Prince, particulièrement dans la zone littorale. Ainsi, les eaux peu profondes sont souvent très lourdes, grasses, encombrées de résidus de toutes sortes, en même temps qu'elles charrient des odeurs nauséabondes.

Les principales industries polluantes d'Haïti sont pour l'essentiel concentrées dans la communauté urbaine de Port-au-Prince et consistent, entre autres, en une aciérie, trois manufactures de peintures et de multiples installations artisanales de ferronnerie et de réparation de batteries. Aussi modestes soient-elles, ces installations n'en ont pas moins pour

effet de susciter de graves menaces pour la santé humaine, et les ressources en eau de surface et souterraine, en particulier celles du littoral.

Par ailleurs, Haïti ne dispose pas de réseau de drainage des eaux usées domestiques (Emmanuel et Lindskog, 2002) et industrielles, encore moins de station d'épuration. La fosse septique constitue le seul dispositif de traitement des eaux usées domestiques, dont dispose une minorité d'habitants à Port-au-Prince. Quant aux effluents industriels chargés en métaux lourds et en colorants générés par les installations susmentionnées, ils sont déversés sur le sol ou rejetés directement dans des cours d'eau et/ou le réseau de drainage des eaux pluviales. Ainsi, l'absence d'infrastructures de collecte et de traitement de ces effluents industriels, alliée à l'inefficacité du système de gestion des déchets solides (Bras *et al.*, 2009), constitue des conditions favorables à l'accélération de la dégradation de l'environnement. En particulier, les rejets d'eaux polluées et de déchets de toutes sortes ont provoqué un fort taux de pollution des eaux de la Baie de Port-au-Prince, entraînant ainsi la fuite et la mort de nombreuses espèces marines. Outre l'absence de normes et le manque de moyens financiers, la lutte contre la pollution est entravée par le manque d'énergie, la faible disponibilité et le coût élevé des réactifs. En effet, la consommation d'énergie électrique par habitant est de l'ordre de 72 kWh, alors qu'elle est évaluée à 1 518 kWh à Cuba, 1 120 à la Jamaïque, 4 000 à Puerto-Rico et 728 en République Dominicaine (Bernardin, 1995). **Ces conditions imposent de favoriser des techniques robustes, simples, sobres en énergie, et utilisant des réactifs et/ou des matériaux disponibles sur place.**

II.4 Développement de méthodes d'assainissement alternatives

En raison des contraintes liées à l'exploitation et la maintenance des installations de traitement des eaux mises au point dans les pays industrialisés, certains pays en développement ont expérimenté des techniques d'assainissement alternatives. L'un des aspects de la stratégie élaborée consiste à produire localement du charbon actif à partir de déchets agricoles ligno-cellulosiques ou de certaines espèces d'algues marines, pour le traitement d'effluents industriels chargés en métaux lourds et/ou en colorants. Cette démarche vise à réduire la dépendance des pays en développement vis-à-vis des pays industrialisés, du moins en ce qui concerne le fonctionnement des installations de traitement des eaux ; en même temps qu'elle entraînera une baisse significative des coûts d'exploitation. A titre d'exemple, en raison de moyens financiers limités, le Bangladesh ne dispose pas d'installation conventionnelle destinée au traitement des effluents industriels. En revanche, la disponibilité

de biosorbants tels que la sciure de bois, le bâton de jute, le hyacinthe aquatique et l'enveloppe de riz a permis la production de charbons actifs qui sont utilisés pour le traitement des effluents riches en colorants provenant de l'industrie textile (Karim *et al.*, 2006).

Parallèlement, concernant l'épuration des effluents domestiques, nombre de PED, ceux du continent africain notamment, ont opté pour la mise en œuvre de méthodes de traitement des eaux dites naturelles, tel le lagunage. En effet, plus d'une quinzaine de ces installations ont été mises en place dans six pays africains et un pays caraïbéen : Burkina Faso, Cameroun, Côte d'Ivoire, Niger, Ghana, Sénégal et Cuba. Cette méthode permet d'obtenir de bons résultats pour l'élimination de la pollution organique et des nutriments. Ces pays sont du coup affranchis de la nécessité d'acheter des produits chimiques qui, dans la plupart des cas, ne sont pas fabriqués dans les pays en développement. Cependant, la pratique du lagunage exige des superficies plus ou moins importantes, ce qui peut être incompatible la forte densité de la population et de l'habitat dans les principales villes des PED.

Par ailleurs, suite à de nombreux travaux publiés, particulièrement durant les trois dernières décennies, faisant état du potentiel de plusieurs types de matériaux naturels pour l'adsorption en phase aqueuse, l'éventualité de les utiliser en tant que compléments ou substituts aux charbons actifs est de plus en plus envisagée. En effet, d'énormes quantités de supports biologiques d'origine agricole, industrielle ou aquatique sont disponibles annuellement dans de nombreux pays en développement. Ainsi, la section suivante traite du potentiel d'utilisation de divers supports biologiques pour le traitement d'eaux polluées, notamment par les cations métalliques et les colorants.

III. LA BIOSORPTION

La biosorption correspond à 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.

III.1 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à 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.

III.1.1 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 presque exclusivement d'origine marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Ainsi, cette biomasse est largement disponible tant dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux ont traité de l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. A titre d'exemple : Kaewsarn et Yu (2001) ont étudié l'adsorption du cadmium sur l'algue marine *Padina* sp., fournie par le Centre Thaïlandais de Biologie Marine ; Leusch *et al.* (1995) 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 (2004) se sont intéressés à l'adsorption du cadmium sur *Sargassum siliquosum*, *Sargassum baccularia*, *Padina tetrastomatica*, *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 rivaliser avec celles des charbons actifs commerciaux.

Par ailleurs, les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration (Diard, 1996 ; Gourdon *et al.* 1990) ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés (Vijayaraghavan et Yun, 2007 ; Vijayaraghavan *et al.*, 2007). A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi celles-ci, Pagnanelli *et al.* (2001) ont investigué la capacité d'*Anthrobacter* sp. pour la fixation du cadmium et du cuivre ; Chang *et al.* (1997) ont évalué la capacité d'adsorption de *Pseudomonas aeruginosa* pu21 vis-à-vis du plomb, du cuivre et du cadmium. En ce qui a trait à l'élimination des colorants, les travaux recensés sont surtout focalisés sur la biodégradation de ces composés par des microorganismes tels que des champignons ou des bactéries. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par les organismes vivants comporte à la fois l'adsorption et la dégradation, comme l'ont montré Walker et Weatherley (2000) pour un colorant anthraquinonique, et Mahdavi-Talarposhti *et al.* (2001) pour des colorants cationiques. Toutefois, la bioaccumulation et la biodégradation ne sont pas prises en compte dans cette thèse, l'accent étant mis sur l'aspect passif du phénomène de fixation des polluants par les supports biologiques.

III.1.2 Biosorbants d'origine agro-industrielle

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. 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 (Teles De Vasconcelos et Gonzalez Beca, 1994 ; Vazquez *et al.*, 1994 ; Al-Asheh et

Duvnjak, 1997 ; Al-Asheh *et al.*, 2000) ; la sciure de pin pour l'adsorption de colorants métalliques (Özacar et Sengil, 2005) ; la hyacinthe aquatique pour la fixation des ions métalliques (Abdel-Halim, 2003) ; le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques (Nassar et Magdy, 1997) ; le tronc de fougère (Ho, 2005), de papaye (Saeed *et al.*, 2005). Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leurs capacités et vitesses d'adsorption sont parfois très proches celles des charbons actifs commerciaux.

III.2 Propriétés des biosorbants

III.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 respectivement en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Le tableau 7 recense les principales caractéristiques physiques de dix échantillons de biosorbants natifs. Ces données mettent en lumière le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présentent des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, 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 *et al.* (2007) et Swiatkowski *et al.* (2004), respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre. Les biosorbants présentent des structures microporeuse et mésoporeuse pour le moins négligeables, tandis que les micropores comptent généralement pour plus de 95% de la surface spécifique des charbons actifs commerciaux, comme le rapportent Juang *et al.* (2002). 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.* (2001) 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.

Tableau 7 : Caractéristiques physiques des biosorbants natifs.

Matériau	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _t pore (cm ³ .g ⁻¹)	V _{micropore} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{mésopore} (cm ³ .g ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	Référence
Fibre de jute	1,73	0,00	0,00	0,00	-	Phan <i>et al.</i> (2006)
Fibre de noix coco	1,33	0,00	0,00	0,00	-	Phan <i>et al.</i> (2006)
Ecorce de pin	1,3-7,7	0,006	0,0015	-	559	Gendrault (2004)
Pulpe de betterave	0,2	-	-	-	1262	Reddad (2002)
Son de riz	452	0,39	-	-	300	Singh <i>et al.</i> (2005)
Carapace de crabe	13,35	-	-	-	-	An <i>et al.</i> (2001)
Noyau d'olive	0,187	-	-	-	1,25	Fiol <i>et al.</i> (2006)
Coquille de lentille	0,19	-	-	-	0,049	Aydin <i>et al.</i> (2008)
Enveloppe de blé	0,67	-	-	-	0,036	Aydin <i>et al.</i> (2008)
Enveloppe de riz	0,83	-	-	-	0,038	Aydin <i>et al.</i> (2008)

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, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N₂) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K.

III.2.2 Propriétés chimiques des biosorbants

III.2.2.1 Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le Tableau 8. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différents, soit environ 2 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 *et al.* (2007), 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 8 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Référence
Fibre de jute	44,10	6,73	45,70	0,10	Phan <i>et al.</i> (2006)
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30	Phan <i>et al.</i> (2006)
Pulpe de betterave	43,00	6,00	48,00	1,00	Reddad (2002)
Vigne (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93	Allen <i>et al.</i> (2003)
Bagasse de canne (Cuba)	46,90	5,49	47,40	0,18	Erlich <i>et al.</i> (2005)
Bagasse de canne (Brésil)	47,00	5,98	46,8	0,21	Erlich <i>et al.</i> (2005)
Charbon actif	97,05	-	1,48	-	Kang <i>et al.</i> (2007)
Charbon Actif Commercial	88,17	0,80	3,34	0,63	Pardo-Botello <i>et al.</i> (2004)
Charbon Actif Commercial	94,9	0,3	3,6	0,2	Faria <i>et al.</i> (2004)
Charbon Actif Commercial	93,9	-	6,1	-	Morris et Newcombe (1994)

III.2.2.2 Chimie de surface

Le Tableau 9 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 al.* (2007) et Swiatkowski *et al.* (2004). 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 (Lopez-Ramon *et al.*, 1999). 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 (pH_{PCZ}), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (Lopez-Ramon *et al.*, 1999).

Tableau 9 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g⁻¹).

Matériau	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale	Alcalinité totale	pH
Biosorbant							
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 ¹⁰	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
Charbon actif							
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

La méthode de Boehm (1994), qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique. Parallèlement, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, qui est une méthode qualitative, utilisée par exemple par Shin *et al.* (1997) et Pradhan et Sandle (1999), permet l'identification des groupements fonctionnels de surface. A l'inverse de la méthode de Boehm, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constitutifs des matériaux.

III.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 10, regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de Wartelle et Marshall (2000), menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement

⁸ Aydin *et al.* (2008)

⁹ Aydin *et al.* (2008)

¹⁰ Reddad (2002)

¹¹ Aydin *et al.* (2008)

¹² Charbon Actif en Grains (Kang *et al.*, 2007)

¹³ Charbon Actif en Poudre (Swiatkowski *et al.*, 2004)

biodégradables (Palmisano et Barlaz, 1996 ; Aguilar-Juarez, 2000), 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 (Palmisano et Barlaz, 1996). 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 10 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.

Biosorbant	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Référence
Coque d'arachide	45,3	8,1	32,8	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de noisette	38,6	11,2	28,6	Wartelle et Marshall (2000)
Enveloppe de riz	13,0	7,2	43,0	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de coton	48,7	18,5	22,3	Wartelle et Marshall (2000)
Epi de maïs	38,4	40,7	9,1	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de soja	67,6	13,7	4,9	Wartelle et Marshall (2000)
Coque d'amande	40,5	19,7	27,2	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de noix noire	54,0	14,4	28,5	Wartelle et Marshall (2000)
Pulpe de betterave	22-24	-	2,0	Reddad (2002)
Ecorce de pin	29,2	1,1	54,8	Gendrault (2004)
Fibre de jute	58-62	20-22	12-15	Phan <i>et al.</i> (2006)
Fibre de noix de coco	64	-	22	Phan <i>et al.</i> (2006)
Tronc de Papaye	34,1	-	37,33	Saeed <i>et al.</i> (2005)
Racine de vétiver (Haïti)	21,54	20,09	33,07	Alténor (2008)
Bagasse de canne (Haïti)	50,69	27,01	13,21	Alténor (2008)

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 Soest est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale de ces matériaux. Elaborée par Van Soest (1994), 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. Mis au point pour l'analyse de la valeur nutritionnelle de fourrages destinés à l'alimentation animale, ce protocole peut être mis en œuvre sur composts, déchets ou catégories de déchets (Binner *et al.*, 1997).

III.2.2.3.1 Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. Elle est un polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type C1 (β)-C4. Les molécules de cellulose ne sont pas libres mais associées entre elles par des liaisons hydrogène inter-caténares pour constituer des "microfibrilles" extrêmement résistantes qui protègent la cellule. La cellulose semble ne pas jouer un grand rôle dans les mécanismes d'adsorption (Bailey *et al.*, 1999).

III.2.2.3.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

III.2.2.3.3 Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la Figure 2. Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de quantité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale totale. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants.

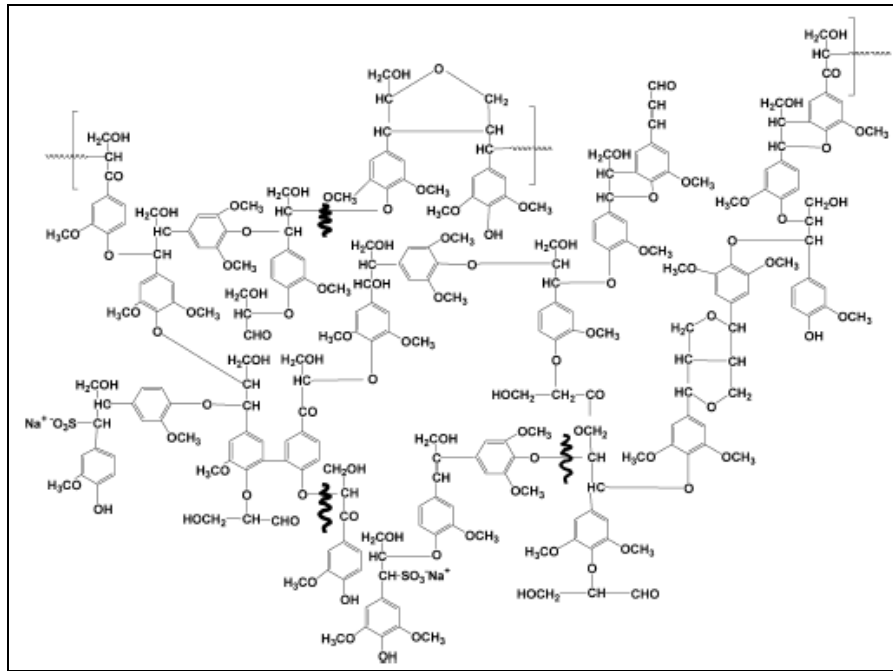


Figure 2 : Structure partielle de la lignine (Mohan et al., 2006).

La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, par Peternele *et al.*(1999) dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0,338 mmol.g⁻¹ respectivement. Pour leur part, Mohan *et al.* (2006) ont obtenu des capacités d'adsorption respective de 1,37 et de 1,22 mmol.g⁻¹ vis-à-vis du cuivre et du cadmium pour une lignine préparée à partir d'un extrait de pulpe d'eucalyptus.

Au-delà de ces composés, il existe d'autres éléments actifs susceptibles de jouer un rôle favorable à l'adsorption des polluants, tels que les tanins, la chitine/chitosane et les pectines.

III.2.2.3.4 Les tanins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau, ces composés produisent après hydrolyse soit de l'acide gallique, soit de l'acide ellagique. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Ils n'ont pas de structure chimique précise, mais comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine (Bailey *et al.*, 1999). En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus

d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds (Bailey *et al.*, 1999). Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un pré-traitement chimique soit nécessaire pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

III.2.2.3.5 La chitine/chitosane

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la Figure 3, est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés (Chiou *et al.*, 2004). Elle est le principal constituant du squelette des arthropodes, (crustacés, insectes, etc.) et se retrouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons.

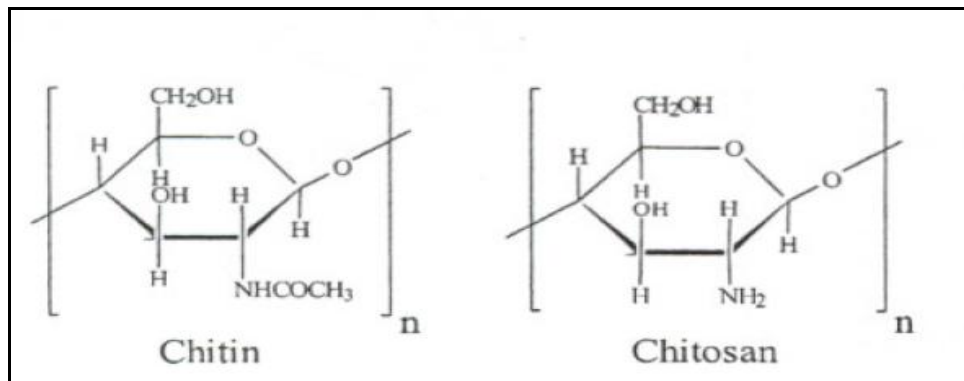


Figure 3 : Structure de la chitine/chitosane (Chiou *et al.*, 2004).

La carapace de crabe dont la capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques a été évaluée par An *et al.* (2001), contient environ 26,65% de chitine. La carapace de crabe a été également utilisée comme adsorbant par Vijayaraghavan *et al.* (2006), qui ont rapporté une capacité maximale d'adsorption de 243,9 mg.g⁻¹ vis-à-vis du cuivre. Cependant le dérivé dé-acétylé de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption (Bailey *et al.*, 1999). Le chitosane est obtenu soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine, ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons (Bailey *et al.*, 1999). Il importe de souligner, à la lumière de la performance du chitosane, que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis des colorants. En effet, comme le montre le Tableau 11, ce matériau peut être utilisé pour l'élimination d'une grande variété de colorants et ses capacités d'adsorption sont souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux (Crini, 2006).

Tableau 11 : Capacité maximale q_m ($mg.g^{-1}$) d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants.

Biosorbant	Colorant	q_m	Référence
Perle de chitosane réticulé	R. blue 2	2498	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Perle de chitosane réticulé	R. red 2	2422	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Perle de chitosane réticulé	D. red 81	2383	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Perle de chitosane réticulé	R. red 189	1936	Chiou et Li (2002)
Perle de chitosane réticulé	R. yellow 86	1911	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Perle de chitosane	R. red 189	1189	Chiou et Li (2002)
Perle de chitosane (crabe)	R. red 222	1106	Wu <i>et al.</i> (2000)
Perle de chitosane (langouste, homard)	R. red 222	1037	Wu <i>et al.</i> (2000)
Chitosane	A. orange 12	973,3	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. orange 10	922,9	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. red 73	728,2	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. red 18	693,2	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. green 25	645,1	Wong <i>et al.</i> (2004)
Paillette de chitosane (langouste, homard)	R. red 222	398	Wu <i>et al.</i> (2000)
Paillette de chitosane (crabe)	R. red 222	293	Wu <i>et al.</i> (2000)

Sa capacité d'adsorption varie avec le degré de cristallisation, d'affinité pour l'eau, du pourcentage de dé-acétylation et du nombre de groupements aminés (Bailey *et al.*, 1999). Cependant le processus de préparation et de transformation chitine-chitosane crée un autre problème environnemental par la production d'une grande quantité de déchets.

III.2.2.3.6 Les pectines

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaînes secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. La lignine est associée aux pectines comme un seul polymère par Phan *et al.* (2006), lors de l'étude l'adsorption du colorant Acid Red 27, du phénol et du cuivre sur des fibres de jute et de noix de coco. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par Reddad (2002), lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur la pulpe de betterave. La teneur de la pulpe en substances pectiques représente 40% de la matière sèche et leur rôle dans les mécanismes d'adsorption a été souligné. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse.

III.2.3 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

III.2.3.1 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) (Matheickal et *al.*, 1998) 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.

III.2.3.2 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 (Reddad, 2002). 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.

III.2.3.3 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 extrinsèques 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.

III.2.4 Modification des biosorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. 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 étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

III.2.4.1 Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques

La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs commerciaux. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface. A titre d'exemple, Phan *et al.* (2006) ont mis en évidence les modifications intervenues au niveau de la structure poreuse et de la chimie de surface de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco, suite à leur transformation en charbons actifs. En particulier, au terme de la carbonisation, la surface spécifique des matériaux bruts a connu un développement spectaculaire, comme l'illustre le Tableau 12.

Tableau 12 : Modification des propriétés physiques de la Fibre de Jute et de la Fibre de noix de coco (Phan *et al.*, 2006).

Echantillon	S_{BET} (m².g⁻¹)	V_{mésopore} (cm³.g⁻¹)	V_{micropore} (cm³.g⁻¹)	V_{mésopore} (cm³.g⁻¹)	D_{micropore} (Å)
FJ brute	1,73	0,00	0,00	0,00	-
FNC brute	1,33	0,00	0,00	0,00	-
FJ carbonisée	657	0,07	0,289	0,00	4,90
FNC carbonisée	534	0,013	0,238	0,00	5,58
FJ (activation physique.)	912	0,269	0,388	1,49	5,63
FNC (activation physique)	1088	0,132	0,473	1,69	5,89
FJ (activation chimique)	959	0,345	0,381	1,64	5,83
FNC (activation chimique)	1303	0,089	0,536	0,74	6,04

FJ : Fibre de jute ; FNC : Fibre de noix de coco

En effet, la surface spécifique est passée de 1,73 à 657 m².g⁻¹ et de 1,33 à 534 m².g⁻¹, soit une augmentation de 379% et de 400% pour la fibre de jute et la fibre de noix de coco,

respectivement. La surface spécifique des matériaux a par ailleurs augmenté de façon considérable, suite à l'activation. Ainsi, l'accroissement de la surface spécifique obtenu pour les deux précurseurs est respectivement 527 et au moins 800 fois plus élevé que celui de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco à l'état brut.

En ce qui a trait à la chimie de surface des fibres brutes, elle a été modifiée de façon significative, particulièrement au terme de l'activation chimique, puisque la concentration totale des groupements fonctionnels basiques est passée de 2,9 et de 3,2 méq.g⁻¹, pour la fibre de jute et la fibre de noix de coco brutes à 6,4 et 5,5 méq.g⁻¹ pour les matériaux issus de l'activation chimique, respectivement, comme l'indique le Tableau 13.

Tableau 13 : Modification de la chimie de surface de la Fibre de Jute et de la Fibre de noix de coco (Phan et al., 2006).

	Fibre brute		Fibre carbonisée		Activation physique		Activation chimique	
	FJ	FNC	FJ	FNC	FJ	FNC	FJ	FNC
GI	0,25	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,80	0,40
GII	0,10	0,40	0,30	0,30	0,30	0,40	0,60	0,90
GIII	0,20	0,40	0,40	0,50	0,40	0,60	2,20	1,80
GIV	2,35	2,20	0,40	1,10	1,30	0,90	2,80	2,40
Total	2,90	3,20	1,10	1,90	2,00	1,90	6,40	5,50
pHpcz	6,80	7,60	9,60	8,20	9,60	8,80	4,60	4,90

FJ : Fibre de jute ; FNC : Fibre de noix de coco ; Groupements fonctionnels acides (méq.g⁻¹) : GI = fonctions carboxyliques fortes ; GII = fonctions lactones et carboxyliques faibles ; GIII = fonctions phénoliques ; GIV = fonctions carbonyles.

Les capacités d'adsorption des matériaux activés vis-à-vis du phénol et du cuivre sont au moins six fois meilleures que celles des matériaux bruts, et sont fortement liées à la création ou au renforcement des fonctions de surface, selon les chercheurs. Globalement, ces résultats confirment d'une part, le meilleur rendement obtenu en utilisant la méthode d'activation chimique et l'obtention d'autre part, d'un produit final de qualité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en termes de capacité d'adsorption.

De nombreux autres travaux ont eu pour objectif d'évaluer l'aptitude d'une grande variété de supports biologiques pour la production de charbon actif. Parmi les plus récents, on peut citer la fibre de noix de coco (Kavitha et Namasivayam, 2007) ; la bagasse de canne à sucre (Juang *et al.*, 2002 ; Mohan et Singh, 2002 ; Syna et Valix, 2003) ; la sciure de cocotier, la fibre de banane et l'épi de maïs (Kadirvelu *et al.*, 2003) ; la coque d'arachide (Malik *et al.*, 2007) ; la coque de noix de pécan (Bansode *et al.*, 2003). Dans de nombreux cas, les charbons actifs issus de l'activation des déchets agroindustriels présentent des capacités d'adsorption supérieures à celles des charbons actifs commerciaux. A titre d'exemple, lors de l'adsorption d'un composé cyanuré ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) sur un charbon actif préparé à partir de la bagasse de canne à sucre, Syna et Valix (2003) ont obtenu une capacité d'adsorption 227% supérieure à celle du charbon actif commercial PICA G 210 AS, qui est de 101 mg Au/g de charbon ; Bansode *et al.* (2003) sont également parvenus à la conclusion que le charbon actif préparé à partir de la coque de noix a une performance supérieure à celle du charbon actif en grains Filtrasorb 200. En effet, au terme de la comparaison des capacités d'adsorption des deux matériaux vis-à-vis du cuivre, du plomb et du zinc, il est apparu que le charbon actif à base de coque de noix adsorbe au moins deux fois plus de cuivre et de plomb, et environ 25 fois plus de zinc que le Filtrasorb 200, dont les capacités de fixation vis-à-vis du cuivre, du plomb et du zinc sont de 6,1, 14,6 et 0,29 mg.g^{-1} . Par conséquent, la transformation de supports biologiques en charbons actifs constitue une opportunité pour produire des matériaux à moindre coût au moyen de ressources locales renouvelables, particulièrement dans les pays en développement. Cependant, quoique le coût de production des charbons actifs à partir de supports biologiques constitue un paramètre important, ces données sont pourtant rarement disponibles dans la littérature. Ainsi, Alténor (2008) est l'un des rares chercheurs à avoir proposé un coût moyen de production de charbons actifs à partir de supports biologiques. En effet, ayant fabriqué des charbons actifs à partir de la bagasse de canne à sucre, de la racine de vétiver et de l'algue marine *Turbinaria turbinata*, il a pu estimer un montant moyen de 0,74 €/kg de charbon (environ un dollar américain), soit un coût environ huit fois moins élevé que celui de certains charbons actifs commerciaux. La plupart des résultats répertoriés montrent que ces nouveaux adsorbants constituent une option économique attractive, puisqu'ils résultent de la valorisation de déchets agricoles et de sous-produits industriels locaux, largement disponibles, et de valeur marchande très faible, voire nulle. Toutefois, Fiol *et al.* (2006), en considérant les différentes filières de valorisation des noyaux d'olive en rapport avec le traitement des eaux, ont argumenté contre le coût de transformation de ce biosorbant en charbon actif, qu'ils estiment être non compétitif. Tout en reconnaissant la bonne qualité des charbons produits, ils

préconisent la valorisation du matériau à l'état natif. Cependant, pour de nombreux autres biosorbants natifs, en raison de la libération de composés organiques lors du contact avec les effluents, beaucoup de chercheurs estiment nécessaire de les stabiliser par le biais de divers traitements chimiques.

III.2.4.2 Modification au moyen de traitements chimiques

Bailey *et al.* (1999) 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 de ses chaînes de biopolymères en polymères tridimensionnels par la création de liaisons transversales intermoléculaires. Kurita *et al.* (1986) ont recouru à la réticulation du 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. En vue de pallier la désagrégation de l'algue marine *Ascophyllum nodosum* au contact de l'eau, Holan *et al.* (1993) ont recouru à la réticulation de ce matériau par contact simultané avec le divinyl sulfone et le formaldéhyde en milieu acide. Comme dans le cas du chitosane, la réticulation a entraîné une amélioration de la tenue mécanique de l'algue, parallèlement à une réduction de sa capacité d'adsorption vis-à-vis du cadmium, qui varie de 215 mg.g⁻¹ pour le matériau brut à 149 mg.g⁻¹ pour le matériau modifié. Pour leur part, Hsien et Rorrer (1995) ont mis en œuvre un traitement de perles de chitosane par contact avec des anhydrides acides, suivi de réticulation, en vue de remédier au faible développement de la structure poreuse du matériau et sa tendance à se solubiliser au contact de solutions acides, respectivement. Ils ont ainsi obtenu une valeur de surface spécifique de 223,6 m².g⁻¹ pour les perles de chitosane issues du traitement combiné, contre 192,4 m².g⁻¹ et 42,6 m².g⁻¹, obtenues respectivement pour les perles non réticulées, mais traitées par contact avec des anhydrides acides, et les perles réticulées mais exemptes de contact avec des anhydrides acides. Relevant d'autres effets du traitement conjugué du chitosane par contact avec les anhydrides acides suivi de réticulation, les chercheurs ont rapporté une réduction de la solubilité de 99 à 0,3%, simultanément à une baisse de la capacité d'adsorption vis-à-vis du cadmium d'environ 20%, due en particulier à la réticulation. Beaucoup de récents travaux relatifs à la modification des biosorbants ont recouru à la réticulation en milieu acide. Parmi ceux-ci, on peut mentionner les travaux de Vázquez *et al.* (2002) ou de Taty-Costodes *et al.* (2003) qui ont respectivement procédé à la réticulation des écorces de pin *Pinus pinaster* et *Pinus sylvestris* par contact avec le

formaldéhyde combiné à l'acide sulfurique. Dans le dernier cas notamment une réduction de 71% du COD a été obtenue.

Par ailleurs, 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 (Hawari et Mulligan, 2006) soit favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface (Reddad *et al.*, 2002). Il convient toutefois de préciser que ces types de modification affectent particulièrement la chimie de surface des matériaux. Matheickal *et al.* (1998) ont modifié de façon substantielle les propriétés d'hydratation de l'algue marine *Durvillaea potatorum*, suite au traitement par contact avec l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ils ont ainsi obtenu une diminution du gonflement et de la capacité de rétention d'eau de 74 et 40%, respectivement. De plus, l'attrition a également chuté de 90%, tandis que la courbe du relargage de carbone organique a permis d'observer une réduction considérable de la matière organique dissoute libérée. D'autres travaux, focalisés sur la modification de la tenue mécanique, la capacité d'adsorption et la sélectivité des biosorbants au moyen de traitements chimiques ont également été recensés : Nagase *et al.* (1997) ont évalué la différence de sélectivité des cellules bactériennes *Tolypothrix tenuis* traités par cinq procédés différents : lyophilisation, dessiccation, sonication, acidification et alcalinisation. Les souches bactériennes ainsi modifiées ont été utilisées pour l'adsorption du cadmium en présence des cations échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} . La plus forte capacité d'adsorption, soit environ 80% du cadmium fixé, été obtenue en présence de Ca^{2+} ou de Mg^{2+} , à l'aide des cellules traitées par contact avec l'hydroxyde de sodium (NaOH). A l'inverse, une faible capacité d'adsorption du cadmium par les cellules traitées au moyen de l'acide sulfurique a été observée. Dans le cas des cellules traitées par sonication, lyophilisation et dessiccation, la quantité de cadmium adsorbée est égale ou inférieure à la capacité de fixation des cellules non traitées. Le Tableau 14 résume l'effet des différents types de traitement appliqués aux cellules bactériennes, par rapport à leur rendement relatif à la fixation du cadmium

Tableau 14 : Effets de différents traitements sur le rendement de biosorption des cellules bactériennes *Tolypothrix tenuis* vis-à-vis du cadmium (Nagase *et al.*, 1997).

Méthode de traitement	Rendement (%)		
	Absence de Ca ²⁺ et Mg ²⁺	4 mM Ca ²⁺	4 mM Mg ²⁺
Cellules non traitées	86 ± 10	32 ± 13	42 ± 17
Cellules traitées par NaOH	97 ± 2	80 ± 12	82 ± 8
Cellules traitées par H ₂ SO ₄	56	7	4
Cellules traitées par sonication	83	28	51
Cellules traitées par lyophilisation	93	25	31
Cellules traitées par dessiccation	75	42	55

Ces résultats témoignent de l'amélioration de la sélectivité des cellules bactériennes *Tolypothrix tenuis* pour l'adsorption du cadmium en solution, en présence de cations inhibiteurs à des concentrations voisines de celles des eaux dures. Selon Nagase *et al.* (1997), l'amélioration de la capacité d'adsorption des cellules bactériennes vis-à-vis du cadmium peut être attribuée en partie, à la désorganisation de la structure cellulaire suite à l'action des substances alcalines qui les rend aptes à mieux fixer les cations Cd²⁺, mais aussi et surtout à la déprotonation des sites actifs (Brierley, 1990). Lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur l'enveloppe de riz modifiée au moyen de l'hydroxyde de sodium, de l'épichlorohydrine et du carbonate de sodium, Kumar et Bandyopadhyay (2006) ont obtenu des rendements de 97%, 80% et 97% respectivement, par comparaison à la performance du matériau natif (75%), tandis que le rendement du même matériau traité par une solution acide n'a atteint que 65%. La meilleure performance des biosorbants ayant subi un traitement alcalin, par rapport à celle des matériaux dont les propriétés ont été modifiées par acidification, a été également observée par de nombreux autres chercheurs, notamment Hawari et Mulligan (2006), lors de l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur la biomasse microbienne, modifiée par contact avec les hydroxydes de potassium et de calcium, d'une part, et de l'acide chlorhydrique. En effet, ces résultats ont révélé que les capacités maximales d'adsorption de la biomasse traitée à l'aide de l'hydroxyde de calcium sont meilleures que celles du matériau natif ou modifié par le biais de l'hydroxyde de potassium ou de l'acide chlorhydrique. La faible capacité d'adsorption du matériau traité par acidification par rapport à celle du matériau natif est attribuable à une forte compétition entre les ions métalliques et les ions H₃O⁺ vis-à-vis des mêmes sites actifs. La forte compétition, existant à des valeurs de pH inférieures ou égales à 2 entre les ions H₃O⁺ et les ions métalliques, a été l'un des principaux arguments évoqués par Kaewsarn et Yu (2001)

en vue d'expliquer la faible capacité de biosorption vis-à-vis du cadmium de *Padina sp.* modifié par contact avec le CaCl₂.

III.2.5 Mécanismes de biosorption

III.2.5.1 Mécanismes de biosorption des cellules bactériennes

Le principal rôle de la paroi cellulaire des bactéries consiste à maintenir l'intégrité de la cellule, dont la structure diffère de celle des autres organismes, en raison de la présence de peptidoglycanes. Selon Vijayaraghavan et Yun (2008), les acides teichoïque et téichuronique du peptidoglycane des cellules bactériennes gram-positif, et les phospholipides, les polysaccharides du peptidoglycane des cellules bactériennes gram-négatif sont les principales substances qui expliquent la charge négative de la paroi cellulaire des bactéries, ainsi que sa capacité à piéger les polluants métalliques et les colorants. Selon les cellules bactériennes, différents groupements fonctionnels ont été décelés sur la paroi cellulaire, incluant notamment les groupements carboxyliques, phosphatés, aminés et les hydroxyles (Doyle *et al.*, 1980 ; van der Wal *et al.*, 1997). En particulier, les groupements amines sont impliqués dans la chélation de cations métalliques, mais aussi l'adsorption d'espèces métalliques ou de colorants au moyen d'interactions électrostatiques ou de liaisons hydrogènes.

III.2.5.2 Mécanismes de biosorption des algues

La paroi cellulaire des algues marines joue un rôle déterminant dans la fixation des protons et des ions métalliques, en raison notamment de sa forte teneur en polysaccharides, constitués de groupements carboxyliques, aminés et protéinés. L'algine, l'un des principaux constituants des algues brunes, se transforme en alginate, suite à la substitution des protons des fonctions carboxyliques par un ion métallique (Ca²⁺, Na⁺). Les alginates donnent ainsi lieu à des réactions d'échange d'ions entre les cations préalablement fixés sur les algues et les métaux lourds en solution aqueuse. La caractérisation d'une espèce d'algue marine, la *Turbinaria turbinata*, par Alténor (2008) a mis en évidence une teneur en lignine de 12,59%, ce qui suggère que les groupements fonctionnels de types phénoliques de la lignine contribuent aux mécanismes d'adsorption de ce biosorbant. Par ailleurs, Lodeiro *et al.* (2005) ont mis l'accent sur le rôle de certains groupements fonctionnels chargés négativement, qui contribuent à la complexation des ions métalliques à la surface des algues.

III.2.5.3 Mécanismes de biosorption des déchets agroindustriels

Des recherches relativement récentes ont mis en évidence le potentiel de nombreux déchets agricoles et sous-produits industriels pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants 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 fonctionnels, tels que les groupements carboxyliques, sulfatés, phosphatés, aminés et les radicaux hydroxyles, ayant la capacité de fixer des ions métalliques, comme le rapportent Al-Asheh et Duvnjak (1997). De nombreux travaux de recherche disponibles dans la littérature tendent à montrer 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.* (2000) 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. Par ailleurs, Phan *et al.* (2006) ont mis l'accent sur le rôle déterminant des groupements fonctionnels acides de surface, lors de l'étude de l'adsorption du colorant AR27 sur la fibre de noix de coco. En effet, malgré sa structure poreuse peu développée, la performance du matériau à l'état brut est supérieure à celle de la fibre de noix de coco carbonisée.

III.2.5.4 Mise en évidence des mécanismes de biosorption

Les méthodes d'analyse de la chimie de surface des matériaux ainsi que celles des mécanismes de biosorption sont nombreuses. Les mécanismes de biosorption sont généralement élucidés au moyen de plusieurs méthodes analytiques, incluant également l'analyse spectrométrique infrarouge à transformée de Fourier, qui repose sur la comparaison des spectres émis par un échantillon de matériau avant et après la fixation des polluants. A titre d'exemple, cette méthode a été utilisée par Vannela et Verma (2006) lors de l'étude des mécanismes de fixation du cuivre sur l'espèce bactérienne *Spirulina platensis*. Cette technique permet ainsi d'identifier la nature des sites actifs d'un matériau et leur implication dans la biosorption des polluants. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX pour *energy dispersive X-ray spectrometry*) est une autre technique analytique qui peut être utilisée pour

effectuer l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique de matériaux. Tunali *et al.* (2006) ont analysé par EDX les cellules bactériennes *Bacillus sp.* chargées en plomb et en cuivre et ont pu ainsi confirmer la fixation de ces polluants par échange d'ions. Pour leur part, Lu *et al.* (2006) ont observé les dommages dus à l'adsorption des métaux lourds sur la surface de *Enterobacter sp.*, grâce à l'imagerie microscopique électronique à balayage (MEB).

III.2.6 Modélisation de l'adsorption

III.2.6.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Puisque l'adsorption correspond à un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, l'établissement du bilan matière de l'adsorbant permet de rendre compte de la répartition de la masse de polluant entre les deux phases en fonction du temps (t). Le paramètre q_t (équation 2) désigne la capacité d'adsorption à l'instant (t) s'écrit :

$$q_t = \frac{V}{m} (C_0 - C_t) \quad (2)$$

où : q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg de /g d'adsorbant),

C_0 : concentration initiale en solution (mg.L⁻¹),

C_t : concentration en solution à l'instant t (mg.L⁻¹),

V : volume de solution (L),

m : masse d'adsorbant (g).

Outre la fixation proprement dite, l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse peut comporter différentes étapes pouvant inclure, entre autres, les phénomènes de diffusion. 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 et le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris (1963). La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation, en particulier par le calcul de la vitesse d'adsorption, des coefficients de transfert de masse externe et de diffusion intraparticulaire.

Le modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique (équation 3) de pseudo premier ordre, l'équation de Lagergren s'écrit :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

où

q_e (mg de polluant/g de sorbant) représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes), en calculant k_1 (t^{-1}), qui représente la constante cinétique d'ordre 1.

Le modèle de pseudo second ordre

Le modèle de Ho et McKay (1999), un modèle cinétique de pseudo second ordre, est défini par la relation :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + (q_e k_2 t)} \quad (4)$$

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption). La constante cinétique d'ordre 2 est désignée par k_2 (g de sorbant/mg de soluté/t)

Le modèle de Weber et Morris

Weber et Morris ont déterminé expérimentalement que, lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire et tant que la capacité d'adsorption reste inférieure à 20 % de la capacité maximale, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps. Le modèle est défini par l'équation :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (5)$$

où

C et k_{int} représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite ($mg \cdot g^{-1} \cdot t^{-1/2}$), qui n'est autre que la constante de diffusion intraparticulaire du soluté. La droite passe par l'origine lorsque le transfert des solutés est régi par la diffusion intraparticulaire.

III.2.6.2 Modélisation des équilibres d'adsorption

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation :

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (6)$$

où :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

III.2.6.2.1 Modélisation de l'adsorption monocomposé

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi-empiriques, et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Au nombre des modèles rapportés dans la littérature, figurent les équations de Freundlich, de Langmuir et celles qui sont de type Langmuir-Freundlich.

Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi-empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption, et s'écrit :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

où :

K_F : paramètre relatif à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$),

$1/n$: paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption (sans unité).

Ces paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple adsorbant-adsorbat, déterminées expérimentalement à une température donnée. Ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption. Il est limité aux milieux dilués et prend en compte les interactions adsorbat-adsorbat. Dans cette équation, la constante K_F peut être définie comme étant un coefficient d'adsorption qui représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre, alors que $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Si $1/n = 1$, la partition entre les deux phases

est indépendante de la concentration et si $1/n < 1$ (le plus courant), l'isotherme correspond à un type-L (isotherme de Langmuir), tandis que si $1/n > 1$, cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le modèle Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées. A partir de l'équation d'Adams-Bohart-Thomas qui décrit l'équilibre thermodynamique pour le recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, la condition d'équilibre $dq/dt = 0$, permet d'obtenir :

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (8)$$

où : q_m : capacité maximale d'adsorption monocouche ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

b : constante d'équilibre adsorption/désorption ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

Le coefficient b dépend de la nature du couple adsorbant-adsorbat. Il est fonction de l'énergie d'interaction entre les molécules de soluté et la phase solide, et de la température.

Les modèles de type Langmuir-Freundlich

Chern et Wu (2001) rapportent que les isothermes d'adsorption monocomposée peuvent être classées en deux grands groupes :

1. les isothermes ayant deux paramètres caractéristiques, tels que les modèles de Freundlich et de Langmuir,
2. les modèles de type Langmuir-Freundlich qui, comme leur nom l'indique, résultent de la combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Ces derniers présentent trois paramètres caractéristiques du phénomène d'adsorption, qui tiennent compte de la capacité maximale d'adsorption, de la constante caractéristique de l'équilibre d'adsorption et d'un paramètre de dissociation.

Selon Chern et Wu (2001), les modèles à trois paramètres permettent en général une meilleure description du processus d'adsorption. La forme générale des isothermes de type Langmuir-Freundlich s'écrit :

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}} \quad (10)$$

Les modèles mathématiques listés au Tableau 15 constituent des exemples d'isothermes de type Langmuir-Freundlich. Pour certaines valeurs comprises entre 0 et 1, attribuées aux paramètres caractéristiques, les modèles de type Langmuir-Freundlich peuvent être réduits soit au modèle de Langmuir, soit au modèle de Freundlich. A titre d'exemple, si $m = 1$, les équations de Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Toth et Sips sont réduites au modèle de Langmuir ; si $s = 0$, le modèle UNILAN est réduit au modèle de Langmuir ; pour des concentrations élevées en phase liquide, les équations de Fritz-Schluender et Radke-Prausnitz sont réduites au modèle de Freundlich ; enfin, si $\beta = 1$, l'équation de Redlich-Peterson est réduite au modèle de Langmuir. Certains modèles de type Langmuir-Freundlich ont été proposés et appliqués notamment pour rendre compte de l'adsorption compétitive.

Tableau 15 : Modèles d'adsorption monocomposé de type Langmuir-Freundlich

Modèle	Equation	Paramètres	Référence
Fritz-Schluender	$q_e = \frac{KNC_e}{1 + NC_e^m}$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{KNC_e}{1 + KC_e^m}$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
Toth	$q_e = \frac{NC_e}{1/K + C_e^{1/m}}$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
UNILAN	$q_e = \frac{N}{2s} \ln \left(\frac{1 + KC_e^s}{1 + KC_e^{-s}} \right)$	K, N, s	Chern et Wu (2001)
Sips	$q_e = \frac{N KC_e^m}{1 + KC_e^m}$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	K_R, a_R, β	Pagnanelli <i>et al.</i> (2001)

III.2.6.2.2 Modélisation de l'adsorption compétitive

Compte tenu que les effluents réels contiennent souvent plusieurs substances en solution, des modèles mathématiques ont été développés en vue d'apprécier l'effet de la présence d'un composé sur l'adsorption d'un autre et aussi pour favoriser la compréhension et la description du comportement de différents mélanges de polluants. Parmi les modèles d'adsorption compétitive les plus utilisés, figurent l'équation de Langmuir pour l'adsorption compétitive, appelée « modèle de Langmuir étendu », le modèle de Jain et Snoeyink.

Le modèle de Langmuir étendu

Le modèle de Langmuir étendu (LE) est très utilisé pour décrire l'adsorption compétitive. Les hypothèses du modèle sont les mêmes qu'en système monocomposé. Il s'applique ainsi aux mélanges dont chacun des composés suit le modèle de Langmuir lorsqu'il est seul en solution. La capacité d'adsorption du composé i dans un mélange de N solutés s'écrit :

$$q_{ei} = \frac{b_i \cdot q_{mi} \cdot C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot C_{ej}} \quad (11)$$

où : b_i et q_{mi} sont les constantes de Langmuir calculées en système monocomposé pour le composé i .

Le modèle de Jain et Snoeyink

Le modèle de Langmuir étendu n'est applicable que lorsque les composés mis en compétition ont des capacités d'adsorption voisines en système monocomposé. Pour le cas contraire, Jain et Snoeyink ont proposé un modèle basé sur l'équation de Langmuir, qui suppose que, pour le composé le plus adsorbable, une partie de l'adsorption se fait sans compétition. Pour un système binaire, les capacités d'adsorption à l'équilibre sont exprimées comme suit :

$$q_{e1} = \frac{q_{m1} - q_{m2}}{1 + b_1 C_{e1}} \cdot \frac{b_1 C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} + \frac{q_{m2} b_1 C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (12)$$

$$q_{e2} = \frac{q_{m2}b_2C_{e2}}{1+b_1C_{e1}+b_2C_{e2}} \quad (13)$$

Les raisons pour lesquelles une partie de l'adsorption se fait sans compétition peuvent être d'ordre stérique, si l'un des deux adsorbifs ne peut pénétrer dans l'ensemble du réseau poreux, ou d'ordre chimique (relativement au soluté et/ou à l'adsorbant).

III.2.7 Performance des biosorbants pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds et en colorants

Afin d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de biosorbants comme substituts ou compléments aux charbons actifs commerciaux, il est nécessaire de comparer l'efficacité des deux types de matériau par rapport à leur rendement relatif au traitement des eaux. En effet, de nombreux matériaux d'origine biologique et des charbons actifs commerciaux ont été l'objet d'études en vue d'évaluer leur capacité à épurer des effluents aqueux chargés en ions métalliques et en colorants. Les Tableaux 16, 17 et 18 présentent un résumé de données disponibles dans la littérature concernant la performance des trois catégories de biosorbants prises en compte dans cette synthèse bibliographique vis-à-vis des polluants métalliques : les cellules bactériennes, les algues et les déchets agroindustriels. La confrontation des données présentées dans les tableaux susmentionnés à celles recueillies pour des charbons actifs commerciaux, testés dans des conditions opératoires similaires, permet de faire ressortir l'intérêt des biosorbants pour le traitement des eaux. Les principaux paramètres de comparaison retenus sont q_m et t_{eq} , qui désignent respectivement la capacité maximale d'adsorption prédite au moyen du modèle de Langmuir et le temps d'équilibre, qui prend en compte la vitesse de fixation. Parallèlement, d'autres paramètres permettant de cerner le contexte général de réalisation des essais (pH, température, la dose de matériau et C_0 : la concentration initiale du soluté) ont été également mentionnés. Les données recensées concernent principalement l'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , et divers colorants. Globalement, ces données montrent que les capacités et vitesses d'adsorption des polluants métalliques et des colorants sur les divers supports considérés sont très variables. Il ressort de la comparaison des données que, du point de vue des capacités d'adsorption, les biosorbants font globalement preuve d'une efficacité comparable, voire supérieure dans certains cas à celle des charbons actifs commerciaux (*cf.* Tableaux 3 et 4). En effet, plusieurs études, notamment des synthèses bibliographiques, qui comparent la performance des charbons actifs commerciaux et des biosorbants, ont abouti à un constat similaire. En particulier les travaux élaborés par Vijayaraghavan et Yun (2008), ou

Kurniawan *et al.* (2006) et Crini (2006) qui relatent ou comparent la performance de biosorbants et de charbons actifs commerciaux en rapport avec le traitement d'effluents chargés en polluants métalliques et/ou en colorants. En effet, au terme de l'analyse de plus d'une centaine de publications parues entre 1984 et 2005, Kurniawan *et al.* (2006) ont mis en évidence le potentiel remarquable de divers biosorbants pour l'adsorption des polluants métalliques. Sur la base de ces résultats, ces chercheurs ont conclu que les biosorbants peuvent constituer une alternative viable aux charbons actifs commerciaux.

En ce qui a trait à l'adsorption des colorants, les Tableaux 19 et 20 présentent un résumé des données recueillies sur la performance des cellules bactériennes et des déchets agroindustriels concernant l'élimination des colorants. Il ressort de la comparaison des capacités d'adsorption que les biosorbants peuvent être substitués ou combinés aux charbons actifs dans le cadre du traitement des effluents colorés. Crini (2006) est parvenu à un constat similaire, après avoir passé en revue plus de 200 publications.

Par ailleurs, comme il a été démontré, à la § III.3.4.2, la modification chimique des biosorbants tend à améliorer leur performance. Ainsi, les plus fortes capacités d'adsorption des biosorbants ont été obtenues au moyen de matériaux chimiquement modifiés. Cependant, il convient de souligner que certaines des capacités d'adsorption des cellules bactériennes vis-à-vis du cadmium (250 et 278 mg.g⁻¹) ont été obtenues avec des matériaux utilisés à l'état natif. A l'inverse, les biosorbants chimiquement modifiés *Pseudomonas aeruginosa* PU21 et la bagasse de canne à sucre présentent de faibles capacités d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,7 mg.g⁻¹) et du nickel (0,001 mg.g⁻¹), respectivement. En particulier, la faible capacité d'adsorption de la bagasse de canne à sucre vis-à-vis du nickel peut être attribuée au fait que ce matériau a été en grande partie dépourvu de son contenu en lignine, suite à son traitement au moyen de l'hydroxyde de sodium (0,1 N pendant une nuit) (Rao *et al.*, 2002). Tandis qu'Orlando *et al.* (2002) et (Wartelle et Marshall, 2000) ont obtenu des capacités d'adsorption de 76 et 80,7 mg.g⁻¹, lors de l'étude de l'adsorption du cuivre sur la bagasse de canne à sucre modifiée au moyen d'un rayonnement micro-onde, et par contact successif avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide citrique, respectivement. Il est à noter également que le traitement de la bagasse à l'aide de l'hydroxyde de sodium (0,1 N pendant 1 heure) a permis l'obtention d'une capacité d'adsorption moins élevée (10,8 mg.g⁻¹) vis-à-vis du cuivre (Wartelle et Marshall, 2000).

Tableau 16 : Adsorption des métaux lourds sur les cellules bactériennes.

Ion	Organisme	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	Temp (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Référence	Type de traitement
Cu ²⁺	<i>Bacillus subtilis</i> IAM 1026	5,0	-	0,5	25	60	20,8	Nakajima <i>et al.</i> (2001)	
Cu ²⁺	<i>Streptomyces coelicolor</i>	5,0	-	1,0	25	480	66,7	Öztürk <i>et al.</i> (2004)	
Cu ²⁺	<i>Enterobacter</i> sp. J1	5,0	-	-	25	1440	32,5	Lu <i>et al.</i> (2006)	
Cu ²⁺	<i>Micrococcus luteus</i> IAM 1056	5,0	-	0,5	25	60	33,5	Nakajima <i>et al.</i> (2001)	
Cu ²⁺	<i>Pseudomonas putida</i> CZ1	4,5	-	1,0	30	1440	15,8	Chen <i>et al.</i> (2005)	
Cu ²⁺	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> *	6,0	-	0,2	37	120	198,5	Ruiz-Manriquez <i>et al.</i> (1997)	Chimiquement modifié
Cd ²⁺	<i>Aeromonas caviae</i>	7,0	-	1,0	20	120	155,3	Loukidou <i>et al.</i> (2004)	
Cd ²⁺	<i>Bacillus circulans</i>	7,0	-	0,5	30	120	26,5	Yilmaz et Ensari (2005)	
Cd ²⁺	<i>Pseudomonas</i> sp.	7,0	-	1,0	-	90	278,0	Ziagova <i>et al.</i> (2007)	
Cd ²⁺	<i>Staphylococcus xylosus</i>	6,0	-	1,0	-	90	250,0	Ziagova <i>et al.</i> (2007)	
Cd ²⁺	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU21	6,0	0-500	1-2	-	60	58,0	Chang <i>et al.</i> (1997)	
Pb²⁺	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU21	5,5	0-500	1-2	-	60	110	Chang <i>et al.</i> (1997)	
Pb ²⁺	<i>Pseudomonas putida</i>	5,5	-	1,0	25	1440	270,4	Uslu et Tanyol (2006)	
Pb²⁺	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU21*	5,0	-	200	50	-	0,70	Lin et Lai (2006)	Immobilisation
Pb ²⁺	<i>Enterobacter</i> sp. J1	5,0	-	-	25	1440	50,9	Lu <i>et al.</i> (2006)	
Pb ²⁺	<i>Streptomyces rimosus</i> *	-	-	3,0	-	180	135,0	Selatnia <i>et al.</i> (2004)	Immobilisation
Ni ²⁺	<i>Bacillus thuringiensis</i>	6,0	25-250	1,0	35	15	34,3	Öztürk (2007)	
Ni ²⁺	<i>Streptomyces rimosus</i> *	6,5	-	3,0	-	120	32,6	Selatnia <i>et al.</i> (2004)	Chimiquement modifié
Ni ²⁺	<i>Artrobacter</i> sp.	5-6	10-400	1,4	30	-	13,0	Vegliò <i>et al.</i> (1997)	
Zn ²⁺	<i>Streptomyces rimosus</i>	7,5	-	3,0	20	-	30,0	Mameri <i>et al.</i> (1999)	
Zn ²⁺	<i>Streptomyces rimosus</i> *	7,5	-	3,0	20	-	80,0	Mameri <i>et al.</i> (1999)	Chimiquement modifié
Zn ²⁺	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> *	6,0	-	0,2	25	120	82,6	Celaya <i>et al.</i> (2000)	Chimiquement modifié
Zn ²⁺	<i>Pseudomonas putida</i> CZ1	5,0	-	1,0	30	1440	17,7	Chen <i>et al.</i> (2005)	
Zn ²⁺	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> *	6,0	-	300	40	120	172,4	Liu <i>et al.</i> (2004)	Chimiquement modifié

* : Matériau chimiquement modifié

Tableau 17 : Adsorption des métaux lourds sur les algues.

Ion	Organisme	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	Temp (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Référence	Type de traitement
Cu ²⁺	<i>Durvillaea potatorum</i> *	5,0	22,5-394	2	21	-	83,2	Yu <i>et al.</i> (1998)	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cu ²⁺	<i>Lessonia nigresense</i> *	5,0	22,5-394	2	21	-	80,0	Yu <i>et al.</i> (1998)	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cu ²⁺	<i>Lessonia flavicans</i> *	5,0	22,5-394	2	21	-	79,4	Yu <i>et al.</i> (1998)	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cu ²⁺	<i>Ulva fasciata</i> sp.	5,0	20-100	3	31±1	20	26,88	Kumar <i>et al.</i> (2006)	
Cd ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i> *	5,5	59,6-472	2	25	366	107,0	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Cd ²⁺	<i>Durvillaea potatorum</i> *	5,0	45-506	2	21±1	100	123,7	Matheickal <i>et al.</i> (1998)	Modifié à l'aide de (CaCl ₂ 0,2M)
Cd ²⁺	<i>Durvillaea potatorum</i> *	5,0	22-394	2	21	-	132,7	Yu <i>et al.</i> (1998)	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cd ²⁺	<i>Padina</i> sp.*	5,0	56-506	2	25±2	50	59,6	Kaewsarn et Yu (2001)	Modifié à l'aide de (CaCl ₂ 0,2M)
Cd ²⁺	<i>Sargassum baccularia</i>	5,0	51-400	4	25	35	83,2	Hashim et Chu (2004)	
Cd ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i> *	5,5	59,6-472	2	25	252	122,9	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Pb ²⁺	<i>Chlorella vulgaris</i>	5,0	5-250	2	25	90	169,0	El-Naas <i>et al.</i> (2007)	
Pb ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i>	5,5	110-870	2	25	366	218,4	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Pb ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i> *	5,5	110-870	2	25	252	285,1	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Pb ²⁺	<i>Durvillaea potatorum</i> *	5,0	22,5-394	2	21	-	321,2	Yu <i>et al.</i> (1998)	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Pb ²⁺	<i>Cystoseira baccata</i>	4,0	10-2000	1	15-45	60	186,0	Lodeiro <i>et al.</i> (2006)	
Pb ²⁺	<i>Ascophyllum nodosum</i> *	5,0	23-394	2	21	-	263,2	Yu <i>et al.</i> (1998)	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Ni ²⁺	<i>Scenedesmus quadricauda</i> *	5-6	100	-	5-40	90	30,4	Bayramoglu et Arica (2009)	Immobilisation (Ca-alginate)
Ni ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i>	5,5	31-247	2	25	366	60,2	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Ni ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i> *	5,5	31-247	2	25	252	73,8	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Ni ²⁺	<i>Sargassum fluitans</i> *	5,0	200	2	-	180	117	Leusch <i>et al.</i> (1995)	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Ni ²⁺	<i>Ascophyllum nodosum</i> *	5,0	200	2	-	180	115	Leusch <i>et al.</i> (1995)	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Zn ²⁺	<i>Ulva fasciata</i> sp.	5,0	20-100	3	31±1	20	13,5	Kumar <i>et al.</i> (2006)	
Zn ²⁺	<i>Sargassum fluitans</i> *	5,0	200	2	-	180	115	Leusch <i>et al.</i> (1995)	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Zn ²⁺	<i>Ascophyllum nodosum</i> *	5,0	200	2	-	180	115	Leusch <i>et al.</i> (1995)	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Zn ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i> *	5,5	35-275	2	25	366	64,8	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Zn ²⁺	<i>Azolla filiculoides</i> *	5,5	35-275	2	25	252	70,3	Rakhshae <i>et al.</i> (2006)	NaOH + (CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)

Tableau 18 : Adsorption des métaux lourds sur les déchets agricoles/industriels.

Ion	Matériau	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	Temp (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Référence	Type de traitement
Cu ²⁺	Pulpe de betterave	5,5	12,7-158,75	2,50	21±0,5	20	20,95	Reddad <i>et al.</i> (2002)	
Cu ²⁺	Pulpe de betterave*	5,5	12,7-158,75	2,50	21±0,5	30	36,20	Reddad <i>et al.</i> (2002)	Saponifiée
Cu²⁺	B. de canne à sucre*	5,0	-	-	-	-	76,0	Orlando <i>et al.</i> (2002)	Modifié par microonde
Cu ²⁺	Carapace de crabe*	6,0	500-2000	5,00	-	120	243,9	Vijayaraghavan <i>et al.</i> (2006)	HCl 0,1M
Cu²⁺	B. de canne à sucre*	4,8	1270	10	-	-	80,7	Wartelle et Marshall (2000)	NaOH + acide citrique
Cu ²⁺	Coque de soja	4,8	1270	10	25-60	38	20,4	Marshall <i>et al.</i> (1999)	
Cu ²⁺	Coque de soja*	4,8	1270	10	25-60	15	154,9	Marshall <i>et al.</i> (1999)	NaOH + acide citrique
Cu²⁺	B. de canne à sucre*	4,8	1270	10	-	-	10,8	Wartelle et Marshall (2000)	NaOH + acide citrique
Cd ²⁺	Son de riz	8,6	100-150	20,0	20	90	9,72	Singh <i>et al.</i> (2005)	
Cd ²⁺	Enveloppe de riz	9,0	50	2-10	28±2	600	8,58	Kumar et Bandyopadhyay (2006)	
Cd ²⁺	Enveloppe de riz*	9,0	50	2-10	28±2	60	20,24	Kumar et Bandyopadhyay (2006)	NaOH 0,5M
Cd ²⁺	Coquille de cacao	2,0	28,1	5,00	-	-	4,94	Meunier <i>et al.</i> (2003)	
Cd ²⁺	Sciure de pin*	5,5	1-100	1-20	20±0,5	20	19,1	Taty-Costodes <i>et al.</i> (2003)	Formaldéhyde + acide
Pb ²⁺	Noyau d'olive	5,0	62-31080	13,33	20±2	60	9,26	Fiol <i>et al.</i> (2006)	
Pb ²⁺	Pulpe de betterave	6,0	-	2,50	20±0,5	45	57,0	Gérente <i>et al.</i> (2000)	
Pb ²⁺	Cône de pin*	7,0	0,1-150	3	25-40	105	32,00	Argun <i>et al.</i> (2008)	Oxydation (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)
Pb ²⁺	Sciure de pin*	5,5	1-100	1-20	20±0,5	20	22,22	Taty-Costodes <i>et al.</i> (2003)	Formaldéhyde + acide
Ni ²⁺	Pulpe de betterave	5,5	12,7-158,75	2,50	21±0,5	15	20,95	Reddad <i>et al.</i> (2002)	
Ni ²⁺	Pulpe de betterave*	5,5	12,7-158,75	2,50	21±0,5	30	36,20	Reddad <i>et al.</i> (2002)	Modifié à l'aide de NaOH
Ni²⁺	B. de canne à sucre*	8,0	5-1000	10,00	30±0,5	90	0,001	Roa <i>et al.</i> (2002)	Modifié à l'aide de NaOH
Ni ²⁺	Enveloppe d'amande	5,0	250	5,00	-	-	37,17	Hasar (2003)	
Zn ²⁺	Tronc de Papaye	5,0	5-500	10,0	-	60	13,45	Saeed <i>et al.</i> (2005)	
Zn ²⁺	Coque d'arachide	-	33	10	-	-	9,00	Brown <i>et al.</i> (2000)	
Zn ²⁺	Résidu de carotte	2-5	20-500	10	25	70	29,61	Nasernejad <i>et al.</i> (2005)	

Tableau 19 : Adsorption des colorants sur les cellules bactériennes.

Colorant	Organisme	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	Temp (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Référence	Type de traitement
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i> *	1,0	500-2000	2,5	35	720	419,0	Vijayaraghavan et Yun (2007b)	Contact (HNO ₃ 0,1M)
R. Red 4	<i>C. glutamicum</i>	1,0	-	10	20±2	1440	104,6	Won <i>et al.</i> (2005)	
R. Orange 16	<i>C. glutamicum</i>	1,0	-	10	20±2	1440	186,6	Won <i>et al.</i> (2004)	
R. Yellow 2	<i>C. glutamicum</i>	1,0	-	10	25±2	1440	178,5	Won et Yun (2008)	
M. Blue	<i>Streptomyces rimosus</i>	-	-	4,5	20	-	34,3	Nacéra et Aicha (2006)	
R. Blue 5	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	124,8	Hu (1996)	
R. Yellow 2	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	124,8	Hu (1996)	
R. Blue 5	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	89,4	Hu (1996)	
R. Yellow 2	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	52,4	Hu (1996)	
R. Yellow 2	<i>Pseudomonas luteola</i>	3	200	-	28	60	102,6	Hu (1996)	
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500	2,5	25	180	352	Vijayaraghavan et Yun (2007a)	
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i> *	1	500	50	25	540	282	Vijayaraghavan et Yun (2007a)	Immobilisé (alginate)
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i> *	1	500	25	25	300	291	Vijayaraghavan et Yun (2007a)	Immobilisé (alginate)
R. Red 22	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	116,5	Hu (1996)	
R. Violet 2	<i>Aeromonas sp.</i>	3	200	-	28	60	114,5	Hu (1996)	
R. Red 22	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	76,6	Hu (1996)	
R. Red 2	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	65,5	Hu (1996)	
R. Blue 5	<i>Pseudomonas luteola</i>	3	200	-	28	60	102,5	Hu (1996)	
B. Red 29	Boue activée	-	500	-	20	360	113,2	Chu et Chen (2002)	
B. Yellow 24	Boue activée	-	500	-	20	360	105,6	Chu et Chen (2002)	
B. Blue 54	Boue activée	-	500	-	20	360	86,6	Chu et Chen (2002)	
B. Red 18	Boue activée	-	500	-	20	360	133,9	Chu et Chen (2002)	
B. Violet 3	Boue activée	-	500	-	20	360	113,6	Chu et Chen (2002)	
B. Blue 4	Boue activée	-	500	-	20	360	157,5	Chu et Chen (2002)	

Tableau 20 : Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels.

Colorant	Matériau	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	Temp (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Référence	Type de traitement
A. Blue 25	Coquille de noisette	-	50-500	-	-	60-180	60,2	Ferrero (2007)	
A. Blue 25	Bagasse brute	-	10-1000	-	-	7200	17,5	Chen et al. (2001)	
A. Orange 52	Peau de banane	-	10-120	-	-	1440	21	Annadurai et al. (2002)	
A. Orange 52	Peau d'orange	-	10-120	-	-	1440	20,5	Annadurai et al. (2002)	
A. Red 114	Moelle de bagasse	-	10-1000	-	-	7200	20	Chen et al. (2001)	
A. Red 114	Moelle de bagasse	-	200	-	-	7200	22,3	McKay et al. (1997)	
B. Blue 3	Régime de datte	-	50-600	-	-	10080	92	Nassar et Magdy (1997)	
B. Blue 69	Sciure de bois	-	-	-	-	480	71,9	Ho et McKay (1998)	
B. Blue 9	Sciure de Neem	7,2	12	-	-	30	3,62	Khattari et Singh (2000)	
B. Red 13	Tronc de fougère	5,00	-	-	-	1440	408	Ho et al. (2005)	
B. Red 2	Enveloppe de riz	-	10-1000	-	-	360	838	McKay et al. (1999)	
B. Red 22	Vigne sauvage (Kudzu)	-	50-1000	-	-	1260	210	Allen et al. (2003)	
B. Yellow 21	Régime de datte	-	50-600	-	-	420	327	Nassar et Magdy (1997)	
B. Yellow 21	Vigne sauvage (Kudzu)	-	50-1000	-	-	1260	160	Allen et al. (2003)	
D. Red 80	Peau d'orange	2	-	-	-	15	10,72	Arami et al. (2005)	
D. Red 80	Coquille d'amande	6	50-150	-	-	-	22,42	Doulati Ardejani et al. (2008)	
D. Red 80	Coque de soja	2	50-150	-	-	1440	178,57	Arami et al. (2006)	
B. Blue 9	Enveloppe de riz	-	-	-	-	-	312,0	McKay et al. (1999)	
Remazol BB	Ecorce d'eucalyptus	-	-	-	-	-	90,0	Morais et al. (1999)	
B. Green 4	Sciure de bois*	-	-	-	-	-	74,5	Garg et al. (2003)	H ₂ SO ₄ + séchage à 150° C
A. Blue 25	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	14,4	Ho et McKay (2003)	
B. Red 22	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	75,0	Chen et al. (2001)	
B. Blue 69	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	168,0	Ho et McKay (2003)	
B. Blue 69	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	152,0	Chen et al. (2001)	

En ce qui a trait à la vitesse de fixation des polluants métalliques sur les deux types de matériau, le bilan paraît un peu mitigé, en ce sens que des temps d'équilibre à la fois très courts et très longs ont été répertoriés dans les deux cas. Toutefois, les charbons actifs commerciaux semblent faire preuve d'une efficacité supérieure en moyenne à celle des biosorbants. A titre d'exemple, les résultats de l'étude de la vitesse d'adsorption du zinc sur un charbon actif en grain indiquent que l'équilibre est atteint entre 60 et 120 minutes (Lu et Chiu, 2006), ou après 240 minutes pour la fixation du cuivre et du cadmium (Kang *et al.*, 2007). Par comparaison, les temps d'équilibre rapportés varient de 60 à 1440 minutes dans le cas des cellules bactériennes, de 20 à 366 minutes pour les algues ; en revanche, des temps d'équilibre assez courts ont été recueillis pour les sous-produits agroindustriels, soit entre 15 à 120 minutes.

III.3 Conclusion

L'objectif de cette synthèse bibliographique était de présenter les techniques conventionnelles généralement utilisées pour le traitement des eaux dans les pays développés, d'analyser la capacité des PED à s'en approprier de façon durable, et d'explorer la possibilité pour ces pays de recourir à des méthodes alternatives. Il ressort de cette synthèse que de nombreux supports biologiques, en particulier les algues et divers sous-produits d'origine agricole ou agroindustrielle, présentent de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques et des colorants en solution aqueuse. L'aptitude de ces matériaux, aussi bien à l'état natif que modifié, à fixer ces polluants a en effet été confirmée par de nombreux chercheurs (cf. Tableaux 3, 4, 11, 16, 17, 18, 19 et 20), ayant rapporté des capacités et vitesses d'adsorption souvent égales ou supérieures à celles des charbons actifs commerciaux. Il est donc envisageable que de nombreux PED, en particulier ceux dont l'agriculture représente une part importante du PIB, projettent de mettre à profit ces matériaux adsorbants pour la mise en place de procédés alternatifs aux procédés conventionnels, généralement trop coûteux. Cette démarche permettrait de réduire la dépendance des PED par rapport aux matériaux et réactifs importés des pays industrialisés, tout en minimisant les coûts liés au fonctionnement des installations de traitement des eaux.

Ainsi, la bagasse de canne à sucre et la racine de vétiver, deux sous-produits agroindustriels provenant d'Haïti (d'une usine de transformation de la canne à sucre et d'une installation de production d'huiles essentielles) paraissent particulièrement attractifs : les deux sous-produits ont une valeur marchande faible, voire nulle et peuvent fixer les polluants métalliques et les colorants. La bagasse et le vétiver ont été utilisés pour la production de charbons actifs mais, à l'inverse de la racine de vétiver, la bagasse a fait l'objet de plusieurs études où les propriétés du matériau ont été chimiquement modifiées avant son utilisation pour l'adsorption.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse visent à étudier le potentiel d'utilisation de la bagasse de canne à sucre et de la racine de vétiver pour le traitement d'effluents contenant des polluants métalliques et des colorants, essentiellement par la modification des propriétés physicochimiques des deux matériaux après incubation biologique anaérobie. Il convient de préciser que, selon toutes les données disponibles concernant la modification des supports biologiques, aucun travail de recherche avant cette thèse n'a eu pour objectif de modifier un matériau par incubation biologique anaérobie pour améliorer ses propriétés d'adsorption.

L'approche méthodologique adoptée consiste à déterminer et comparer les caractéristiques physicochimiques des matériaux avant et après incubation.

Ensuite, le potentiel d'utilisation des matériaux natifs et incubés a été évalué par l'étude des cinétiques et/ou isothermes de biosorption de polluants métalliques et/ou de colorants en milieu discontinu (batch). En vue d'évaluer la performance intrinsèque des matériaux natifs et incubés pour la fixation des polluants, les essais ont été systématiquement réalisés aux valeurs de pH imposées par les matériaux. La bagasse native a également été mise en contact en milieu dispersé avec un échantillon d'eau usée recueilli à la sortie d'une usine haïtienne de fabrication de peintures, en vue d'évaluer son rendement par rapport à l'épuration d'un effluent réel (résultat présenté en annexe 6).

PARTIE B : MATERIELS ET METHODES

INTRODUCTION

Le secteur agricole représente en moyenne 26% du PIB total d'Haïti (CCI/CNUCED/OMC, 2003). Parmi les cultures recensées, la production annuelle de canne à sucre et de vétiver est estimée respectivement à 1 080 000 tonnes (FAO, 2005) et 50 tonnes (CCI/CNUCED/OMC, 2003). Le jus de canne à sucre est utilisé pour la fabrication du rhum et d'autres boissons alcoolisées, mais aussi du « rapadou », un produit de base très consommé dans le milieu rural haïtien, obtenu par distillation du jus de canne à sucre. Après l'extraction du vesou (le jus de canne à sucre), une tonne de canne produit en moyenne 300 kg de bagasse, soit environ 30% de la matière première, ce qui représente une disponibilité annuelle moyenne de 324 000 tonnes de bagasse. Environ 15 à 20% de la bagasse produite est utilisée à des fins énergétiques comme combustible dans les distilleries (BME, 1999). Au terme de la saison de broyage de la canne à sucre, plus de 250 000 tonnes de bagasse sont abandonnées dans le milieu naturel.

Le vétiver est utilisé pour la production d'huile essentielle destinée à l'exportation. Le rendement d'exploitation du vétiver avoisine 1,03%, ce qui correspond à une masse annuelle d'environ 49,48 tonnes de déchets de vétiver. Ces résidus sont parfois utilisés en faible quantité comme amendement dans des champs de banane.

D'autres résidus, parmi lesquels l'enveloppe de riz, l'épi de maïs et les fibres de noix de coco sont également disponibles dans le pays. La FAO estime qu'environ 102 000 tonnes de riz et 180 000 tonnes de maïs sont produites par an en Haïti. Selon Kumar et Bandyopadhyay (2006), le rendement d'usinage du riz est estimé à 0,23 tonne d'enveloppe de riz pour chaque tonne de riz décortiqué, ce qui correspond à une disponibilité annuelle d'environ 23 460 tonnes d'enveloppe de riz. Des travaux de plus en plus nombreux, recensés dans la littérature, traitent du potentiel de la plupart de ces déchets pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants en phase aqueuse, et pour la production d'énergies. Ainsi, l'enveloppe de riz a été utilisée pour la fixation des colorants et des ions métalliques (Chuah *et al.*, 2005), de même que la bagasse de canne à sucre, dont l'aptitude à fixer des ions métalliques a été investiguée par Rao *et al.* (2002). La valorisation de ces résidus souvent rejetés dans le milieu naturel, constitue dans certains cas une possibilité de transformer une nuisance en produit, mais aussi une opportunité de créer de la valeur ajoutée au niveau des différents secteurs d'activités impliqués.

I. Origine et préparation de la bagasse et du vétiver

I.1 Origine de la bagasse de canne à sucre

Cultivée principalement pour la production de sucre, la canne à sucre (*Saccharum officinarum*) désigne un ensemble d'espèces de plantes de la famille des Poacées. Répartie dans la plupart des régions tropicales et subtropicales, elle est la principale matière première de l'industrie sucrière et du rhum dans ces régions. La Figure 4 présente des tiges de canne à sucre récoltée dans la Plaine du Cul-de-sac et acheminées à l'usine Jean Merlin. Au terme du pressage au moyen de rouleaux en acier, la canne récoltée sous forme de tronçons de tiges produit du jus et un résidu fibreux, appelé bagasse. La bagasse de canne à sucre est utilisée dans beaucoup de pays à des fins multiples, notamment pour la production d'électricité. Elle est, par exemple, valorisée à Cuba, au Mexique et en Indonésie pour produire du papier journal et des panneaux agglomérés ; au Brésil, elle est prétraitée par contact avec l'hydroxyde de sodium, en vue d'augmenter sa digestibilité, avant d'être utilisée comme aliment pour le bétail (El-Morsy, 1980). En Haïti, la plupart des déchets issus du processus de transformation de la canne à sucre ne sont pas valorisés.



Figure 4 : Tige de canne à sucre avant pressage (a) et bagasse de canne à sucre obtenue après pressage (b) (photos prises en novembre 2008 sur le site de l'usine Jean Merlin, située dans la Plaine du Cul-de-sac (Haïti).

La bagasse de canne à sucre utilisée dans le cadre de cette thèse a été prélevée manuellement par une équipe de l'Université Quisqueya (Haïti), moins d'une heure après le pressage des tiges de canne à sucre sur le site de l'usine sucrière « Jean Merlin », installée dans la Plaine du

Cul-de-sac, à 20 km environ de la ville de Port-au-Prince. Elle a ensuite été conservée dans des cartons, avant d'être acheminée au Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement de l'Université, au moyen d'un pick-up.

1.2 Origine du vétiver

Le Vétiver (*Vetiveria zizanioides*) fait partie de la famille des Poacées, appelées aussi graminées. Il est cultivé principalement en Indonésie, à la Réunion, en Haïti, au Brésil, au Chili et en Angola. Environ une douzaine d'espèces présentes dans les zones tropicales et subtropicales ont notamment été identifiées. Les plus connues étant *Chrysopogon zizanioides*, *Chrysopogon nigritanus*, et *Chrysopogon nemoralis*, qui poussent respectivement dans le sous-continent indien, en Afrique australe et en Asie du Sud-est. Cette plante se présente sous forme de grandes touffes vertes, dont la racine se développant verticalement, peut atteindre des profondeurs allant jusqu'à trois mètres. La Figure 5 est une représentation partielle d'un champ de vétiver. Après distillation, la racine de vétiver fournit une essence résineuse très épaisse utilisée dans l'industrie de la parfumerie, où les trois variétés les plus appréciées sont : le vétiver Bourbon, ceux d'Haïti et de Java. Outre son utilisation en parfumerie, cette plante peut être utilisée pour combattre l'érosion et la pollution des sols par les métaux lourds par le biais de la phytoextraction (Yang *et al.*, 2003 ; Lai et Chen, 2004 ; Chen *et al.*, 2004 ; Chiu *et al.*, 2005). En Haïti, le vétiver est cultivé exclusivement pour la production d'huiles essentielles.



Figure 5 : Vue partielle d'un champ de vétiver situé dans la ville des Cayes (photo prise en décembre 2007 dans la ville des Cayes (Haïti).

Le déchet de vétiver (*Vetiveria zizanioides*) vient de l'usine « Frager », située dans la ville des Cayes (Sud d'Haïti), à plus de 250 km de Port-au-Prince. Cette installation est spécialisée dans la production d'huiles essentielles par distillation par voie sèche. Le sous-produit issu du

processus d'extraction est récupéré et acheminé au LAQUE dans les mêmes conditions décrites précédemment.

1.3 Préparation des matériaux

La bagasse de canne à sucre et le déchet de vétiver sont présentés sur la Figure 6a et b. Environ 3 kg de matériau ont été préparés en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de cette thèse. La préparation de la bagasse et du vétiver comporte 5 étapes : séchage, broyage, tamisage, lavage et incubation biologique anaérobie.

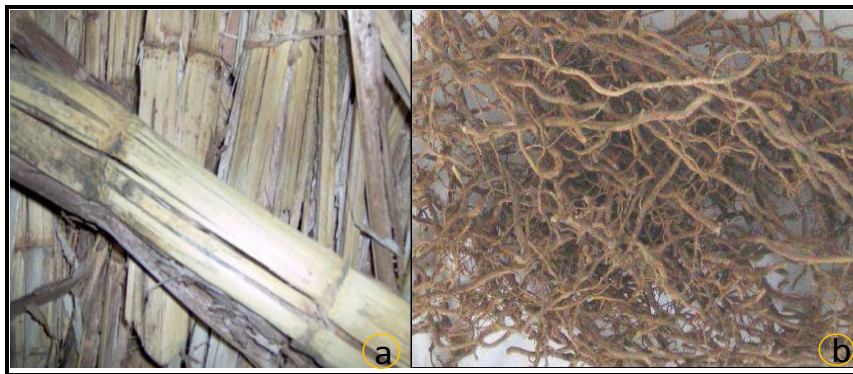


Figure 6 : Présentation des échantillons de bagasse de canne à sucre (a) et de racine de vétiver (b) utilisés dans cette thèse.

1.3.1 Séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé jusqu'à masse constante au moyen d'une étuve, entre 40 et 50°C. Le séchage modéré a été pratiqué en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire. A titre d'exemple, des algues marines ont été séchées à l'aide de l'énergie solaire par Kaewsarn et Yu (2001) et Leusch *et al.* (1995).

1.3.2 Broyage

Le broyage a été réalisé en vue d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire. Cette opération a été conduite en deux étapes consécutives. La première consistait à réduire les fibres en grains de taille inférieure à 4 mm. Ces derniers ont été à nouveau broyés en vue d'obtenir des particules de taille inférieure à 1 mm. La Figure 7a et b présente des échantillons de bagasse et de vétiver broyés à l'aide d'un broyeur Retch SM 2000/1430 UPM, équipé de lames amovibles de 1, 4 et 10 mm.



Figure 7 : Bagasse de canne à sucre (a) et racine de vétiver (b) après broyage (Photos prises au LGCIE site Carnot, mars 2009).

1.3.3 Tamisage

Au terme du broyage, les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen de trois tamis dont la dimension des mailles correspond à 1 mm, 800 et 500 μm . Seule la masse de matériau retenue sur les tamis a été considérée. Ces fractions granulométriques ont été sélectionnées en vue de prévenir les contraintes dues aux particules de tailles inférieures à 500 μm qui ont tendance à s'agglomérer au contact de l'eau. En d'autres termes, les essais d'adsorption ont été réalisés au moyen des matériaux retenus sur les tamis 500 μm , 800 μm et 1 mm.

1.3.4 Lavage

Le lavage a été effectué par la mise en contact de 20 g de matériau broyé avec 2 L d'eau déminéralisée ($L/S = 100 \text{ mL.g}^{-1}$). La suspension ainsi réalisée a été agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à 300 tr.min^{-1} . Cette opération visait à la fois l'élimination des résidus de broyage et l'évaluation de la fraction soluble, par la mesure du carbone organique dissous (COD), exprimé en mg de COD par g de matériau. Au terme du lavage, les matériaux ont été à nouveau séchés entre 40 et 50 $^{\circ}\text{C}$, jusqu'à masse constante.

I.3.5 Incubation biologique anaérobie

L'incubation biologique des matériaux est envisagée en vue d'améliorer leur capacité d'adsorption mais également pour faciliter leur mise en œuvre dans un procédé de traitement des eaux, et couplé cette forme de valorisation à la production d'énergie par méthanisation. Cette opération vise à stabiliser les matériaux par incubation biologique anaérobie. Des échantillons de 204 g de bagasse et de 163 g de vétiver ont respectivement été placés pendant 60 jours dans des récipients de 6 L. L'inoculation des suspensions a été réalisée à l'aide d'une boue anaérobie prélevée à la station municipale de traitement des eaux usées de Chambéry (France), et dont le pH, la teneur en matière volatile et la concentration en solides totaux sont respectivement 7,8, 48% (exprimée en % des solides totaux) et 6,5 g.L⁻¹. Parallèlement, la suspension a été enrichie au moyen d'un milieu nutritif, préparé selon la norme ISO 11734 (ISO, 1995), qui consiste en un tampon à base de phosphate, dont la composition correspond à 0,27 g de KH₂PO₄ et 1,12 g de NA₂HPO₄.12H₂O), et de sels minéraux avec 0,53 g de NH₄Cl, 0,075 g de CaCl₂.2H₂O, 0,10 g de MgCl₂.6H₂O et 0,1 g de Na₂S.9H₂O, dans 1000 ml d'eau déminéralisée, et 3 ml d'une solution à base d'oligo-éléments contenant, dissous dans 1000 ml d'eau déminéralisée, 5 mg de H₃BO₃, 5 g de ZnCl₂, 3 mg de CuCl₂ et 100 mg de CoCl₂. 6H₂O. La proportion du mélange entre l'inoculum et le milieu nutritif était de 50/50 v/v. Après l'introduction de la quantité de substrat et de milieu nutritif dans chacun des réacteurs, le milieu a été rapidement purgé à l'azote pour éliminer l'oxygène avant l'ajout de l'inoculum. Le réacteur de la Figure 8 a été fermé et incubé à 35 °C à l'obscurité pendant 3 mois, avec apport hebdomadaire de 30 g de substrat de diamètre inférieur 1 mm pendant deux mois.

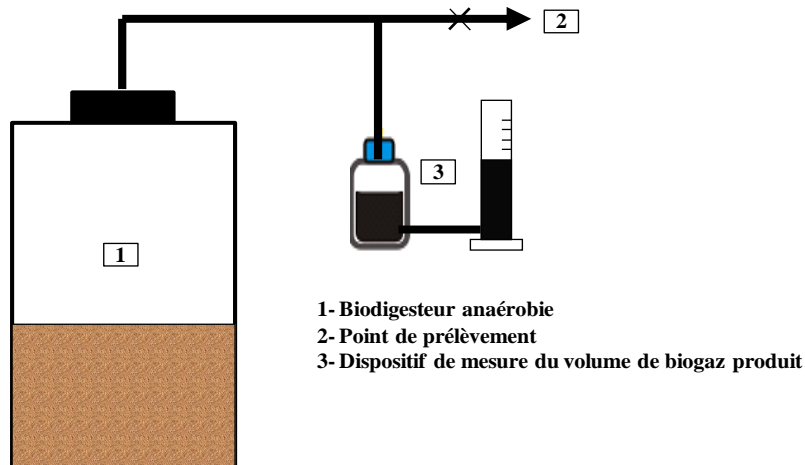


Figure 8 : Schéma du système utilisé pour l'incubation biologique anaérobie des matériaux.

Pendant l'incubation, les microorganismes dégradent la matière organique et produisent du biogaz, qui peut être collecté et utilisé pour la production d'énergie. L'évolution du processus a été suivie par la mesure du pH et de la production de biogaz au moyen d'un système de vases communicants. Enfin, au terme de 3 mois d'incubation, soit un mois après le dernier ajout de substrat, les phases liquide et solide des réacteurs ont été séparées, au moyen d'un tamis de 500 μm . Les matériaux retenus ont été séchés entre 40 et 50 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes.

I.4 Caractérisation des matériaux

I.4.1 Méthodes de caractérisation physique

I.4.1.1 Matières sèches et humidité

Le teneur en matière sèche et le taux d'humidité renseignent sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Ces paramètres ont été déterminés par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau (5 g), avant et après dessiccation à 105°C pendant 24 heures.

I.4.1.2 Matière volatile et teneur en cendres

La teneur en cendres et la matière volatile ont été évaluées par la détermination de la perte de masse, par combustion de 5 g de matériau à 550°C dans un four à moufle. Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et celle recueillie à la fin de l'opération de calcination.

1.4.1.3 Surface spécifique

La surface spécifique des matériaux a été déterminée sur les fractions utilisées pour les essais d'adsorption (500 et 800 µm) au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité (LGEF), par l'application de la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) aux isothermes d'adsorption de l'azote à 77°K. Le principe de cette méthode consiste à déterminer la quantité de gaz (N₂) adsorbée à la surface des matériaux, par la mesure de la variation de la conductivité thermique d'un mélange gazeux composé d'un gaz adsorbat (azote) et d'un gaz porteur inerte (hélium). L'instrument de mesure utilisé est un Monosorb (Quantachrom). Cette méthode est fondée sur l'hypothèse d'une adsorption multimoléculaire due à des liaisons de type Van der Waals. Le calcul des paramètres permet d'établir l'équation BET de l'isotherme d'adsorption de l'azote, comme suit :

$$\frac{P/P_0}{V\left(1 - P/P_0\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_0}$$

où :

V : volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P₀,

V_m : volume de gaz nécessaire pour remplir les pores à la surface d'une monocouche,

C : facteur proportionnel à la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction.

La surface spécifique est calculée en portant $\frac{P/P_0}{V\left(1 - P/P_0\right)}$ en fonction de P/P₀. La courbe

théorique est décrite sous la forme d'une droite de pente $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ et d'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{V_m \cdot C}$.

En pratique, le domaine de linéarité de la courbe est défini pour les faibles valeurs de pression relative P/P₀. La surface spécifique est calculée à partir de la valeur V_m déduite de la transformée linéaire BET.

1.4.2 Méthodes de caractérisation chimique

1.4.2.1 Composition élémentaire

La composition chimique élémentaire des matériaux a été déterminée au Service Central d'Analyse de Solaize du CNRS. Environ 100 mg ont été utilisés pour la réalisation des analyses. Les principaux éléments déterminés sont les teneurs en carbone (C), oxygène (O) et hydrogène (H), ainsi que les ions échangeables, tels que les ions calcium (Ca^{2+}), sodium (Na^+), potassium (K^+) et magnésium (Mg^+). Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons solides.

1.4.2.2 Chimie de surface

1.4.2.2.1 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm (1994) qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de matériau (0,5 g) ont été mis en contact avec 50 ml de solutions basiques, de concentration 0,1 M de forces différentes, comme il est indiqué au Tableau 21, et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M. Cette méthode permet également de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Le résultat est exprimé en mmol.g^{-1} ou $\text{m\acute{e}q.g}^{-1}$ de matériau.

Tableau 21 : Classification des fonctions, selon la méthode de Boehm.

Classification	Bases de dosage	Fonctions
Groupe I	NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH, NaOC_2H_5	Carboxyliques fortes
Groupe II	Na_2CO_3 , NaOH, NaOC_2H_5	Carboxyliques faibles et lactones
Groupe III	NaOH, NaOC_2H_5	Phénoliques
Groupe IV	NaOC_2H_5	Carbonyles

Les groupements carbonyles n'ont pas été déterminés, du fait que ces derniers sont rarement pris en compte dans la plupart des données rapportées dans la littérature concernant la chimie de surface des biosorbants. L'intégralité du protocole de Boehm figure en annexe 1.

1.4.2.2.2 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des 4 matériaux par spectroscopie infrarouge a été réalisée au Laboratoire des matériaux de l'INSA de Lyon, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Méthode non destructive, la spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ compris entre 2,5 et 25 μm , soit ν compris entre 0,04 et 0,4 μm^{-1}). Les absorptions renvoient l'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent.

1.4.2.2.3 Protocole expérimental

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 300 mg de KBr et 5 mg de matériau finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse de mélange de 30 mg. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un instrument Perkin Elmer de type dispersif (Spectrum One, FTIR Spectrometer).

1.4.2.3 Fraction pariétale

Le dosage des constituants pariétaux a été effectué à SAS LABORATOIRE, situé à Olivet (France) par la méthode Van Soest, sur des échantillons de matériaux broyés dont la taille des particules varie entre 500 μm et 1 mm. Le principe de cette méthode de type gravimétrique est basé sur la différence de solubilité et de résistance aux hydrolyses des constituants des parois cellulaires. Comme indiqué à la Figure 9, la matière végétale a été soumise à l'action successive de détergents acides et neutres, en milieu tamponné. La fraction pariétale prend en compte les teneurs en cellulose, en hémicelluloses et en lignine. L'intégralité du protocole Van Soest figure en annexe 2.

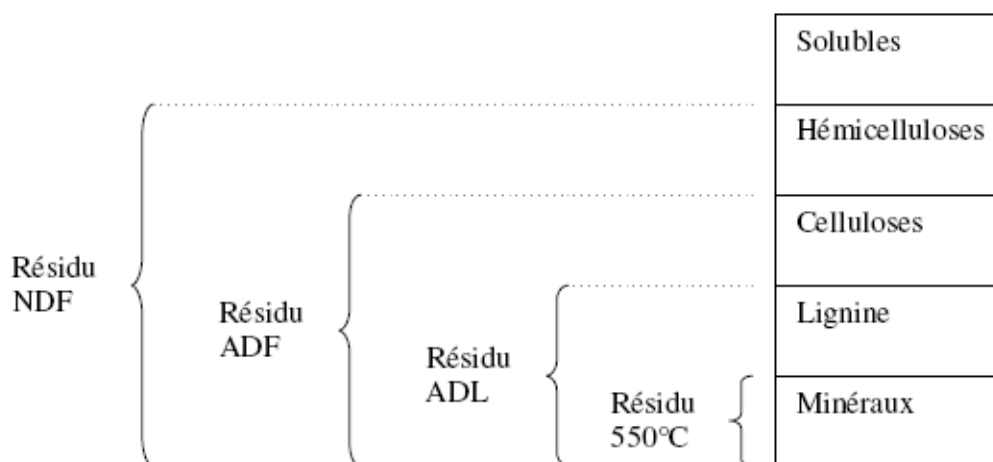


Figure 9 : Fractionnement Van Soest, d'après (Buffière, 2006) Buffière (2006). NDF : Neutral Detergent Fiber ; ADF : Acid Detergent Fiber ; ADL : Acid Detergent Lignin; Résidu déterminé à 550°C par calcinations.

1.4.3 Propriétés en milieu aqueux

1.4.3.1 Capacité de rétention d'eau

La Capacité de Rétention d'Eau (CRE) a été déterminée en mettant en contact 0,3 g de matériau (500-800 µm) avec de l'eau déminéralisée (Reddad, 2002). La suspension a été agitée pendant 16 heures à 4 °C au moyen d'un agitateur magnétique. Egoutté sur un tamis pendant deux heures, le matériau a été pesé avant et après séchage à 105 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La CRE est exprimée en gramme d'eau par gramme de biosorbant sec (Reddad, 2002).

1.4.3.2 Gonflement

Le gonflement correspond à l'augmentation de volume d'une masse connue de biosorbant mise en contact avec de l'eau déminéralisée. La détermination du gonflement a été effectuée en mesurant le volume occupé dans une éprouvette de 100 mL par une masse connue de matériau (500-800 µm) sec (1 g). Après avoir ajouté de l'eau déminéralisée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos à la température ambiante pendant 24 heures. Le gonflement est exprimé par le rapport du volume d'échantillon hydraté, lu au moyen de la graduation de l'éprouvette, à celui de l'échantillon sec. L'essai a été réalisé en duplicat.

1.4.3.3 Fraction soluble

Pour la détermination de la fraction soluble des matériaux, en mettant séparément 1 g de matériaux natifs et 0,5 g de matériaux incubés (500-800 µm) en contact avec 100 mL d'eau

déminéralisée. Les suspensions ainsi réalisées ont été agitées (300 tours.min⁻¹) pendant 24 h, puis filtrées à l'aide de membranes en fibre de verre de 0,45 µm. La mesure de la concentration en carbone organique dissous (en triplicat) a été effectuée sur le filtrat selon le protocole standard (APHA, 1998), en utilisant un COTmètre Shimadzu TOC-5000A.

1.4.3.4 pH d'équilibre

Le pH d'équilibre a été déterminé, en mettant séparément 1 g de matériaux natifs et 0,5 g de matériaux incubés (500-800 µm) en contact avec 100 mL d'eau déminéralisée (pH = 5,2 ± 0,2). Les échantillons ont été agités à 300 tours.min⁻¹, à l'aide d'une table d'agitation pendant 24 heures. Les mesures de pH ont été effectuées toutes les 25 minutes à l'aide d'un multimètre (Consort model C533), jusqu'à l'équilibre. Au terme des 24 heures, le pH d'équilibre des échantillons a été de nouveau mesuré, après que ces derniers aient été égouttés, séchés à l'étuve entre 40 et 50 °C et de nouveau mis en contact avec 100 mL d'eau déminéralisée.

1.5 Protocole opératoire pour les essais d'adsorption en milieu dispersé

1.5.1 Etude de l'adsorption de polluants présents dans des effluents synthétiques

1.5.1.1 Cinétiques d'adsorption

L'étude de l'adsorption des ions métalliques sur la bagasse de canne à sucre et la racine de vétiver a été réalisée en batch. Les cinétiques d'adsorption des matériaux natifs et incubés ont été étudiées en milieu dispersé à température ambiante (environ 20°C). L'objectif de ces essais était d'évaluer l'effet de l'incubation sur la vitesse de fixation des polluants métalliques sur les supports étudiés. 10 g.L⁻¹ de matériaux natifs et 5 g.L⁻¹ de matériaux incubés (1 et 0,5 g dans 100 mL de solution) ont été mises en contact avec des solutions métalliques de concentrations initiales C₀ = 1,8 mmol.L⁻¹ de plomb et 1,7 mmol.L⁻¹ de nickel. L'étude des cinétiques d'adsorption n'a pas pu être menée sur tous les ions métalliques, du fait que les matériaux incubés ont été préparés en quantité limitée. Une solution de plomb, préparée avec du PbCl₂ a été utilisée pour l'étude des cinétiques d'adsorption de la bagasse. Dans le cas du vétiver, une solution de nickel, préparée avec du Ni(NO₃)₂. 6H₂O a été utilisée en vue de minimiser les risques de précipitation. Le pH des échantillons a été mesuré, mais pas contrôlé, puisque tous les essais ont été réalisés à des valeurs de pH imposées par les matériaux. Les erlenmeyers ont été fermés et agités au moyen d'une table d'agitation à 300 tours.min⁻¹ pendant 36 heures, au cours desquelles les échantillons ont été successivement

enlevés de la table d'agitation, à des pas de temps préalablement fixés. Le surnageant a été séparé du matériau solide par filtration à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose de 0,45 μm , puis acidifié par de l'acide nitrique concentré, dont le volume ajouté représente 3 à 5% du volume d'échantillon prélevé.

1.5.1.2 Equilibres d'adsorption

1.5.1.2.1 Isothermes d'adsorption monocomposé

L'étude des équilibres d'adsorption a été effectuée en mettant en contact des solutions dopées en ions métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ou Cu^{2+}) avec les matériaux natifs et incubés. Les essais ont tous été réalisés à température ambiante (environ 20 °C) et à des valeurs de pH imposées par les matériaux. Après la mesure du pH initial des solutions, 10 g.L^{-1} de matériaux natifs et 5 g.L^{-1} de matériaux incubés (1 et 0,5 g dans 100 mL de solution) ont été mis en contact séparément avec les solutions métalliques de dans des erlenmeyers de volume 100 mL. Les gammes de concentrations initiales C_0 testées varient de 0 à 1,95 mmol.L^{-1} pour le cadmium ; de 0 à 3,67 mmol.L^{-1} pour le zinc ; de 0 à 0,9 mmol.L^{-1} pour le plomb ; de 0 à 2,0 mmol.L^{-1} pour le cuivre ; de 0 à 0,85 mmol.L^{-1} pour le nickel. Au terme de 24 h d'agitation à 300 tr.min^{-1} , les échantillons ont été filtrés au moyen de membranes d'acétate de cellulose de 0,45 μm . Après la mesure du pH final, ils ont été acidifiés à l'aide d'une solution d'acide nitrique concentré. La fixation des cinq ions métalliques a été étudiée pour la bagasse native et incubée, tandis que deux d'entre eux, le nickel, le cadmium ont été étudiés pour le vétiver natif et incubé. Enfin, la fixation du plomb a été étudiée uniquement pour le vétiver natif. Le Tableau 22 présente quelques caractéristiques des ions métalliques étudiés. Les sels métalliques utilisés sont fournis par le laboratoire Merck et sont tous de grade analytique.

Tableau 22 : Quelques caractéristiques des ions métalliques étudiés.

Ion métallique	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	Rayon ionique (Å)	Electronégativité
Pb ²⁺	207,2	1,19	1,87
Cd ²⁺	112,41	0,95	1,69
Ni ²⁺	58,69	0,69	1,91
Cu ²⁺	63,5	0,72	2,00
Zn ²⁺	65,39	0,74	1,65

La fixation des colorants sur les supports a été étudiée, en mettant en contact les matériaux et des solutions de colorant préparées à l'aide de l'Acid Orange 7 et du Victoria Blue B à des concentrations respectives de 10 g.L⁻¹ pour les matériaux natifs et de 5 g.L⁻¹ pour les matériaux (1 et 0,5 g dans 100 mL de solution). Le mélange a été effectué dans des erlenmeyers de 100 mL à des concentrations initiales en colorant variant de 0 à 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹. La vitesse d'agitation et la température sont maintenues constantes et égales respectivement à 300 tr.min⁻¹ et 20 ± 1 °C. Après avoir été enlevées de la table d'agitation, les solutions ont été laissées au repos pendant 30 minutes environ, avant la mesure de la concentration résiduelle en colorant du surnageant. Le Tableau 23 donne quelques caractéristiques des colorants étudiés.

Tableau 23 : Quelques caractéristiques des colorants étudiés.

Colorant	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)	Fournisseur
Acid Orange 7	350	483	Chimie Plus
Victoria Blue B	506,1	618	Chimie Plus

1.5.1.2.2 Isothermes d'adsorption multicomposé

L'étude de l'adsorption compétitive a été effectuée respectivement au moyen de mélanges binaires et ternaires d'ions métalliques en concentration équimolaire. Les essais d'adsorption multicomposé ont été réalisés uniquement sur la bagasse native en respectant la même quantité de matériau ajoutée lors des essais en système monocomposé, soit 1 g de matériau natif/100 mL de solution multimétallique. Le domaine de concentration initiale varie de 0 à 0,5 mmol.L⁻¹. L'étude de l'adsorption compétitive a été réalisée pour le plomb, le cadmium et

le zinc, associés en systèmes binaires Pb^{2+}/Zn^{2+} , Pb^{2+}/Cd^{2+} et Cd^{2+}/Zn^{2+} ou ternaire $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$. Comme pour les essais précédents, le pH des solutions a été mesuré avant et après contact avec la bagasse. Le surnageant a été filtré à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose de 0,45 μm , puis acidifié par de l'acide nitrique concentré.

I.6 Modélisation de l'adsorption en suspension aqueuse

I.6.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les trois modèles retenus pour la description des cinétiques d'adsorption sont les équations cinétiques de premier et second ordre (équation 3 et 4), et le modèle de diffusion intraparticulaire (équation 5) qui permettent de calculer les constantes cinétiques k_1 , k_2 et la vitesse initiale d'adsorption v_0 . Le choix de ces modèles a été motivé par leur simplicité et du fait qu'ils sont largement utilisés.

I.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption monocomposé à l'équilibre

Les modèles de Langmuir (équation 8) et de Freundlich (équation 7) ont été utilisés pour la description des résultats expérimentaux. Ces modèles sont à la fois très répandus et prennent en compte la plupart des hypothèses propres aux autres modèles d'adsorption monocomposé. Les paramètres des modèles (q_m , b , K_f et $1/n$) ont été calculés en utilisant la méthode des moindres carrés. Toutes les régressions ont été effectuées en utilisant la fonction "solveur" de Microsoft Excel, en minimisant la somme des carrés des différences entre les résultats expérimentaux et calculés.

I.6.3 Modélisation des isothermes d'adsorption compétitive

L'adsorption compétitive a été modélisée à l'aide du modèle de Langmuir étendu (équation 11). Ce choix s'explique par le fait que ce modèle a été utilisé par de nombreux chercheurs et de plus ses paramètres d'entrée sont les constantes d'adsorption calculées en système monocomposé à l'aide du modèle de Langmuir.

I.7 Protocole opératoire pour les essais de biosorption en colonne

I.7.1 Préparation de la colonne

La colonne utilisée est fournie par la société Amersham Biosciences (Figure 10). C'est une colonne standard, en verre de 400 mm de hauteur et 25 mm de diamètre interne. Elle est équipée de deux pistons dont l'extrémité en contact avec le milieu poreux est protégée par une

grille plastique (maille de 1 mm²) recouverte d'une membrane en nylon (diamètre des pores 10 µm). Des tubulures en polyéthylène ont été utilisées pour la conduite des effluents.

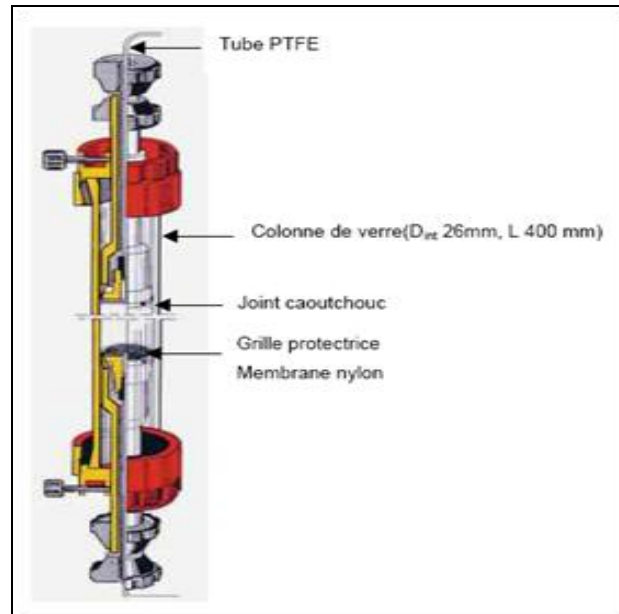


Figure 10 : Description détaillée d'une colonne.

Environ 10 g de bagasse native, de granulométrie comprise entre 500 µm et 1 mm ont été utilisés pour le remplissage de la colonne. Après chaque ajout de 2 g, une pression a été appliquée afin de compacter les matériaux, en tapant 2 à 3 coups à la surface du lit à l'aide d'une barre métallique en vue d'homogénéiser le tassement. Le lit de matériau dont la hauteur était de $9 \pm 0,2$ cm environ a été pressé entre les deux pistons afin de le maintenir en place durant l'écoulement et pour minimiser le gonflement. La colonne a été dans un premier temps portée à saturation en eau à l'aide d'un flux ascendant d'eau déminéralisée pendant environ 12 h.

1.7.2 Choix et suivi d'un traceur

La distribution des temps de séjour (DTS) permet de rendre compte de l'écoulement de l'eau dans un milieu poreux, entre un point d'origine et un point de détection à l'aide d'un traceur artificiel. Le traceur idéal est une substance non réactive qui présente un comportement identique à celui du solvant en tout point du milieu poreux. Les traceurs les plus utilisés dans la pratique sont les bromures, les chlorures et certains colorants. Le traçage de la colonne a été réalisé à l'aide de 700 mL d'une solution de chlorure de potassium (KCl) de 1 g.L^{-1} , dont l'injection a été effectuée en créneau, à un débit de $1,25 \text{ mL.min}^{-1}$. La concentration du KCl a été suivie en sortie de colonne par conductimétrie sur des fractions de 25 mL collectées toutes

les 25 minutes. Les mesures de conductivité ont été effectuées grâce à un multimètre (Consort model C533). L'injection de la solution de traçage en créneau peut fournir diverses formes de courbe d'éluion, comme l'illustre la Figure 11.

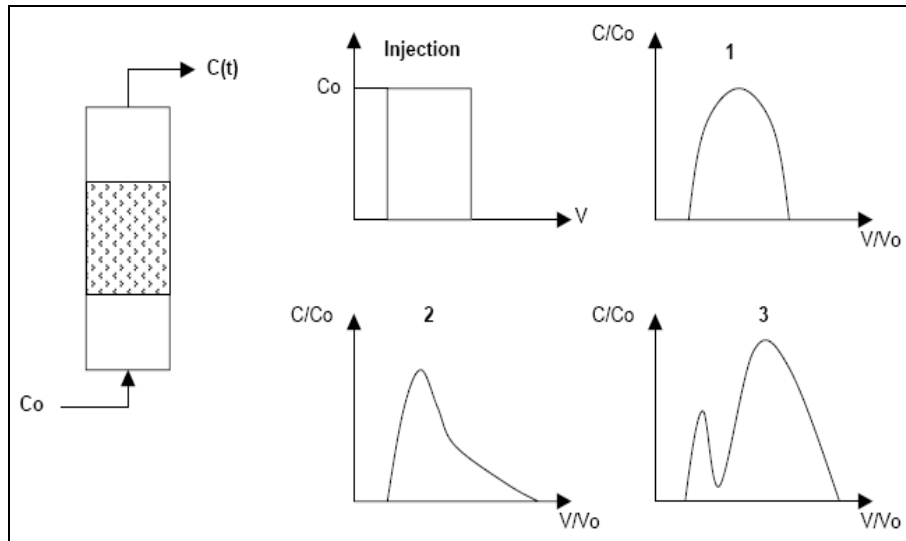


Figure 11 : Différentes formes de courbes d'éluion rapportées suite à une injection en créneau (1 à 3). C et V expriment respectivement la concentration en soluté et le volume de solution cumulé collecté en sortie de colonne ; V_0 représente la teneur totale de la colonne, C_0 est la concentration entrante de soluté.

1. La courbe d'éluion symétrique met en évidence l'homogénéité du lit à travers lequel s'effectue l'écoulement. Son sommet correspond au temps de séjour moyen.
2. La courbe asymétrique, dans laquelle le front compressif (montée) est plus rapide que le front diffusif (descente), est liée à la présence de zones mortes ou stagnantes.
3. La présence de deux pics indique l'existence de chemins préférentiels.

L'expression des unités en concentration relative (C/C_0) par rapport au volume relatif (V/V_0) ou au temps t permet de s'affranchir d'éventuelles variations des conditions opératoires et de comparer plusieurs courbes d'éluion entre elles.

L'injection des polluants a débuté lorsqu'aucune irrégularité n'a été constatée (pic d'éluion symétrique). Dans le cas contraire la colonne remplie a été vidée et testée à nouveau. Le Tableau 24 résume les valeurs des paramètres caractéristiques d'une colonne.

Tableau 24 : Paramètres caractéristiques de la colonne.

Paramètre	Valeur	Symbole	Unité
Diamètre interne	2,5	d	cm
Section	4,9	S	cm ²
Hauteur du lit	9 ± 0,2	L	cm
Masse de matériau	10	m	G
Volume du lit	44,2	V _t	cm ³
Volume poreux	54	V _e ou V ₀	cm ³
Volume mort	1,2	V _m	cm ³
Teneur en eau mobile ou porosité totale	1,2	ε (V _e /V _t)	-
Flux	1,7	D	cm ³ .min ⁻¹
Vitesse de Darcy	0,4	q (D/S)	cm.min ⁻¹
Vitesse de pore	0,3	V (q/ε)	cm.min ⁻¹

L'essai d'adsorption en colonne a été réalisé sur un effluent synthétique chargé simultanément en plomb et en zinc (adsorption multicomposé) en mélange équimolaire ($C_0 = 1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$). L'injection de la solution a été réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique. Seule la concentration en ions métalliques a été suivie en sortie de colonne sur des échantillons prélevés toutes les 25 minutes. Les résultats de cet essai sont présentés en annexe 3, du fait que des essais complémentaires, tels que l'étude des cinétiques de fixation du plomb et du zinc en batch sur la bagasse native n'ont pas fourni de résultats exploitables ou encore l'étude de la fixation du plomb et du zinc en colonne n'a pas pu être effectuée séparément. Ces données sont donc fournies à titre informatif.

I.8 Protocole opératoire pour un essai d'adsorption en batch des ions métalliques présents dans un effluent industriel réel

L'adsorption des métaux lourds présents dans un effluent provenant d'une usine de peintures haïtienne a été étudiée, qui utilise dans son processus de fabrication des pigments à base d'éléments minéraux et organiques tels que le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc. Les caractéristiques de l'échantillon utilisé pour la réalisation de cet essai d'adsorption en batch sont résumés dans le Tableau 25. L'effluent a été prélevé le 24 août 2006 à la sortie du canal d'évacuation des eaux de lavage des réservoirs de stockage. Il a ensuite été transporté et maintenu au laboratoire (Université Quisqueya, Haïti) à 4 °C jusqu'à sa caractérisation. Le pH et la conductivité électrique ont été mesurés *in situ* au moyen du pH-mètre WTW pH 340 ION et du conductimètre WTW - LF 330.

Tableau 25 : Caractéristiques de l'effluent de peintures.

Paramètre	Unité	Résultat
pH	-	7,94
Température	(°C)	28,4
Conductivité	($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	1257
Plomb	(mmol.L^{-1})	0,02
Cadmium	(mmol.L^{-1})	0,09
Zinc	(mmol.L^{-1})	0,57

L'essai a été réalisé en mettant en contact 100 mL d'effluent et 1 g de bagasse native. Les suspensions ont été agitées pendant 8 heures à l'aide d'une table d'agitation (Orbit Shaker, model N° 3520) à 300 tr.min^{-1} . Les concentrations en polluants métalliques avant et après contact avec le matériau ont été mesurées au LAQUE par spectrophotométrie d'absorption moléculaire, à partir du Nova 60. La granulométrie du matériau utilisé était de 500 μm . Les résultats obtenus sont présentés en annexe 6.

I.9 Méthodes d'analyse des solutions

I.9.1 Analyse des ions métalliques

La concentration des ions métalliques en solution aqueuse est déterminée par ICP-AES (Plasma induit par haute fréquence-spectroscopie d'émission atomique), à l'aide d'un instrument Ultima Jobin Yvon. Les mesures ont été effectuées sur 20 mL de solution. Les résultats constituent une moyenne de trois mesures et sont entachés d'une incertitude relative de 5%. Le Tableau 26 présente les limites de quantification de l'instrument, ainsi que les longueurs d'onde de mesure des intensités émises par le plomb, le zinc, le cadmium, le nickel, le cuivre et le calcium.

Tableau 26 : Longueur d'onde et paramètres indicateurs de la performance de l'instrument.

Métal	Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (mg.L ⁻¹)	Limite de quantification (mg.L ⁻¹)
Pb ²⁺	220,353	0,003	0,010
Cd ²⁺	228,802	0,005	0,015
Zn ²⁺	213,856	0,0006	0,002
Ni ²⁺	231,604	0,0017	0,005
Cu ²⁺	324,754	0,001	0,003
Ca ²⁺	393,366	0,0003	0,001

1.9.2 Analyse des colorants

Les colorants ont été analysés par spectrophotométrie à l'aide du spectrophotomètre HACH DR-2010. Les cuves en verre utilisées ont un trajet optique de 1 cm. La mesure des concentrations est réalisée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance à partir d'une courbe d'étalonnage, d'après la loi de Beer-Lambert. Cette dernière est réalisée sur une gamme comprise entre 0 et 5.10^{-5} mol.L⁻¹, dont seule la partie linéaire a été considérée. Des dilutions ont été effectuées à chaque fois que les conditions analytiques l'imposaient. La Figure 12 présente les droites d'étalonnage des colorants étudiés, pour lesquelles les mesures d'absorbance ont été effectuées à la longueur d'onde 618 nm pour le Victoria Blue B et de 483 nm pour l'Acid Orange 7.

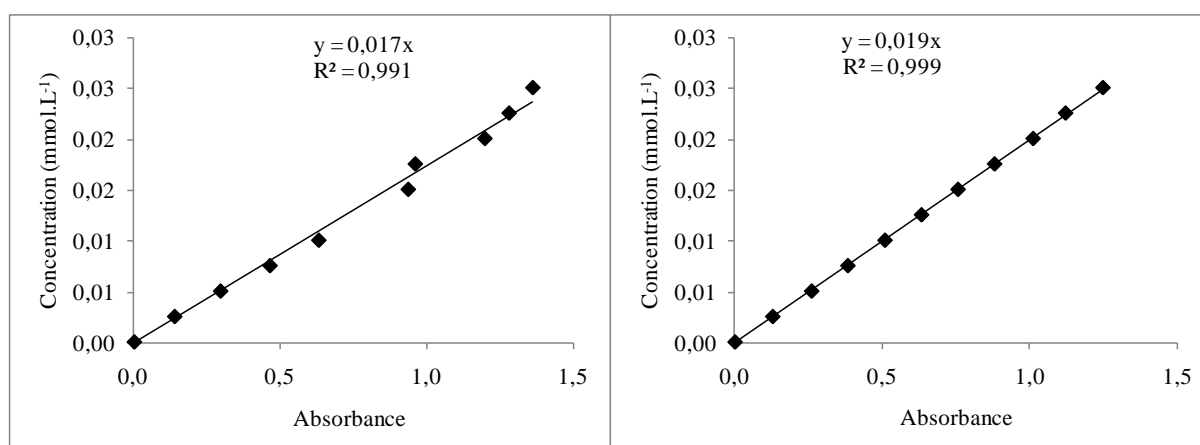


Figure 12 : Droite d'étalonnage pour l'analyse spectrométrique des colorants Victoria Blue B. (à gauche) et Acid Orange 7 (à droite).

I.10 Observation de la structure microscopique des matériaux

L'observation des échantillons avant et après adsorption a été réalisée au Centre Technologique des Microstructures de l'Université Claude Bernard (Lyon 1). La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur le principe de l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface et de la microstructure d'un échantillon. Ainsi, un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon, son relief ainsi que son homogénéité chimique. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat, conducteur de l'électricité et de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, etc.), comme la bagasse et le vétiver, sont métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or. L'objectif des observations MEB réalisées dans le cadre de cette thèse était de faire ressortir d'une part le contraste entre la nature et la structure poreuse de la bagasse et du vétiver avant et après incubation, et d'autre part de pouvoir rendre compte de la modification du relief des matériaux au terme de la fixation des polluants métalliques. Ainsi, les spectres résultant de l'émission d'électrons secondaires ont été recueillis et analysés.

PARTIE C : RESULTATS ET
DISCUSSIONS.

I. CARACTERISTIQUES PHYSICOCHEMIQUES DES MATERIAUX

I.1 Caractéristiques physiques

I.1.1 Humidité et teneur en cendres

La teneur en cendres et l'humidité des matériaux étudiés sont indiqués dans le Tableau 27. L'humidité est exprimée en pourcentage de la masse humide, tandis que la teneur en cendres est exprimée par rapport à la masse sèche. La bagasse de canne à sucre présente une humidité environ 4 fois plus élevée que celle de la racine de vétiver. Cet écart peut être attribué au fait que, après pressage des tiges de canne à sucre, la bagasse conserve généralement une forte teneur en eau. Ce constat met en évidence la faible efficacité du procédé d'extraction du jus de canne, particulièrement en Haïti, où le rendement des dispositifs de broyage avoisine 50% (Guerrin, 1986). La distillation par voie sèche de la racine de vétiver laisse des déchets de teneur en eau très faible. Il convient toutefois de préciser que, à l'inverse de la bagasse, ces mesures n'ont pas pu être effectuées sur des déchets de vétiver frais. En raison de l'éloignement de la ville des Cayes (Sud d'Haïti) par rapport à de Port-au-Prince (Ouest d'Haïti), les déchets de vétiver ont été prélevés probablement plusieurs jours, voire des semaines après l'extraction de l'huile essentielle.

Tableau 27 : Humidité et teneur en cendres des matériaux.

Matériau	Humidité % de MH	Matière sèche % de MH	Matière volatile % des MS	Teneur en cendres % des MS
Bagasse	30,8	69,2	93,7	6,3
Vétiver	7,1	92,9	91,4	8,6

MH : masse humide ; MS : masse sèche

La bagasse de canne à sucre et le déchet de vétiver présentent des teneurs en matières minérales (cendres) proches. Cependant, un important écart a été observé entre les teneurs en cendres déterminées dans le cadre de cette thèse et celles rapportées par d'autres chercheurs pour les mêmes matériaux. En effet, Wartelle et Marshall (2000) ont obtenu une teneur en cendres de 0,4% pour un échantillon de bagasse américaine. Alténor (2008) a rapporté des teneurs en cendres respectives de 1,67 et 1,66%, suite à la calcination à 800 °C de déchets de vétiver et de bagasse provenant d'Haïti et de la Guadeloupe, respectivement. Pour leur part, Erlich *et al.* (2005) ont déterminé des teneurs en cendres de 1,7 et de 5,5% à 550 °C en

utilisant des échantillons de bagasses cubaine et brésilienne. La teneur en cendres des bagasses brésilienne (5,5%) et haïtienne de cette thèse (6,5%) sont relativement proches. L'écart entre les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse et celles obtenues par Alténor (2008) (1,66%) peut être imputé au fait que les essais ont été réalisés à des températures différentes. Notons que la teneur en cendres peut en partie influencer le rendement en charbon actif d'un précurseur, c'est-à-dire, plus la teneur en cendres est importante, plus le rendement en charbon actif est élevé. Ainsi, lors de la transformation de la turbinaria, de la bagasse de canne à sucre et de la racine de vétiver en charbon actif, Alténor (2008) explique le meilleur rendement fourni par la turbinaria par la forte teneur en cendres de ce substrat.

1.1.2 Surface spécifique

En dépit du fait que l'incubation biologique anaérobie a permis d'augmenter significativement la surface spécifique de la bagasse, il ressort des résultats présentés dans le Tableau 28 que la structure poreuse de la bagasse de canne à sucre et celle de la racine de vétiver restent faibles. Ce constat est tout à fait cohérent avec ce qui a été mis en évidence dans la synthèse bibliographique (*cf.* § III.3.1.1), concernant le faible développement de la structure poreuse des biosorbants, par rapport à celle des charbons actifs commerciaux. Cependant, l'accroissement de plus de 100% de la surface spécifique, obtenu dans le cas de la bagasse par digestion anaérobie, témoigne de modifications importantes intervenues au niveau de la structure poreuse de ce matériau. Ainsi que le rapportent Palmowski et Müller (2003), l'augmentation de la surface spécifique peut être, entre autres, attribuée à la réduction de la taille des particules, suite à l'incubation.

Tableau 28 : Surface spécifique des matériaux avant et après incubation biologique anaérobie.

Matériau	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) (avant incubation)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) (après incubation)
Bagasse	0,67	1,53
Vétiver	1,25	1,27

L'observation de la structure poreuse de la bagasse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de faire ressortir le contraste entre le développement et la dimension des pores de la bagasse native et ceux de la bagasse incubée, comme illustré sur la Figure 13a et b, respectivement. Ainsi, ces images MEB confirment les résultats de l'analyse BET relatifs au

meilleur développement de la surface spécifique du matériau incubé par comparaison à celle du matériau natif.

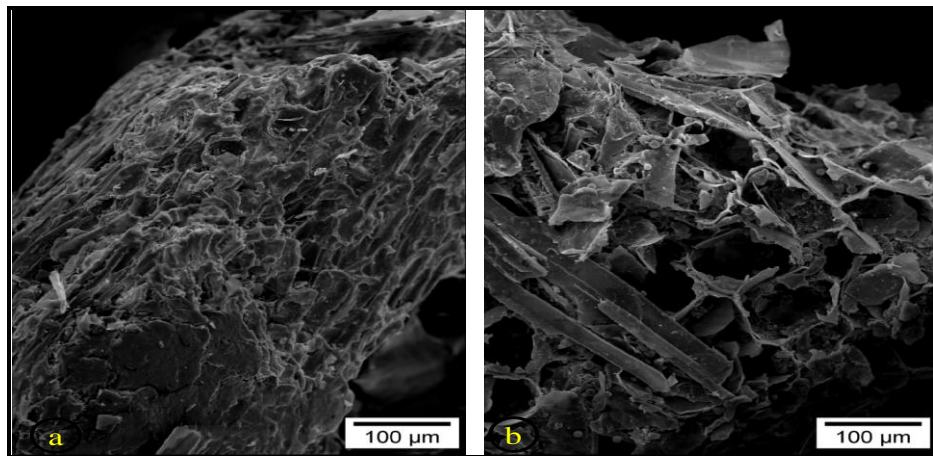


Figure 13 : Visualisation au microscope électronique à balayage de la structure poreuse de la bagasse native (a) et incubée (b).

Dans le cas des déchets de vétiver, en revanche, l'augmentation de la surface spécifique, de l'ordre de 2%, n'est pas significative, ce qui suggère que la digestion anaérobie a très peu affecté les propriétés physiques de ce matériau (cf. Tableau 28). Les mesures de la surface BET rejoignent le constat effectué lors de l'observation de la structure poreuse du vétiver par microscopie électronique à balayage, comme illustré à la Figure 14.

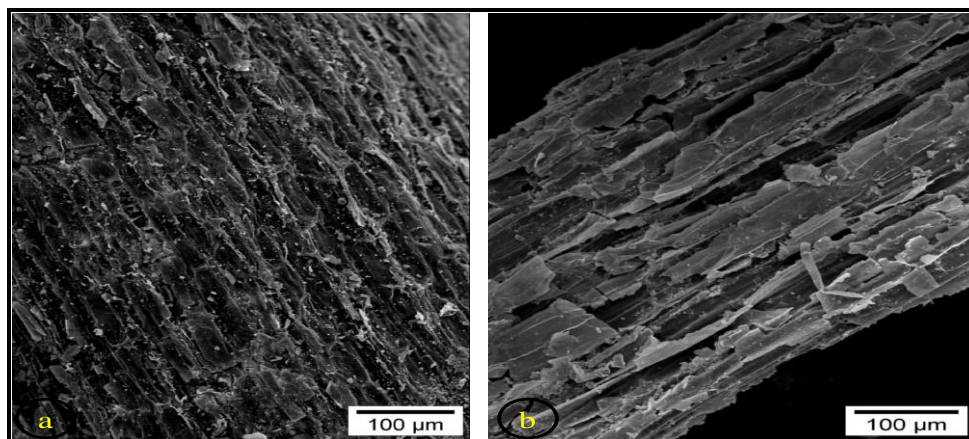


Figure 14 : Visualisation au microscope électronique à balayage de la structure poreuse du vétiver natif (a) et incubé (b).

Néanmoins, la surface spécifique des matériaux natifs et incubés reste tout de même faible, par comparaison aux valeurs rapportées pour les matériaux adsorbants poreux, notamment les charbons actifs commerciaux, dont la surface spécifique varie entre 400 et 2000 m².g⁻¹ (Carrott *et al.*, 1991).

Par ailleurs, Rao *et al.* (2002) ont déterminé une valeur de surface spécifique de $419,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour un échantillon de bagasse indienne, après modification par contact avec l'hydroxyde de sodium, selon la méthode élaborée par Chhatre *et al.* (1996), qui vise à dégrader la lignine de la bagasse à l'aide d'une solution de $0,1 \text{ N}$ d'hydroxyde de sodium pendant une nuit. Hormis ce résultat rapporté pour une bagasse chimiquement modifiée, la quasi-totalité des données disponibles dans la littérature concernant la bagasse traite du développement spectaculaire de la surface spécifique de ce matériau, suite à sa transformation en charbon actif. A titre d'exemple, les charbons actifs à base de bagasse de canne à sucre fabriqués par Juang *et al.* (2002) ou Mohan et Singh (2002) présentent des valeurs de surface spécifique respectives estimées à 607 et $960 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, soit 395 et 627 fois plus élevées que celle de notre bagasse incubée. Pour leur part, Erlich *et al.* (2005) ont déterminé des valeurs de surface spécifique de $2,7$ et $101,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour un échantillon de bagasse de canne à sucre carbonisé à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ au moyen de débits gazeux de 4 et $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, ayant des teneurs en oxygène de 5 et 15% , respectivement. La surface spécifique devient $1,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, au terme de la carbonisation du matériau à une température de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (débit gazeux = $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et $15\% \text{ O}_2$). Ces données montrent qu'en absence d'activation, la surface spécifique d'un échantillon de bagasse carbonisé à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ au moyen d'un faible débit gazeux est proche de celle obtenue pour la bagasse incubée dans le cadre de cette thèse. En ce qui a trait à la surface spécifique de la racine de vétiver, les seules données disponibles à ce jour sont la surface spécifique de plus de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ déterminée par Alténor (2008) pour un charbon actif préparé à partir de ce déchet et celles déterminées dans le cadre de cette thèse.

I.2 Caractéristiques chimiques

I.2.1 Composition élémentaire

Le Tableau 29 présente la composition élémentaire de la bagasse de canne à sucre et des déchets de vétiver avant et après incubation biologique anaérobie. Il ressort de ces résultats que la composition élémentaire des matériaux est similaire à celle de beaucoup d'autres biosorbants (*cf.* § III.3.2.1). Il est à remarquer toutefois que les proportions de carbone et d'oxygène ont baissé respectivement de 10 et 9% , dans le cas de la bagasse de canne à sucre, et de 7 et 8% pour le vétiver, suite à l'incubation biologique anaérobie.

Tableau 29 : Principaux constituants élémentaires des matériaux avant et après incubation biologique anaérobie.

Matériau	C	H	N	O	S	Ca	Na	K	Mg
	<----- (% des MS) ----->						(mg.kg ⁻¹ de MS)		
Bagasse native	45,4	5,9	<0,3	44,3	<0,3	0,1	140	1300	1400
Bagasse incubée	41,2	5,7	0,8	40,4	-	-	-	-	-
Vétiver natif	39,8	5,4	0,8	40,4	<0,3	1,5	700	600	820
Vétiver incubé	36,9	4,8	0,7	37,1	-	-	-	-	-

Diverses conséquences peuvent résulter de cette légère modification de la composition élémentaire des matériaux, en rapport avec le comportement de ces derniers en solution aqueuse, notamment une baisse de l'acidité de la bagasse de canne à sucre. Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique (*cf.* § III.3.2.1), l'oxygène est mis en cause par des chercheurs pour son rôle déterminant en rapport avec le caractère acide des adsorbants, y compris les charbons actifs commerciaux.

1.2.2 Chimie de surface

1.2.2.1 Résultats de l'analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Les résultats de la caractérisation des fonctions de surface des matériaux par la méthode de Boehm sont résumés dans le Tableau 30. Il ressort de ces données que la chimie de surface de la bagasse brute est fortement affectée durant l'incubation. En particulier, l'incubation biologique a permis l'élimination des fonctions hydroxyles, qui constituent les principaux groupements fonctionnels acides de la bagasse native. De plus, des groupements fonctionnels basiques ont été créés à la surface de la bagasse incubée, parallèlement à l'accroissement des fonctions carboxyliques et lactones.

Tableau 30 : Fonctions de surface des matériaux avant et après incubation biologique.

Matériau	Fonctions carboxyliques (mmol.g ⁻¹)	Fonctions lactones (mmol.g ⁻¹)	Fonctions hydroxyles (mmol.g ⁻¹)	Fonctions basiques (mmol.g ⁻¹)
Bagasse native	0,25	0,15	1,20	0,00
Bagasse incubée	1,75	1,85	0,00	0,30
Vétiver natif	0,23	0,90	0,15	1,50
Vétiver incubé	0,23	0,90	0,15	1,50

A l'instar de la faible modification des propriétés physiques, la chimie de surface du vétiver ne semble pas non plus être affectée par l'incubation biologique. Néanmoins, la forte teneur en groupements fonctionnels basiques (1,50 mmol.g⁻¹) peut jouer un rôle déterminant dans la fixation des ions métalliques sur ce matériau. Cette propriété des fonctions basiques, selon Nagase *et al.* (1997), consiste en une déprotonation partielle ou totale des sites actifs du matériau. En effet, les protons éliminés sont remplacés par d'autres espèces chimiques qui peuvent être déplacées plus facilement par les ions métalliques (Brierley, 1990 ; Inthorn *et al.*, 1996), au moment de leur fixation sur les supports biologiques. Plusieurs chercheurs ont également mis l'accent par la suite sur l'implication directe des groupements fonctionnels de surface dans la fixation des polluants métalliques et des colorants. A titre d'exemple, en raison de leur charge négative, les fonctions carboxyliques participent activement dans la fixation des ions métalliques et des complexes formés entre ces derniers et les colorants (Vijayaraghavan et Yun, 2008). Ainsi, lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur les cellules bactériennes *Tolypothrix tenuis* traitées par contact avec des solutions alcalines, Nagase *et al.* (2005) ont attribué la meilleure sélectivité des cellules bactériennes vis-à-vis des ions Cd²⁺ à la présence des fonctions carboxyliques. Par conséquent, les quantités de cadmium fixées sur les cellules natives en présence des ions Ca²⁺ et Mg²⁺ représentent 45 et 59% de la concentration initiale de cadmium mise en solution, alors qu'elles atteignent 78% dans le cas des cellules bactériennes modifiées.

1.2.2.2 Résultats de l'analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface de la bagasse et du vétiver, la structure des deux matériaux a été observée par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges obtenus pour la bagasse avant et après incubation sont présentés sur la Figure 15. En supprimant le décalage initial, probablement dû au réglage de l'appareil, les deux spectres sont quasi-identiques.

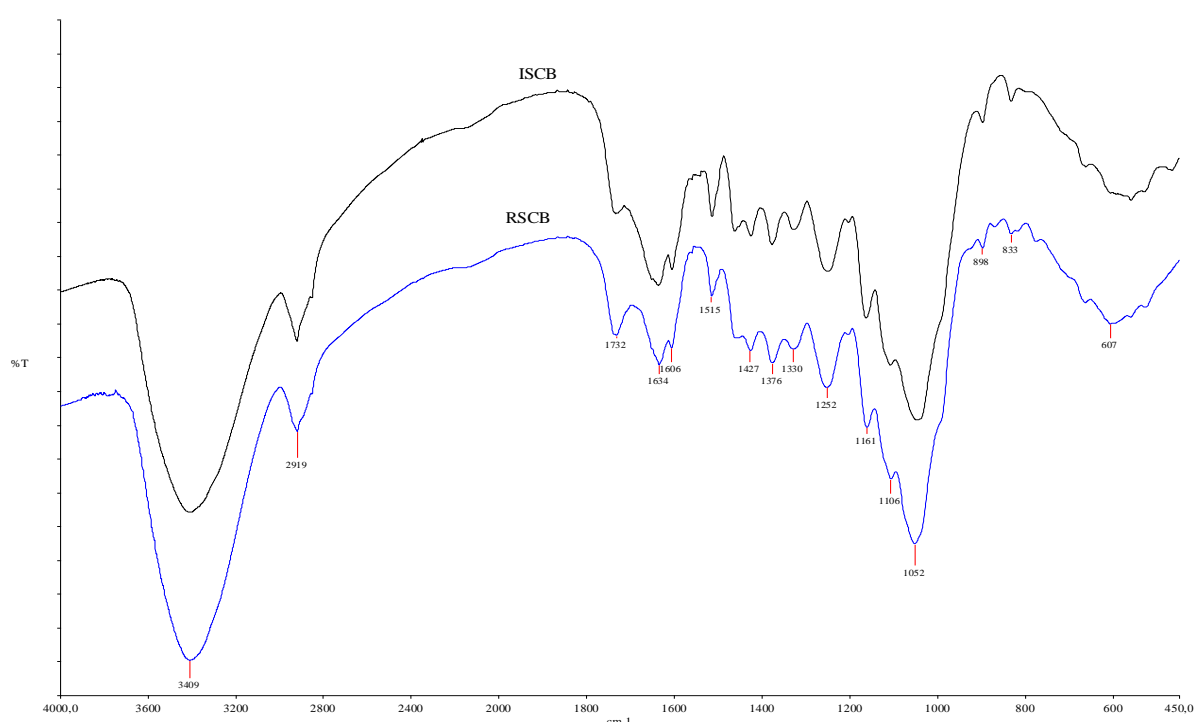


Figure 15 : Spectres Infrarouge de la bagasse native (RSCB : Raw Sugar Cane Bagasse) et de la bagasse incubée (ISCB : Incubated Sugar Cane Bagasse) : ordonnée : T(%) transmittance ; abscisse : nombre d'onde (cm^{-1}).

Les spectres infrarouges montrent une distribution de pics similaire pour les deux matériaux. Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées, tandis que la teneur du matériau incubé en groupements fonctionnels a augmenté. A titre d'exemple, le pic décelé au nombre d'onde 3499 cm^{-1} , pour lequel le spectre infrarouge du matériau natif et du matériau incubé présente un écart important, correspond probablement aux liaisons chimiques de type OH, généralement associées à la présence de groupements fonctionnels hydroxyyles.

Les spectres infrarouges obtenus pour le vétiver sont indiqués sur la Figure 16. Il convient tout d'abord de préciser que, dans le cas du vétiver, un constat inverse à celui de la bagasse a été effectué. En d'autres termes, le spectre obtenu pour le vétiver incubé est légèrement dominé par celui du vétiver natif.

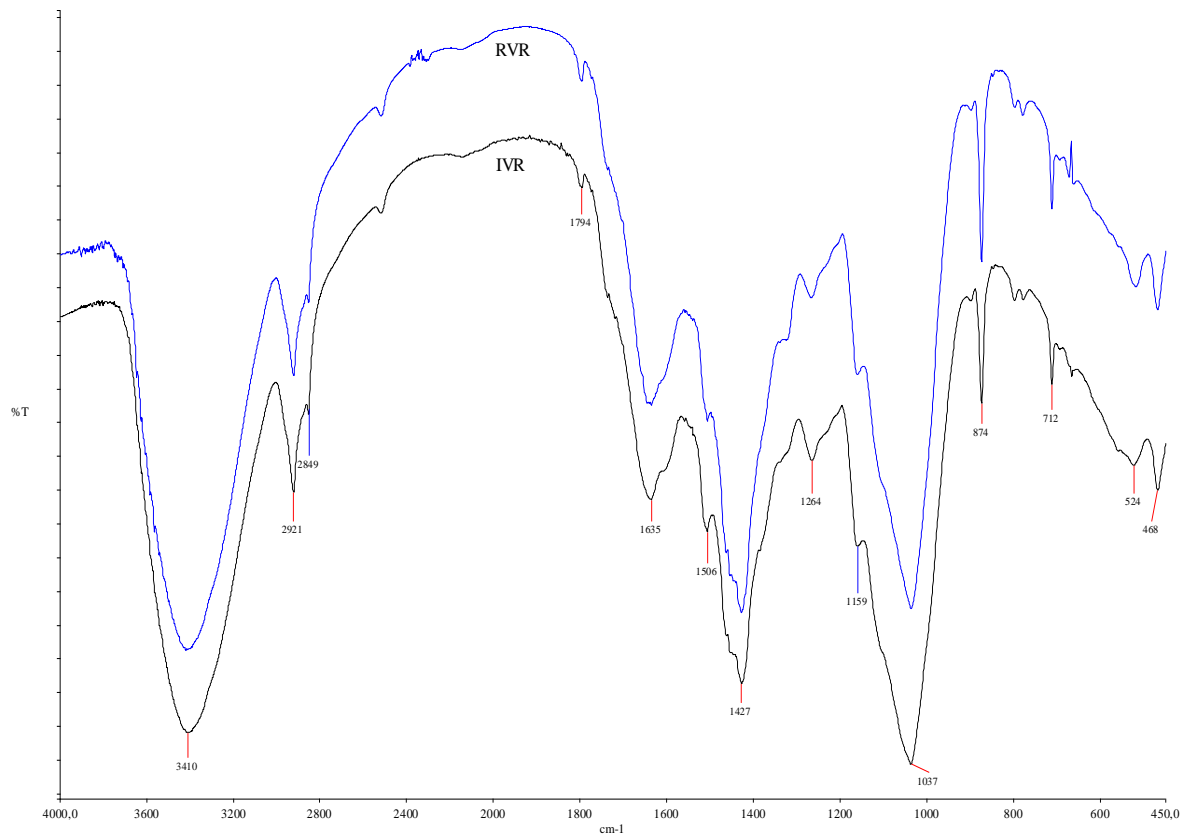


Figure 16 : Spectres Infrarouge du vétiver natif (RVR : Raw Vetiver Roots) et du vétiver incubé (IVR : Incubated Vetiver Root) : ordonnée : T(%) transmittance ; abscisse : nombre d'onde (cm^{-1}).

Ce constat suggère une légère diminution de la concentration des groupements fonctionnels du vétiver incubé. Cette diminution de la concentration des fonctions de surface du vétiver incubé, suggérée par l'analyse spectroscopique, contraste avec les résultats de la caractérisation des mêmes groupements fonctionnels par la méthode de Boehm. L'écart entre les spectres avant et après incubation est cependant faible. On peut par ailleurs observer que l'écart existant entre les spectres obtenu pour la bagasse est plus significatif que celui du vétiver. Ce qui rejoint les constats précédents relatifs aux modifications importantes entraînées au niveau des propriétés physicochimiques de la bagasse, par l'incubation biologique, comparées à celles du vétiver.

Le Tableau 31 présente les principaux pics identifiés à partir des spectres infrarouges de la bagasse et du vétiver ainsi que les fonctions chimiques qui leur sont généralement associées.

Tableau 31 : Fonctions de surface des matériaux avant et après incubation biologique.

Bagasse de canne à sucre		Racine de vétiver	
Nbre d'onde (cm ⁻¹)	Structure associée	Nbre d'onde (cm ⁻¹)	Structure associée
3409	Liaison OH	3410	Liaison OH
2919	Liaison CH ₂	2921	Liaison CH ₂
1732	Liaison C=O des structures lactones	1635	Liaison C=O et C-N des protéines
1634	Liaison C=O et C-N des protéines	1506	Liaison C-N ou N-H des protéines
1606	Liaison C=C des structures ligneuses ou C=O des acides carboxyliques	1427	Liaison CH ₂
1515	Liaison C-N ou N-H des protéines	1264	Liaison C=O des acides carboxyliques
1161	Liaison C-O-C des polysaccharides	1159	Liaison C-O-C des polysaccharides
<1000	Groupements fonctionnels phosphatés et sulfurés	<1000	Groupements fonctionnels phosphatés et sulfurés

Globalement, l'analyse des spectres de la bagasse et du vétiver avant et après incubation montre que les groupements fonctionnels actifs à la surface de ces matériaux sont constitués principalement par les liaisons –OH des polymères et polysaccharides, et les liaisons du type –CH₂ et –COOH. Très connues pour leur implication dans l'adsorption des polluants métalliques (Al-Degs *et al.*, 2006 ; Saygideger *et al.*, 2005), les liaisons chimiques identifiées par spectrométrie infrarouge sont cohérentes avec les principaux groupements fonctionnels de surface, dosés par la méthode de Boehm.

1.2.3 Fraction pariétale

Résumée dans le Tableau 32, la teneur en fibres des matériaux montre que leur matière sèche est constituée de plus de 70% de fibres pariétales, dont la cellulose représente la fraction majoritaire.

Tableau 32 : Paramètres indicateurs de la stabilité biologique des matériaux (en % MS).

Matériau	ISB	Tr (%)	Fraction soluble (%)	Hémicelluloses (%)	Cellulose (%)	Lignines (%)
Bagasse	0,14	36,0	28,0	22,2	41,6	8,2
Vétiver	0,23	49,8	15,2	26,0	35,5	23,3

ISB : Indice de Stabilité Biologique ; Tr : Taux de carbone résiduel.

Hormis la fraction soluble et la teneur en cellulose, les valeurs obtenues pour les paramètres biochimiques de la racine de vétiver sont globalement supérieures à celles de la bagasse de canne à sucre. Notamment, la teneur en lignine de la racine de vétiver est environ trois fois supérieure à celle de la bagasse, son indice de stabilité biologique calculé et son taux de carbone résiduel expliquent en partie la meilleure résistance opposée par ce substrat à la biodégradation, comparée à la bagasse de canne à sucre. L'indice de stabilité biologique peut être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$ISB = a \frac{MO}{MSo} - b \frac{Hémicellulose}{MSo} + c \frac{fraction\ Van\ Soest}{MSo} + d \frac{Lignine}{MSo} + \frac{MM}{MSo}$$

où :

MO : % matière organique

MSo : % matière organique soluble

MM : % matière minérale (a, b, c et d sont des coefficients).

Soulignons que, suite à la détermination de la teneur en fibre pariétale d'un échantillon de vétiver provenant d'Haïti, Alténor (2008) a obtenu une teneur en lignine de 33%, qui semble assez élevée par comparaison à celle obtenue dans le cadre de cette thèse. Cependant, étant donné que la fixation des ions métalliques peut être influencée substantiellement par la teneur en lignine (Gaballah et Kilbertus, 1998 ; Bailey *et al.*, 1999), on peut envisager l'obtention de meilleures capacités de fixation des ions métalliques avec le vétiver, par comparaison à celles de la bagasse. Bien que la lignine soit partiellement hydrolysable en différents composés aromatiques, susceptibles d'être eux-mêmes utilisés par certaines espèces de bactéries

(Chynoweth et Pullammanappallil, 1996), ou encore de champignons (Alonso Gutiérrez, 2005), elle est considérée comme étant quasiment non biodégradable en conditions anaérobies (Barlaz, 1996). Alors que les polysaccharides tels que la cellulose et les hémicelluloses sont convertis en sucres simples et les protéines en acides aminés, respectivement. Ainsi, l'incubation biologique anaérobie peut notamment entraîner une augmentation de la proportion de lignine des matériaux, parallèlement à une diminution de celle de la cellulose et des hémicelluloses. Argun *et al.* (2008) sont parvenus à une conclusion similaire, au terme de l'activation du cône de pin à l'aide du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). En effet, l'oxydation de ce biosorbant a conduit à un accroissement de la proportion de lignine, allant de 37,8 à 42,8%, tandis que celle de la cellulose, des hémicelluloses et des fractions extractibles a connu une diminution, allant de 34, 26 et 2,2% à 31, 24,2 et 2,0%, respectivement. Le contact entre le matériau et le réactif de Fenton a aussi entraîné une augmentation de plus de 60% de la surface spécifique du cône de pin, parallèlement au renforcement des groupements fonctionnels de surface.

Globalement, ces résultats permettent de rapprocher certaines spécificités des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse à celles des caractéristiques biochimiques d'autres biosorbants bien connus, notamment ceux qui sont disponibles dans le milieu haïtien. A titre d'exemple, la bagasse et le déchet de vétiver présentent une composition biochimique très proche de celle de l'épi de maïs, en particulier en ce qui concerne la teneur en fibres ligno-cellulosiques. En revanche, les teneurs en cellulose (41-58%), hémicelluloses (24-32%) et lignine (13-32%) déterminées par Rowell *et al.* (1997) pour un échantillon de bagasse et celles présentées par Wartelle et Marshall (2000) pour un échantillon de bagasse américaine sont éloignées des teneurs obtenues pour notre échantillon de bagasse haïtienne, particulièrement en ce qui a trait à la teneur en lignine, estimée ici à 8,2%, qui paraît nettement moins élevée que les données disponibles dans la littérature. D'autres résultats présentés par d'autres chercheurs permettent de confirmer la faible teneur en lignine de notre échantillon de bagasse. Parmi ceux-ci, l'accent est mis sur les résultats obtenus par Rao *et al.* (2002), Demirbas (2008) et Richard (1996) qui ont rapporté respectivement des teneurs en lignine de 20, 19,9 et 11-18%, déterminées pour divers échantillons de bagasse.

I.3 Propriétés en milieu aqueux

I.3.1 Capacité de rétention d'eau (CRE)

La bagasse utilisée dans cette thèse présente une capacité moyenne de rétention d'eau de 11 g.g^{-1} . Cette valeur traduit l'aptitude de ce matériau à contenir une quantité d'eau égale à 11 fois son poids sec. Guerrin (1986) a déterminée une valeur de CRE égale à 8 g.g^{-1} . L'affinité du matériau pour l'eau peut être synonyme d'augmentation de sa surface spécifique en milieu aqueux, en même temps qu'elle peut être un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques (Reddad, 2002).

I.3.2 Gonflement

Le gonflement moyen de la bagasse étudiée est égal à 25%. Ce phénomène pourrait entraver la mise en œuvre du matériau lors de la conduite des essais en colonne. Mais son effet sur le comportement du lit fixe peut être minimisé par un compactage correct.

I.3.3 Fraction soluble

I.3.3.1 Libération de matière organique soluble

Grâce à l'incubation biologique anaérobie, une diminution significative de la matière organique soluble libérée par la bagasse et la racine de vétiver a été obtenue, ce qui contribue à résoudre un des principaux problèmes liés à l'utilisation de ces types de matériaux en traitement d'eaux. Conformément à ce qui a été observé pour les groupements fonctionnels de surface et la surface spécifique, une diminution plus importante de la fraction soluble a été obtenue pour la bagasse de canne à sucre. En effet, comme l'indique le Tableau 33, une réduction de 90% du carbone organique dissous (COD) a été obtenue pour la bagasse, alors qu'elle a été de 60% environ pour la racine de vétiver.

Tableau 33 : Fraction soluble avant et après incubation biologique anaérobie.

Matériau	COD (mg.g ⁻¹)	COD (mg.g ⁻¹)
	(avant incubation)	(après incubation)
Bagasse	90,4	7,2
Vétiver	15,5	5,8

COD : Carbone Organique Dissous

Taty-Costodes *et al.* (2003) ont rapporté une réduction de 71,4% du COD, au terme de la modification de l'échantillon de sciure de pin *Pinus sylvestris* par contact avec du formaldéhyde en milieu acide. Dans notre cas, la diminution du relargage de carbone organique est due à la fois à l'activité des microorganismes qui ont converti la fraction biodégradable de la matière organique en biogaz, et à la lixiviation des matériaux par contact avec l'eau lors de l'incubation.

I.3.3.2 Libération de minéraux solubles

La mise en contact des matériaux avec de l'eau déminéralisée, selon le même ratio liquide/solide utilisé pour l'étude de la biosorption des ions métalliques, a permis d'évaluer la fraction minérale du relargage. Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 34, mettent en évidence une faible proportion de métaux lourds et une forte teneur en calcium des matériaux, particulièrement la racine de vétiver. La teneur en cations échangeables (Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺) des matériaux suggère que l'échange d'ions pourrait jouer un rôle dans les mécanismes de fixation des polluants métalliques sur les supports étudiés, comme il a été démontré par Williams et Edyvean (1997) dans le cas de l'algue marine *S. baccularia*, et par Gérente *et al.* (2000), puis par Reddad (2002) dans le cas des pulpes de betterave. Il convient toutefois de préciser que lors du contact entre les matériaux et l'eau déminéralisée, le déplacement des cations échangeables est provoqué par la fixation de protons à la surface de ces derniers, selon Fiol *et al.* (2006).

Tableau 34 : Fraction minérale du relargage avant et après incubation (mg.L⁻¹).

Matériau	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
BN	13,1	15,0	7,55	0,3	0,30	0,04	0,005	0,05	0,30
BI	8,2	3,0	1,9	3,3	0,04	0,00	0,002	0,01	0,06
VN	48,0	2,0	1,8	3,4	0,33	0,06	0,01	0,005	0,04
VI	17,0	1,6	0,7	2,8	0,06	0,02	0,002	0,006	0,03

BN : bagasse native ; BI : bagasse incubée ; VN : vétiver natif ; VI : vétiver incubé

Précisons également que la teneur des matériaux en métaux alcalins et alcalino-terreux est strictement d'origine naturelle, car le pressage des tiges de canne à sucre aussi bien que la distillation par voie sèche des racines de vétiver ne sont pas en mesure de favoriser un apport significatif en minéraux. En particulier, la croissance du vétiver haïtien est très favorisée par les sols carbonatés, d'où sa forte proportion en calcium.

Par ailleurs, la fixation des ions métalliques sur les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse peut être gênée par la présence des cations fixés naturellement sur ces supports lorsqu'ils sont en concentration plus ou moins importante, occupent certains sites actifs des matériaux ou passent en solution. En effet, les fonctions carboxyliques des pulpes de betterave, par exemple, sont très largement neutralisées par les ions Ca²⁺ présents à la surface de ce matériau (Reddad, 2002). Pour leur part, Hashim et Chu (2004) ont mis en évidence l'inhibition de la fixation des ions Cd²⁺ sur l'algue marine *S. bacularia*, par des ions Ca²⁺ en solution aqueuse.

1.3.4 pH d'équilibre

Les mesures de pH d'équilibre effectuées séparément sur des suspensions réalisées en mettant les matériaux bruts et incubés en contact avec de l'eau déminéralisée, sont résumées dans le Tableau 35. Le pH d'équilibre des suspensions a été atteint en moins de 30 minutes. Le pH de la suspension de bagasse native est fortement acide (3,7), et une augmentation de pH a été constatée après l'incubation (6,5). Plus précisément, les variations de pH enregistrées vont de 5,2 (valeur initiale) à 3,7 (pH d'équilibre) pour la bagasse native, et de 5,2 à 6,5 pour la bagasse incubée. Ces résultats corroborent les données relatives à la forte présence de groupements fonctionnels acides à la surface de la bagasse native, et à la création de fonctions basiques à la surface de la bagasse incubée.

Tableau 35 : pH d'équilibre des matériaux avant et après incubation.

Matériau	pH d'équilibre (avant incubation)	pH d'équilibre (après incubation)
Bagasse	3,7	6,5
Vétiver	8,5	8,0

En revanche, un faible écart a été observé entre le pH d'équilibre des suspensions de vétiver natif (8,5) et incubé (8,0). Il convient toutefois de souligner, que dans le cas de la racine de vétiver, toutes les mesures de pH ont affiché une tendance alcaline (Figure présentée en annexe 4). Ainsi, ce faible écart entre le pH du vétiver natif et du vétiver incubé est cohérent avec la faible modification de la chimie de surface de ce matériau, suite à l'incubation biologique. Enfin, l'augmentation de la concentration des fonctions de surface de la bagasse et la diminution de celles du vétiver, mise en évidence par la méthode de Boehm et corroborée par l'analyse spectroscopique, sont tout à fait cohérentes avec les mesures de pH d'équilibre.

1.3.4.1 Observation microscopique des matériaux après incubation

1.3.4.1.1 Observation de la bagasse incubée

L'observation de la bagasse incubée au microscope électronique à balayage a révélé la présence de débris de microorganismes au niveau des pores, comme illustré à la Figure 17.

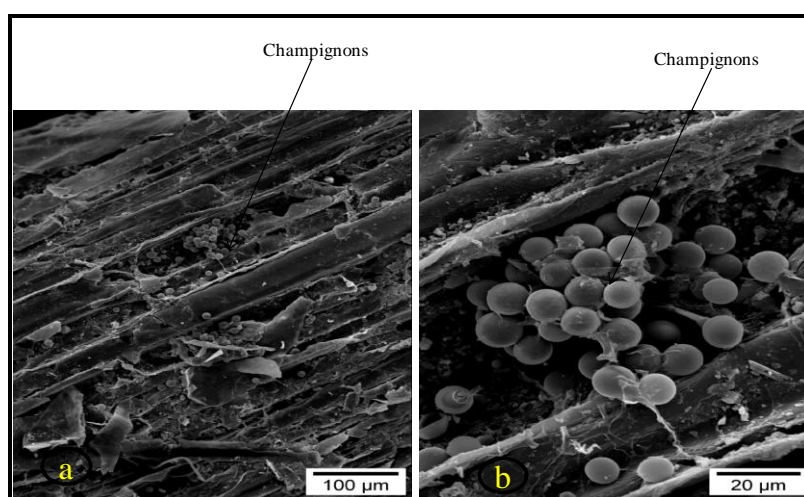


Figure 17 : Visualisation de la bagasse incubée au microscope électronique à balayage.

La morphologie et la taille de ces cellules les rapprochent des levures, qui sont des champignons généralement de forme sphérique ou ovale, par contraste avec les moisissures,

qui sont plutôt filamenteuses. Notons que la présence de ces cellules est cohérente avec le pH d'équilibre de la bagasse incubée, car les levures sont des microorganismes anaérobies facultatifs, capables de croître dans un milieu acide ou proche de la neutralité (pH = 4-6).

1.3.4.1.2 Observation du vétiver incubé

L'observation de la structure du vétiver révèle également un dépôt cellulaire, correspondant probablement à un vestige de biofilm bactérien. On peut supposer que les substances sécrétées par les microorganismes impliqués dans la dégradation du vétiver, ont provoqué la faible baisse du pH d'équilibre du matériau après l'incubation biologique anaérobie. Contrairement à la bagasse, aucun débris de champignons n'a été observé à la surface du vétiver incubé. En effet, étant des microorganismes facultatifs et acido-tolérants (pH 4 à 6) et compte tenu du pH d'équilibre du vétiver avant et après incubation (pH ≥ 8), les levures n'ont pas pu se développer et/ou encore moins subsister aux conditions opératoires imposées par le vétiver. Par conséquent, la structure floconneuse (Figure 18) observée à la surface du vétiver incubé est très probablement un vestige de biofilm bactérien.

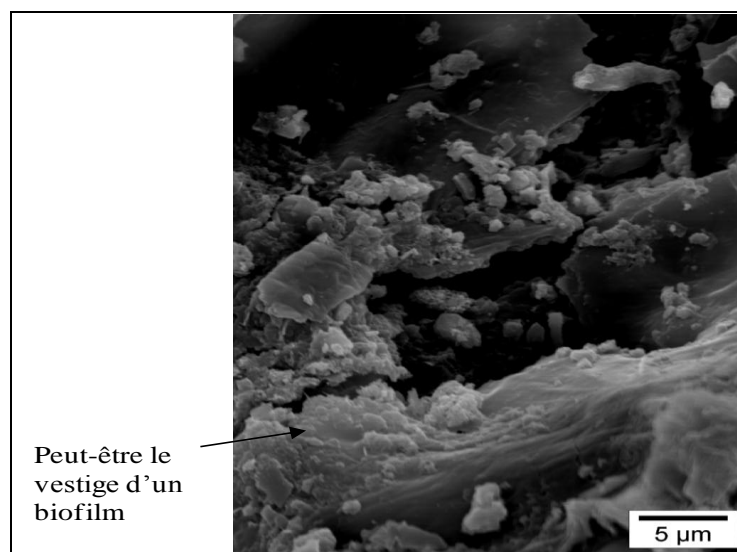


Figure 18 : Visualisation du vétiver incubé au microscope électronique à balayage.

L'activité de dégradation de la matière organique par les bactéries méthanogènes, rapportée Rouez (2008), peut être inhibée à des valeurs de pH supérieures à 8. Ainsi, la réduction du pH d'équilibre du vétiver au terme de l'incubation peut être attribuée à l'activité de production d'exopolymères des bactéries méthanogènes, en vue de créer un milieu plus favorable à leur croissance.

Par ailleurs, le fait que la surface spécifique a été faiblement affectée par la digestion anaérobie peut être considéré comme une conséquence de la teneur en lignine élevée du vétiver, mais aussi de l'absence de champignons dans la digestion de ce substrat. Car, selon Alonso Gutiérrez (2005), la dégradation des lignines a fait l'objet de nombreuses recherches, notamment dans le cadre des phénomènes liés à la pourriture du bois, l'un des substrats les plus riches en lignine, par différentes espèces de champignons, dont les levures. Ces recherches sont parvenues à la conclusion qu'en matière de dégradation de la lignine, en conditions aérobies, les rendements les plus élevés sont généralement fournis par les champignons.

1.4 Conclusion des essais de caractérisation physico-chimique des matériaux

Les essais réalisés sur les matériaux ont permis de les caractériser le plus complètement possible par rapport à leur comportement physique, chimique, ainsi que leurs propriétés en solution aqueuse. Les principales caractéristiques des matériaux sont résumées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Synthèse des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux.

	Bagasse native	Bagasse incubée	Vétiver natif	Vétiver incubé
Caractéristiques physiques				
Humidité (% masse humide)	30,8	-	7,1	-
Teneur en cendres (% MS)	6,3	-	8,6	-
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	0,67	1,53	1,25	1,27
Caractéristiques chimiques				
Fonctions carboxyliques (mmol.g ⁻¹ MS)	0,25	1,75	0,23	0,23
Fonctions lactones (mmol.g ⁻¹ MS)	0,15	1,85	0,9	0,9
Fonctions hydroxyles (mmol.g ⁻¹ MS)	1,2	0,0	0,15	0,15
Fonctions basiques (mmol.g ⁻¹ MS)	0,0	0,3	1,5	1,5
Teneur en lignine	8,2	-	23,3	-
Gonflement (%)	25,0	-	-	-
Capacité de rétention d'eau (g.g ⁻¹)	11,0	-	-	-
Matière organique soluble (mg.g ⁻¹ MS)	90,4	7,2	15,5	5,8
pH d'équilibre	3,7	6,5	8,5	8,0

A la lumière de ces résultats, il apparaît que les propriétés de la bagasse de canne à sucre sont sensiblement affectées par l'incubation biologique anaérobie, tandis que celles du vétiver sont demeurées quasi-inchangées. Dans le cas de la bagasse, parmi les résultats les plus marquants figurent notamment le renforcement des groupements fonctionnels carboxyliques et lactones, parallèlement à l'élimination des groupements hydroxyles et la création de fonctions basiques. Les spectres infrarouges montrent une distribution similaire des pics identifiés pour la bagasse et la racine de vétiver avant et après incubation. Les liaisons chimiques associées aux spectres infrarouges sont connues pour leur implication dans l'adsorption des ions métalliques et

colorants, et sont cohérentes avec les principaux groupements fonctionnels déterminés par la méthode de Boehm.

D'un autre côté, la bagasse native présente un pH d'équilibre fortement acide, suite au relargage de quantités importantes de protons en solution, ayant la capacité d'entrer en compétition avec les ions métalliques ou les molécules de colorants pour les mêmes sites actifs disponibles à la surface du matériau, ce qui peut être préjudiciable à la biosorption de ces polluants. En revanche, le pH d'équilibre proche de la neutralité de la bagasse incubée est cohérent avec la création des fonctions basiques à la surface de ce matériau, et laisse présager des conditions opératoires plus favorables à la fixation des ions métalliques. Sur un autre plan, l'utilisation de la bagasse dans un procédé de traitement des eaux sera grandement facilitée par la réduction du relargage de matière organique dissoute de 90%, suite à l'incubation.

Par ailleurs, malgré les faibles modifications enregistrées au niveau des propriétés physiques et chimiques du vétiver, ce matériau présente une concentration en groupements fonctionnels basiques et une teneur en lignine respectivement cinq et trois fois plus grande que celles de la bagasse de canne à sucre, ce qui suggère des propriétés de fixation intéressantes vis-à-vis des ions métalliques, peut-être même plus intéressantes que celles de la bagasse. Enfin, le contact entre les matériaux et l'eau déminéralisée conduit à la libération de cations échangeables (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) en solution aqueuse, qui sont parfois en concentrations importants, ce qui permet d'envisager un éventuel mécanisme d'échange d'ions.

La section suivante présente les résultats des essais d'adsorption d'ions métalliques et de colorants sur la bagasse de canne à sucre et la racine de vétiver, en vue d'évaluer le potentiel d'utilisation pour l'épuration des effluents. Ces résultats concernent principalement les expériences en milieu dispersé réalisées sur des effluents synthétiques.

II. BIOSORPTION DES POLLUANTS METALLIQUES

II.1 Biosorption sur la bagasse en milieu dispersé

II.1.1 Effet de la taille des particules de bagasse de canne à sucre

Pour mieux définir les conditions opératoires des essais de biosorption, les ions Pb^{2+} ont été choisis en vue d'évaluer l'influence de la taille des particules sur la performance de la bagasse native en rapport avec la fixation des ions métalliques en solution aqueuse. En effet, Gérente *et al.* (2000) ont mis en évidence l'augmentation de la vitesse initiale de fixation des ions Cu^{2+} sur la pulpe de betterave, en fonction de la taille des particules qui varie de 0,125 à 0,25 mm et de 0,25 à 0,5 mm, comparativement à la vitesse initiale obtenue pour les particules de taille comprise entre 0,5 et 1 mm. Pour leur part, Leusch *et al.* (1995) ont obtenu des capacités d'adsorption plus grandes pour les algues *S. fluitans* et *A. nodosum* vis-à-vis des ions métalliques au moyen de particules de taille allant de 0,841 à 1 mm, par comparaison à la performance des particules taille inférieure. Ainsi, la bagasse broyée a été répartie en trois fractions granulométriques, qui correspondent aux quantités de particules retenues sur les tamis de maille 500 μm , 800 μm et 1mm. La Figure 19 présente les isothermes de fixation des ions Pb^{2+} sur les particules de matériau isolées. Il apparaît clairement que la taille des particules exerce une influence négligeable, voire nulle, sur la fixation des ions Pb^{2+} sur la bagasse native. Le Tableau 37 donne les capacités maximales de fixation calculées selon les modèles de Freundlich et de Langmuir.

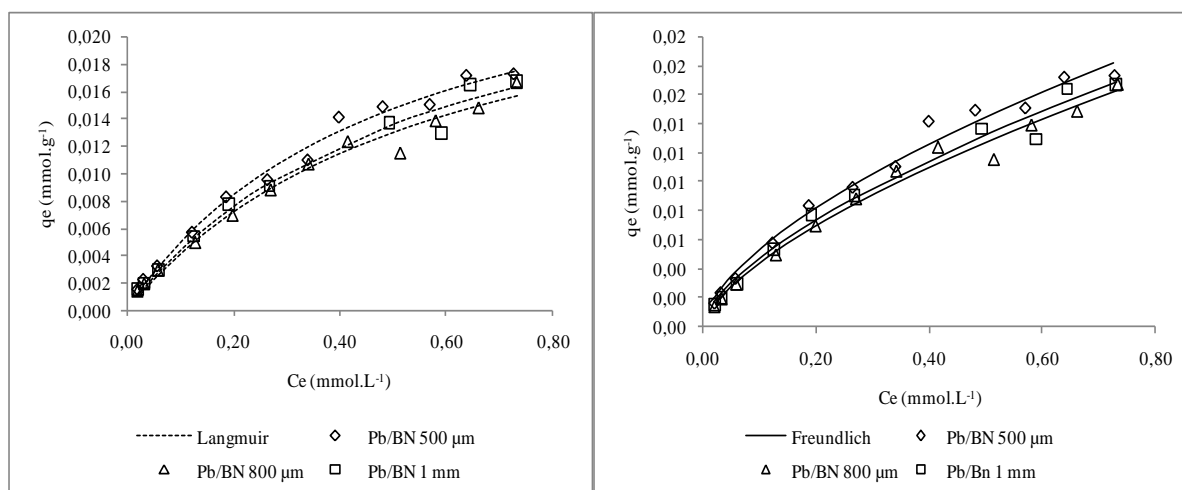


Figure 19 : Fixation du plomb sur la bagasse, selon la taille des particules (pH_{eq} compris entre 3 et 3,4 ; température = 20 °C ; 10 g.L^{-1} de bagasse ; temps de contact = 24 h).

La capacité de biosorption de la bagasse native vis-à-vis du plomb s'avère donc indépendante de la granulométrie, dans la plage testée ici. On peut penser que ce résultat est lié à la faible étendue de granulométrie testée, qui n'induit pas d'effet observable sur la biosorption du plomb dans nos conditions expérimentales.

Tableau 37 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Pb^{2+} sur la bagasse, selon la taille des particules (pH_{eq} compris entre 3 et 3,4 ; température = 20 °C ; 10 g.L^{-1} de bagasse ; temps de contact = 24 h).

Diamètre	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	K_F ($\text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	r^2	q_m (mmol.g^{-1})	b (L.mmol^{-1})	r^2
500 µm	0,022	0,62	0,99	0,029	2,02	0,99
800 µm	0,020	0,64	0,99	0,028	1,73	0,99
1 mm	0,021	0,64	0,99	0,029	1,74	0,99

L'écart entre les capacités de fixation du matériau vis-à-vis des ions Pb^{2+} n'étant pas significatif dans la gamme testée, la différence de la taille des particules de bagasse de canne à sucre n'a plus été prise en compte dans les essais, c'est-à-dire que le matériau utilisé dans les autres essais est un mélange des différentes fractions granulométriques. Enfin, compte tenu de ce résultat, on peut supposer que l'accroissement de la surface spécifique est négligeable, pour les tailles de particules considérées ou, dans le cas contraire, que la surface spécifique influence très peu la capacité du matériau à fixer des ions métalliques. En d'autres termes, la biosorption des ions métalliques sur la bagasse pourrait être due principalement à la présence des groupements fonctionnels de surface.

II.1.2 Effet de l'incubation biologique sur les cinétiques de fixation des ions Pb^{2+} sur la bagasse de canne à sucre

Afin de déterminer les conditions opératoires, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre l'équilibre de biosorption pour la détermination des isothermes à l'équilibre, les cinétiques de fixation des ions Pb^{2+} ont été étudiées pour la bagasse native et incubée à des concentrations en ions métalliques identiques, et inférieures au domaine de précipitation de l'hydroxyde. Les résultats présentés sur la Figure 20 indiquent que l'équilibre entre phase solide et liquide est atteint au bout de 300 minutes.

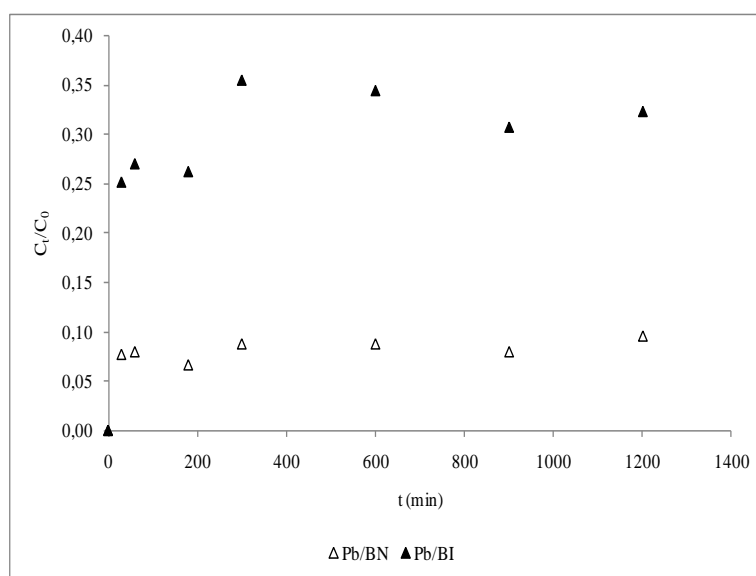


Figure 20 : Courbes cinétiques de fixation du plomb sur la bagasse : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; pH_{eq} = 3,2-3,5 et 4,3-6,5 respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h).

Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des équations de pseudo-premier et second ordre, et du modèle intraparticulaire. Les faibles coefficients de corrélation (r^2) obtenus pour les modèles de premier ordre et intraparticulaire indiquent la mauvaise description des cinétiques de fixation des ions Pb^{2+} par ces derniers, ou encore que la biosorption des ions métalliques est faiblement influencée par la structure poreuse, en ce qui concerne le modèle intraparticulaire. En revanche, de meilleures corrélations ont été obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre, comme l'illustre la Figure 21.

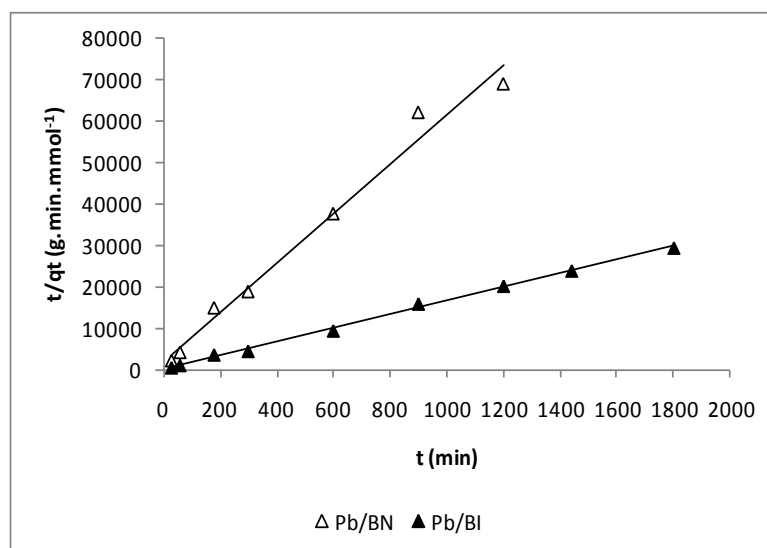


Figure 21 : Courbes cinétiques de fixation du plomb sur la bagasse et la linéarisation selon un modèle de pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; pH_{eq} = 3,2-3,5 et 4,3-6,5 respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que la fixation des ions Pb²⁺ sur la bagasse de canne à sucre est en majeure partie imputable à la chimisorption. En effet, Ho et McKay (1998, 1999), indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux. Ces résultats viennent d'ailleurs étayer l'hypothèse formulée dans la section précédente selon laquelle la fixation des ions métalliques sur la bagasse pourrait être due principalement aux groupements fonctionnels de surface. Les résultats montrent d'autre part que l'incubation biologique a influencé la cinétique de fixation. En effet, les données présentées dans le Tableau 38 mettent en évidence une augmentation de plus de 600% de la vitesse initiale de biosorption (v_0) des ions Pb²⁺ sur la bagasse de canne à sucre. La valeur de la constante cinétique de pseudo-second ordre (k) a diminué de 45%.

Tableau 38 : Constantes cinétiques de fixation des ions Pb^{2+} sur la bagasse, selon le modèle du pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; pH_{eq} = 3,2-3,5 et 4,3-6,5 respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h.

Matériau	Métal	C_0 (mmol.L ⁻¹)	q_e (mmol.g ⁻¹)	v_0 (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	k (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	r^2
Bagasse native	Plomb	1,82	0,017	5.10^{-4}	1,87	0,98
Bagasse incubée	Plomb	1,82	0,06	38.10^{-4}	1,03	0,99

Signalons que d'autres chercheurs ont fait état de modification des paramètres cinétiques de biosorbants, suite à leur pré-traitement. A titre d'exemple, lors de l'étude des cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} et Cu^{2+} sur la pulpe de betterave Reddad *et al.* (2002) ont obtenu une augmentation de la capacité de fixation à l'équilibre (q_e) de la pulpe saponifiée vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cu^{2+} , parallèlement à une diminution de la vitesse initiale (v_0) du matériau saponifié, par rapport à celle du support natif, pour des temps d'équilibre identiques. Le temps d'équilibre de fixation des ions Cd^{2+} sur l'enveloppe de riz est passé de 600 à 60 minutes, suite à la modification des propriétés physico-chimiques de ce matériau, par contact avec le bicarbonate de sodium (Kumar *et* Bandyopadhyay, 2006).

II.1.3 Isothermes de biosorption d'ions métalliques présents dans des effluents synthétiques en système monocomposé sur la bagasse native et incubée

Les isothermes de fixation des ions métalliques obtenues sur la bagasse native et incubée sont comparées dans les Figures 22 à 24. La fixation des polluants métalliques sur la bagasse native a été réalisée dans une plage de pH d'équilibre compris entre 3 et 3,4 pour le plomb ; 3,1 et 3,3 pour le cadmium et le zinc ; 3,2 et 3,5 pour le nickel ; 3,2 et 4,1 pour le cuivre. Les résultats concernant la bagasse incubée ont été obtenus pour des valeurs de pH d'équilibre comprises entre 4,7 et 7,5 pour le cuivre ; 7,3 et 8,2 pour le nickel ; 6,5 et 8,0 pour le cadmium ; 4,9 et 7,9 pour le plomb ; 5,8 et 7,4 pour le zinc. Ces valeurs de pH d'équilibre garantissent l'absence ou l'effet quasi-négligeable de la précipitation des hydroxydes dans les conditions expérimentales de nos essais. Les modèles de Langmuir et de Freundlich, appliqués aux données expérimentales relatives à la fixation des ions métalliques Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ont permis de décrire les isothermes, comme illustré dans le Tableau 39 pour la bagasse native et 40 pour la bagasse incubée. Ces tableaux regroupent les constantes q_m , b , K_F , $1/n$ et le coefficient de détermination (r^2). Le Tableau 39 montre que la fixation des ions métalliques sur la bagasse native, par rapport aux valeurs de q_m , suit l'ordre d'affinité

$Pb^{2+} \sim Cu^{2+} \sim Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. La biosorption des ions métalliques sur la bagasse native a été décrite de façon satisfaisante par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Notons que l'ordre de fixation des ions métalliques varie d'un matériau à l'autre. En effet, lors de l'étude de la fixation de métaux lourds sur deux algues marines, Leusch *et al.* (1995) ont obtenu la séquence d'affinité $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ pour le *Sargassum fluitans*, et $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ pour le *Ascophyllum nodosum*. Pour leur part, Ahmady-Asbchin *et al.* (2009) ont rapporté l'ordre d'affinité $Pb^{2+} \sim Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ pour l'algue *Fucus serratus*. Enfin Reddad (2002) a mis en évidence la séquence d'affinité $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ pour la pulpe de betterave, qui coïncide avec celle obtenue pour la bagasse native dans le cadre de cette thèse. Les diverses séquences de fixation des ions métalliques sur les biosorbants reflètent l'existence de nombreux paramètres inhérents aux adsorbants et aux ions métalliques qui sont susceptibles d'influencer les mécanismes de biosorption et, de ce fait, la séquence d'affinité. Ainsi, Reddad (2002) a mis en évidence une bonne corrélation entre les capacités maximales de fixation (q_m) de la pulpe de betterave vis-à-vis des ions métalliques, la constante de première hydrolyse, l'électronégativité et l'index ionique des ions métalliques. En ce qui a trait au rôle de la structure d'un adsorbant, en rapport avec les mécanismes de fixation des polluants, Kadirvelu *et al.* (2000) ont obtenu la séquence d'affinité $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+}$, lors de l'étude de la fixation de ces substances sur des tissus de charbon actif et ont argumenté que la faible capacité de fixation des matériaux vis-à-vis du plomb était due à son encombrement stérique. Dans le cas de la séquence d'affinité des ions métalliques sur la bagasse native, la meilleure performance est obtenue vis-à-vis du plomb, ce qui montre que la fixation des ions métalliques sur ce matériau n'est pas entravée par l'encombrement stérique, et confirme par la même occasion que la fixation des ions métalliques sur la bagasse native est majoritairement influencée par les fonctions de surface.

Tableau 39 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich des isothermes de fixation des ions métalliques sur la bagasse native : température = 20 °C ; concentration de bagasse = 10 g.L⁻¹.

Métal	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	K _F (mmol ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	1/n	r ²	q _m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r ²
Plomb	0,022	0,6	0,99	0,029	2,0	0,99
Cuivre	0,010	0,7	0,99	0,028	0,6	0,98
Zinc	0,012	0,8	0,99	0,027	0,8	0,99
Cadmium	0,016	0,6	0,95	0,023	2,0	0,95
Nickel	0,021	1,0	0,98	0,015	2,2	0,94

A l'exception du nickel, 1/n est inférieur à 1 pour tous les ions métalliques, ce qui, selon Kadirvelu *et al.* (2000), confirme la fixation favorable des ions métalliques sur la bagasse. De même, sauf pour les ions Ni²⁺, les valeurs de b relatives à la fixation des ions métalliques sur la bagasse incubée sont supérieures à celles de la bagasse native, ce qui suggère une meilleure affinité du matériau incubé vis-à-vis des ions métalliques.

Tableau 40 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich des isothermes de fixation des ions métalliques sur la bagasse incubée : température = 20 °C ; concentration de bagasse = 5 g.L⁻¹.

Métal	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	K _F (mmol ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	1/n	r ²	q _m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r ²
Cuivre	0,14	0,33	0,96	0,12	21,4	0,98
Plomb	0,11	0,2	0,89	0,09	680,4	0,99
Nickel	0,06	1,0	0,93	0,06	1,3	0,92
Cadmium	0,06	0,3	0,97	0,05	31,4	0,99
Zinc	0,05	0,3	0,91	0,05	22,2	0,97

Par ailleurs, les capacités de fixation de la bagasse native vis-à-vis des ions métalliques peuvent être considérées comme faibles, par comparaison à celles d'autres adsorbants, tels que les charbons actifs commerciaux en grains ou en poudre et certains biosorbants. A titre d'exemple, la capacité maximale de fixation de la bagasse native vis-à-vis du cadmium est en moyenne 6 fois moins importante que celle de l'écorce de pin (Vasquez *et al.*, 2002). Reddad *et al.* (2002) ont obtenu une capacité maximale de fixation pour la pulpe de betterave vis-à-vis

du plomb qui est 17 fois supérieure à celle de la bagasse native. La capacité d'adsorption de la bagasse native vis-à-vis du cadmium est 3 fois moins élevée que celle obtenue par (Leyva-Ramos *et al.*, 1997) pour le Filtrasorb 400. An *et al.* (2001) ont rapporté des capacités d'adsorption de 0,08 et 0,13 mmol Pb²⁺.g⁻¹, obtenues pour deux charbons actifs commerciaux en poudre et en grains, qui sont 2,7 et 4,5 fois supérieures à celle de la bagasse native. En revanche, les capacités maximales de fixation de la bagasse native vis-à-vis des ions Cu²⁺ et Ni²⁺ obtenues dans le cadre de cette thèse sont nettement supérieures à la capacité d'adsorption de 0,005 mmol Cu²⁺.g⁻¹, rapportée par Demirbas (2008) et celle de 1,7.10⁻⁵ mmol Ni²⁺.g⁻¹ obtenue par Rao *et al.* (2002), pour deux échantillons de bagasses différentes.

La faiblesse des capacités de fixation de la bagasse native vis-à-vis des polluants métalliques pourrait être due à la répulsion électrostatique, entre les ions métalliques et des sites actifs du biosorbant, porteurs de charges positives, étant donné les valeurs de pH d'équilibre fortement acide mesurées au terme de la fixation de tous les ions métalliques sur la bagasse native. En effet, les valeurs de pH initial et final varient en moyenne de 4,9 ± 0,1 à 3,1 ± 0,1 pour le plomb, de 5,3 ± 0,5 à 3,4 ± 0,3 pour le cuivre, de 5,2 ± 0,1 à 3,1 ± 0,1 pour le zinc, de 5,3 ± 0,1 à 3,1 ± 0,1 pour le cadmium, de 5,5 ± 0,1 à 3,3 ± 0,1 pour le nickel. Ces données indiquent la tendance de la bagasse native à acidifier son milieu, par la libération de protons qui peuvent entrer en compétition avec les ions métalliques pour les mêmes sites actifs du biosorbant. Cet argument a été utilisé par de nombreux chercheurs pour expliquer la faible performance de plusieurs biosorbants, à des valeurs de pH de l'ordre de 2 et 5. A titre d'exemple, lors de l'étude de la fixation du cadmium sur des algues marines, Kaewsarn et Yu (2001) ont argumenté qu'aux faibles valeurs de pH les protons peuvent occuper la quasi-totalité des sites actifs des matériaux, en laissant les ions métalliques en solution. De nombreux autres matériaux soumis à des conditions opératoires similaires présentent le même comportement, parmi lesquels figurent le tronc de papaye (*Carica papaya*) (Saeed *et al.*, 2005), les noyaux d'olive (Fiol *et al.*, 2006) et l'enveloppe de riz (Kumar et Bandyopadhyay, 2006).

Les Figures 22 à 24 montrent que les propriétés adsorbantes du matériau ont été fortement améliorées grâce à l'incubation biologique. En effet, il apparaît que, pour tous les ions métalliques, la bagasse incubée présente des capacités de fixation à l'équilibre qui ont été multipliées respectivement par un facteur de 2 pour les ions Zn²⁺ et Cd²⁺; 3 pour les ions Pb²⁺; 4 pour les ions Ni²⁺ et Cu²⁺ (Tableau 39 et 40). En se basant sur les capacités

maximales de fixation (q_m), la séquence d'affinité de la bagasse incubée vis-à-vis des ions métalliques correspond à l'ordre d'affinité $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} \sim Cd^{2+} \sim Zn^{2+}$, et met en évidence une modification de la séquence d'affinité obtenue avec la bagasse native. La séquence d'affinité $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$ a été mise en évidence par Brady *et al.* (1994) pour des champignons traités à l'aide d'une solution alcaline. Dronnet *et al.* (1998) ont rapporté l'ordre de fixation $Cu^{2+} \sim Pb^{2+} \gg Zn^{2+} \sim Cd^{2+} > Ni^{2+}$ pour la pulpe de betterave saponifiée. Pour leur part, Vaughan *et al.* (2001) ont obtenu la séquence de fixation $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$ pour des enveloppes de graines de soja et des épis de maïs modifiés successivement par contact avec l'hydroxyde de sodium et l'acide citrique. Compte tenu que la bagasse a une tendance alcaline et que les trois autres séquences de fixation prises en exemple sont dominées par le cuivre et qu'elles sont obtenues pour des matériaux traités par des solutions alcalines, on peut supposer que la présence de groupements fonctionnels basiques à la surface de ces matériaux soit plus favorable à la fixation des ions Cu^{2+} , par comparaison aux autres ions métalliques. La différence observée entre la séquence de fixation des ions métalliques sur la bagasse native et la bagasse incubée pourrait être due également à un meilleur accès des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} à la surface interne de la bagasse incubée, en raison de leur petite taille (*cf.* Tableau 22) comparativement à la taille des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , compte tenu de l'augmentation de la dimension des pores de la bagasse incubée.

Par ailleurs, contrairement à ce qui a été observé avec la bagasse native, la mesure du pH avant et après mise en contact de la bagasse incubée avec les solutions métalliques met en évidence une augmentation du pH d'équilibre de la suspension, qui tend vers la neutralité. En effet, les valeurs de pH initial et final varient en moyenne respectivement entre $5,1 \pm 0,4$ à $6,5 \pm 1$ pour le plomb ; $5,2 \pm 0,1$ à $5,7 \pm 1$ pour le cuivre ; $5,9 \pm 0,2$ à $6,7 \pm 0,6$ pour le zinc ; $5,5 \pm 0,1$ à $7,1 \pm 0,5$ pour le cadmium ; $5,4 \pm 0,1$ à $8,0 \pm 0,2$ pour le nickel. Par conséquent, la création de groupements fonctionnels basiques à la surface de la bagasse incubée peut être mise en lien direct avec l'augmentation du pH d'équilibre. Il convient également de préciser la nette amélioration de la performance de la bagasse incubée dans le domaine des faibles concentrations, à l'exception des résultats obtenus pour les ions Ni^{2+} . Ainsi, des rendements de biosorption atteignant plus de 94% ont été obtenus pour la plupart des ions métalliques.

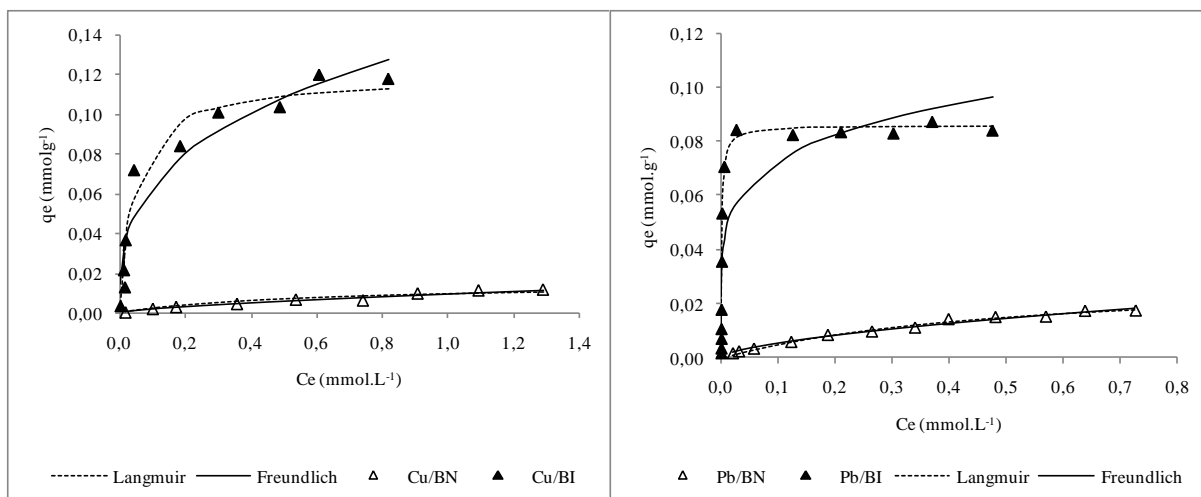


Figure 22 : Fixation des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} sur la bagasse native et incubée : température = 20 °C ; concentration respective de matériau natif et incubé = 10 et 5 g.L^{-1} .

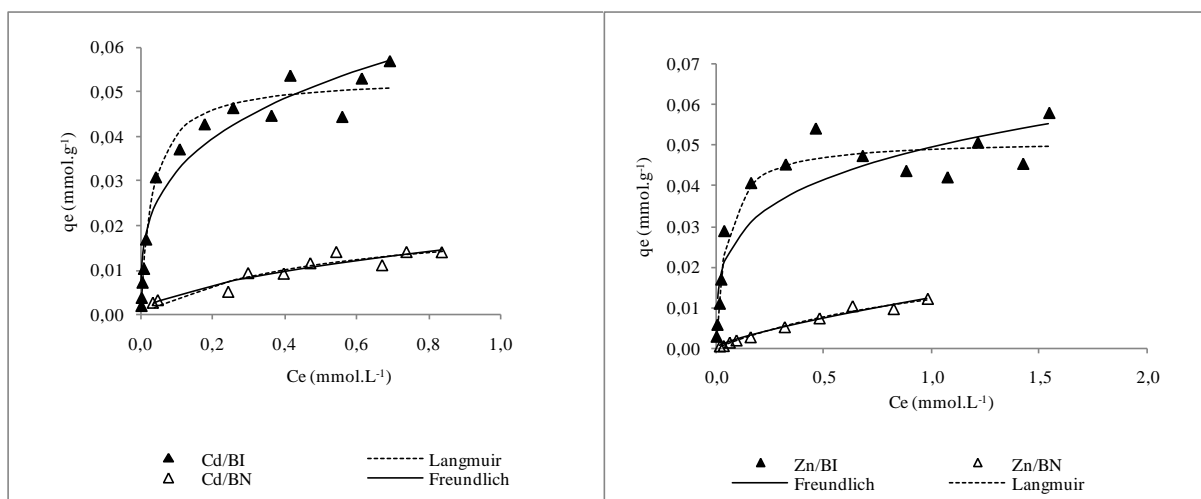


Figure 23 : Fixation des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} sur la bagasse native et incubée : température = 20 °C ; concentration respective de matériau natif et incubé = 10 et 5 g.L^{-1} .

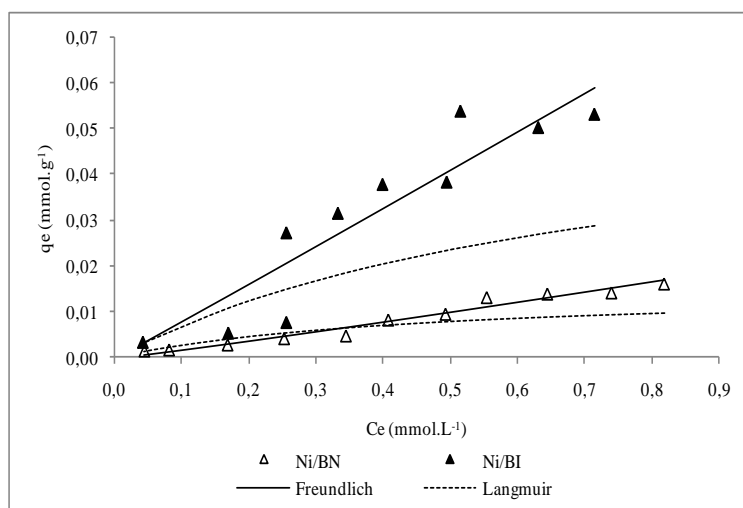


Figure 24 : Fixation des ions Ni^{2+} sur la bagasse native et incubée : température = 20 °C ; concentration respective de matériau natif et incubé = 10 et 5 g.L⁻¹.

La capacité de fixation de la bagasse incubée vis-à-vis des ions Cu^{2+} (0,14 mmol.g⁻¹) est très proche de celle (0,17 mmol Cu^{2+} .g⁻¹) obtenue par Wartelle et Marshall (2000), à l'aide de la bagasse traitée par contact avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Il en est de même pour la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,14 mmol.g⁻¹) du cône de pin traité par contact avec le réactif de Fenton, rapportée par Argun *et al.* (2008) et celle (0,107 mmol Pb^{2+} .g⁻¹) de la sciure de pin *Pinus sylvestris* traitée par contact avec du formaldéhyde en milieu acide (Taty-Costodes *et al.*, 2003). Cependant, de nombreux autres biosorbants natifs ou chimiquement modifiés présentent des capacités d'adsorption nettement supérieures à celles de la bagasse incubée. A titre d'exemple, on peut mentionner la pulpe de betterave native, dont les capacités d'adsorption vis-à-vis du nickel et du cuivre atteignent respectivement 0,202 et 0,33 mmol.g⁻¹ (Reddad *et al.*, 2002), le cône de pin traité par contact avec le réactif de Fenton qui présente une capacité d'adsorption de 0,29 mmol.g⁻¹ vis-à-vis du cadmium (Argun *et al.*, 2008), l'enveloppe de riz traité par contact avec l'hydroxyde de sodium, dont la capacité maximale d'adsorption vis-à-vis du cadmium est estimée à 0,18 mmol.g⁻¹ (Kumar et Bandyopadhyay, 2006), la sciure de pin *Pinus sylvestris* traitée à l'aide du formaldéhyde en milieu acide, dont la capacité maximale d'adsorption vis-à-vis du cadmium est estimée à 0,17 mmol.g⁻¹ (Taty-Costodes *et al.*, 2003). La performance de la bagasse incubée est au moins 10 fois inférieure à celle (1,27 mmol Cu^{2+} .g⁻¹) obtenue par Wartelle et Marshall (2000) pour de la bagasse traitée successivement par l'hydroxyde de sodium et l'acide citrique. Ces données montrent que l'efficacité de la bagasse incubée pour la fixation d'ions métalliques est quasi-équivalente ou inférieure à celle d'autres matériaux chimiquement modifiés, selon le polluant et le matériau considérés. En revanche, les coûts de modification de ces matériaux sont

parfois plus élevés que ceux de l'incubation biologique anaérobie, du fait que les réactifs chimiques utilisés sont généralement importés des pays industrialisés. Alors que, sur un autre plan, l'incubation biologique anaérobie nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques, et la sobriété de la mise en œuvre en fait une technique adaptée au contexte des pays en développement, en particulier Haïti.

II.1.4 Facteurs responsables de l'augmentation des capacités de fixation des ions métalliques par la bagasse incubée

Compte tenu que la surface spécifique de la bagasse incubée ($1,53 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) est environ deux fois plus élevée que celle du matériau natif ($0,67 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), il peut être supposé que l'accroissement de la surface spécifique a entraîné la création de nouveaux sites actifs à la surface de la bagasse incubée, qui seraient responsables de l'augmentation des capacités de fixation. Toutefois, d'autres arguments démontrent que l'augmentation des capacités de fixation est peu influencée par l'accroissement de la surface spécifique. En effet, le Tableau 41 montre que les capacités de fixation de deux charbons actifs en grain et en poudre vis-à-vis du zinc et du cadmium sont du même ordre de grandeur que celles de la bagasse, alors que leur surface spécifique est au moins 500 fois plus élevée. Il ressort de cette comparaison que les deux types de matériaux présentent des mécanismes d'adsorption différents. Par conséquent, d'autres facteurs pourraient jouer un rôle déterminant dans les mécanismes de fixation des polluants métalliques sur la bagasse de canne à sucre. Parmi lesquels figure l'augmentation du pH, de la proportion de lignine et de la concentration des groupements fonctionnels de surface.

Tableau 41 : Capacités de fixation des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} par des charbons actifs comparées à celles de la bagasse.

Référence	C_0 (mmol.L ⁻¹)	Adsorbant	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	q_m (mmol.g ⁻¹)
Lu et Chiu (2006)	0,15-1,2	PAC	852	Zn^{2+} :0,20
An <i>et al.</i> (2001)	1-3	PAC	nd	Cd^{2+} : 0,03
An <i>et al.</i> (2001)	1-3	GAC	1032	Cd^{2+} : 0,03
Cette étude	0-2	BN	0,67	Cd^{2+} : 0,023
Cette étude	0-3,7	BN	0,67	Zn^{2+} : 0,027
Cette étude	0-2	BI	1,53	Cd^{2+} : 0,05
Cette étude	0-3,7	BI	1,53	Zn^{2+} : 0,05

nd: non disponible

Le pH d'équilibre (pH = 6,53) de la bagasse incubée indique une réduction de la concentration des protons en solution par rapport à la bagasse native. Par conséquent, il peut être supposé que la diminution de la compétition entre les ions métalliques et les protons a créé des conditions favorables à l'augmentation des capacités de fixation. En effet, les protons éliminés sont remplacés par d'autres espèces chimiques pouvant être déplacées plus facilement par les ions métalliques (Brierley, 1990 ; Inthorn *et al.*, 1996), au moment de leur fixation sur les supports biologiques.

L'accroissement de la proportion de lignine peut également constituer un argument qui peut être pris en compte en vue d'expliquer l'augmentation des capacités de fixation de la bagasse incubée vis-à-vis des ions métalliques. Pour Bailey *et al.* (1999), la teneur en lignine peut jouer un rôle important dans la biosorption des ions métalliques, en raison de la présence des groupements phénols et d'autres fonctions de surface. Notons toutefois que la teneur en lignine de la bagasse étudiée dans le cadre de cette thèse équivaut à 8,22% de la matière sèche, mais celle de la bagasse incubée n'a pas pu être déterminée, en raison d'une trop faible quantité de bagasse incubée disponible. Néanmoins, Van Soest (1994) rapporte que la dégradation de la lignine intervient principalement en conditions aérobies et, à l'inverse, elle est considérée comme non biodégradable en conditions anaérobies. Par conséquent, il peut être supposé un accroissement de la proportion de lignine de la bagasse incubée,

comparativement à celle de la bagasse native, ce qui peut contribuer à l'augmentation des capacités de fixation.

En dernier lieu, l'augmentation de la concentration des fonctions carboxyliques et lactones, respectivement de 600% et de plus de 1000%, ainsi que la concentration des fonctions basiques, qui est passée de zéro à $0,3 \text{ mmol.g}^{-1}$, constitue probablement le principal facteur explicatif de l'augmentation des capacités d'adsorption de la bagasse vis-à-vis des polluants métalliques. En raison de leur charge négative, les fonctions carboxyliques participent activement dans la fixation des ions métalliques et des complexes formés entre ces derniers et les colorants (Vijayaraghavan et Yun, 2008). Ainsi, lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur les cellules bactériennes *Tolypothrix tenuis* traitées par contact avec des solutions alcalines, Nagase *et al.* (2005) ont attribué la meilleure sélectivité des cellules bactériennes vis-à-vis des ions Cd^{2+} à la présence des fonctions carboxyliques. Ainsi, les quantités de cadmium fixées sur les cellules natives en présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} représentent 45 et 59% de la concentration initiale de cadmium mise en solution, alors qu'elles atteignent 78% dans le cas des cellules bactériennes modifiées. Enfin, l'analyse des spectres de la bagasse avant et après incubation montre que les principaux groupements fonctionnels actifs à la surface de ce matériau sont constitués principalement par les liaisons $-\text{OH}$ des polymères et polysaccharides, les liaisons du type $-\text{CH}_2$ et $-\text{COOH}$, qui sont connues pour leur implication dans l'adsorption des polluants métalliques (Al-Degs *et al.*, 2006 ; Saygideger *et al.*, 2005).

L'analyse ponctuelle au MEB de l'état de la surface des particules de bagasse native et incubée après la biosorption du plomb a permis de distinguer la répartition de l'adsorbat de celle des autres éléments composant la structure du matériau incubé. Les points de forte brillance de la Figure 25a, b et c représentent la répartition du plomb à la surface de la bagasse native (a) et de la bagasse incubée (b) et (c). Ces images semblent indiquer que le plomb a été fixé en plus petite quantité sur la bagasse native, comparativement à la bagasse incubée. D'un autre côté, on peut voir également que la distribution du plomb à la surface de la bagasse n'est pas uniforme, mais il semble mieux réparti à la surface de la bagasse incubée. La Figure 25c montre que l'augmentation de la capacité de biosorption de la bagasse vis-à-vis du plomb après l'incubation n'est pas due, semble-t-il, à la présence des débris de microorganismes ayant contribué à la dégradation du substrat. En effet, il apparaît que le plomb ne se fixe pas sur les cellules de levures. Par conséquent, l'amélioration de la performance du matériau

incubé est due principalement à la modification de ses propriétés physicochimiques suite à l'action des microorganismes. Toutefois, on ignore pourquoi la biosorption du plomb s'est produite sur la bagasse et pas sur les champignons. Il est en effet bien connu que certaines espèces de champignon ont la capacité de fixer les polluants métalliques. Mais les analyses effectuées dans le cadre de cette thèse ne nous permettent pas de répondre à cette question.

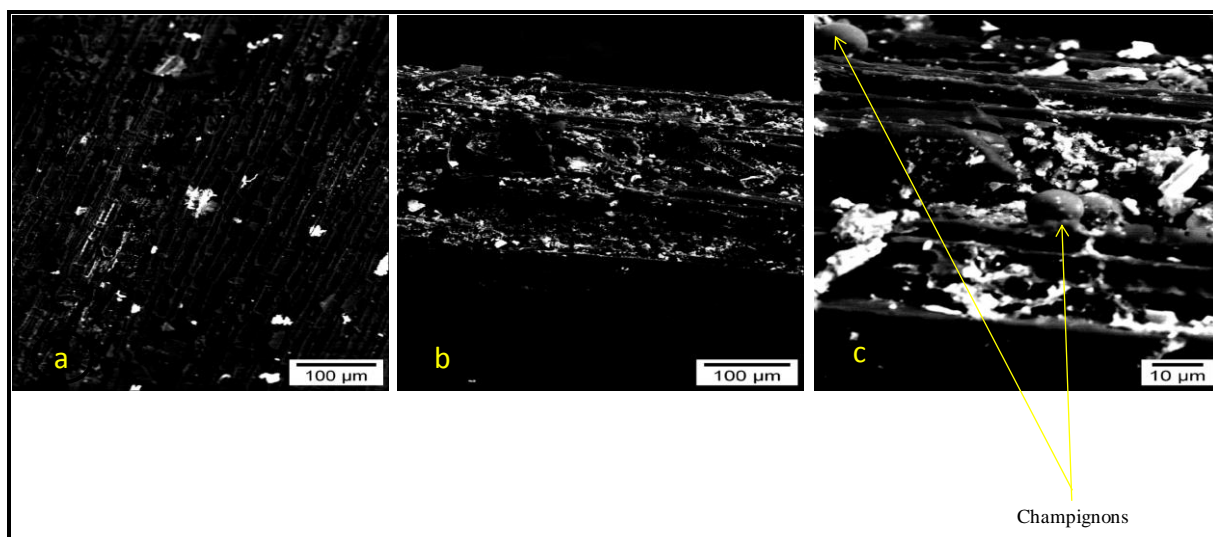


Figure 25 : Visualisation au microscope électronique à balayage de la bagasse native (a) et de la bagasse incubée (b) et (c), après fixation du plomb.

En revanche, il a été également remarqué par endroits sur certaines images (Figure 26), présentant aussi bien la bagasse native et la bagasse incubée, le vestige d'une structure assimilable à un biofilm, qui pourrait avoir été abîmé lors de la préparation des échantillons en vue des observations MEB.

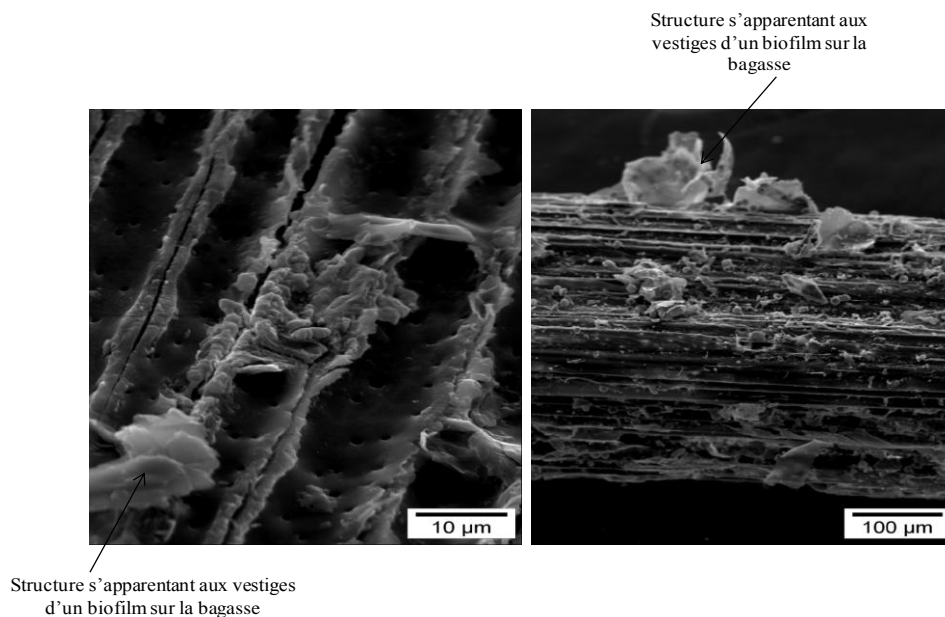


Figure 26 : Observation MEB relative à l'existence d'un biofilm à la surface de la bagasse, après incubation.

Il est possible que la présence d'un biofilm sur le matériau incubé soit responsable au moins en partie de l'amélioration de la performance de la bagasse après incubation. En particulier, la création de groupements fonctionnels basiques à la surface de la bagasse incubée corrobore l'hypothèse relative à l'existence du biofilm.

II.1.5 Isothermes de fixation d'ions métalliques en système multicomposé sur la bagasse native

Les essais de fixation d'ions métalliques en système multicomposé visent à évaluer l'effet de la compétition sur la biosorption. Ces essais ont été réalisés uniquement sur la bagasse native. La démarche adoptée consiste à comparer les isothermes de fixation des ions métalliques Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} , en systèmes monocomposé, binaire et ternaire. Notons que pour les adsorbants de structure poreuse peu développée, comme la bagasse native, la compétition entre espèces chimiques de rayon ionique très différent peut conduire au blocage des pores ou à une meilleure fixation des composés de faible rayon ionique, si les mécanismes de fixation sont fortement influencés par la structure poreuse. A l'inverse, si les mécanismes de fixation sont régis principalement par les groupements fonctionnels de surface, la compétition sera probablement favorable à la fixation des espèces ayant la plus forte affinité vis-à-vis de l'adsorbant.

Les équilibres de fixation des ions métalliques en système binaire, Pb^{2+}/Cd^{2+} , Pb^{2+}/Zn^{2+} , Cd^{2+}/Zn^{2+} et ternaire $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ ont été étudiés en mélanges équimolaires pour tous les ions métalliques. Les Figures 27, 28, 29 et 30 présentent les isothermes de fixation en compétition, qui sont regroupées de manière à faire ressortir la diminution des capacités d'adsorption de chacun des ions métalliques. La Figure 27 compare les isothermes expérimentales de fixation des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} en système binaire et monocomposé, ainsi que la modélisation des données expérimentales obtenues en compétition au moyen du modèle de Langmuir étendu (LE). Il est à noter que tous les systèmes étudiés n'ont pas permis d'obtenir des résultats exploitables.

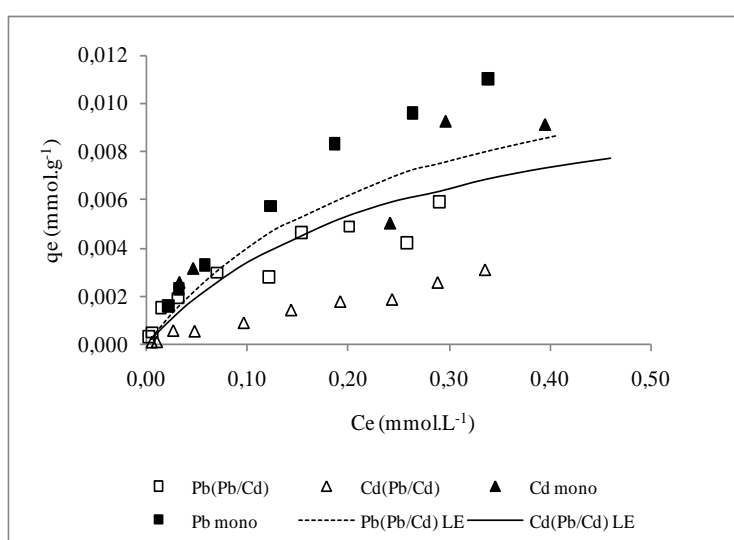


Figure 27 : Isothermes de fixation des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la bagasse native en système mono et bimétallique.

Il ressort de cette comparaison que la compétition n'a pas empêché la fixation de l'un ou l'autre composé sur la bagasse. En revanche, elle a entraîné la diminution de la fixation des deux polluants, par comparaison aux résultats obtenus en système monocomposé. Ainsi, les ions Cd^{2+} et Pb^{2+} en mélange binaire présentent des capacités d'adsorption qui ont diminué respectivement de 73 et 75% par rapport aux capacités maximales d'adsorption calculées en système monocomposé, mais les capacités de fixation à l'équilibre (q_e) du plomb en système binaire restent supérieures à celles du cadmium, à l'instar de ce qui a été observé en système monocomposé. On constate d'autre part que la modélisation, par le modèle de Langmuir étendu, réalisée à partir des constantes déterminées pour l'adsorption en système monocomposé, surestime très fortement la biosorption du cadmium (Figure 27). L'effet de réduction de la biosorption est donc plus important que le seul effet de la compétition.

La Figure 28 compare les différentes isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} obtenues en système monocomposé, en mélange binaire avec les ions Cd^{2+} ou Zn^{2+} , et en mélange ternaire. Elle montre que la fixation des ions Pb^{2+} en système binaire est un peu moins gênée en présence des ions Cd^{2+} , que lorsque le plomb est en compétition avec le zinc. Plus précisément, la diminution de la capacité d'adsorption du plomb en présence du cadmium est estimée à 76%, tandis qu'elle atteint 83% en compétition avec le zinc. Ce constat est cohérent avec ce qui a été préalablement observé lors de l'étude de la fixation de ces composés en système monocomposé, en rapport avec l'ordre d'affinité des composés vis-à-vis de la bagasse native. En effet, les capacités maximales de fixation (q_m) obtenues témoignent d'une plus forte affinité de la bagasse native vis-à-vis du zinc, comparée à celle qui existe entre ce matériau et le cadmium.

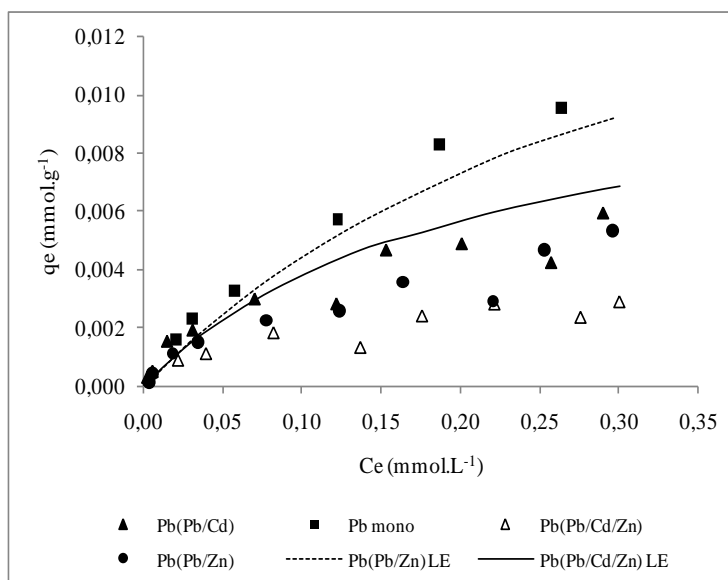


Figure 28 : Isothermes de fixation du plomb sur la bagasse native en système mono et multimétallique.

Comme précédemment, on constate que la baisse d'efficacité de la biosorption observée expérimentalement (Figure 28), en système binaire comme en système ternaire, est plus forte que ne le prévoit la modélisation (les isothermes modélisées surestiment les résultats expérimentaux).

La Figure 29 montre que la fixation des ions Zn^{2+} sur la bagasse native est fortement gênée par la présence des ions Pb^{2+} . Ainsi, la capacité de fixation à l'équilibre de la bagasse vis-à-vis des ions Zn^{2+} a diminué d'environ 80%, par comparaison à la valeur obtenue en système monocomposé.

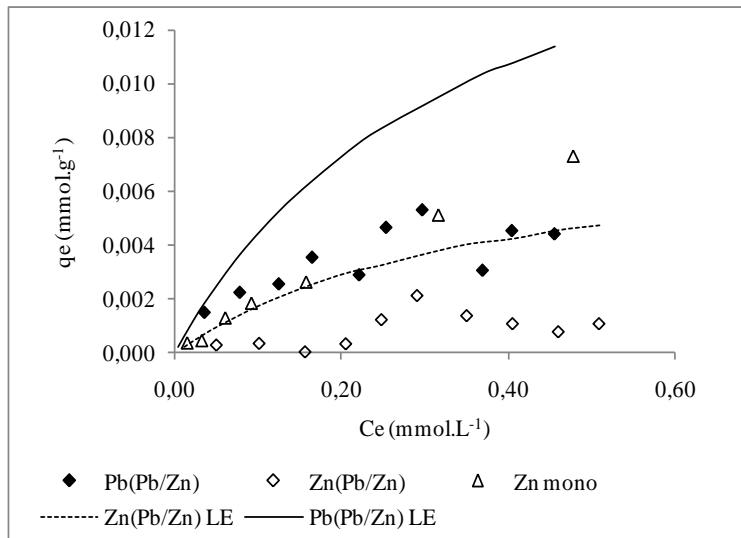


Figure 29 : Isothermes de fixation du zinc sur la bagasse native en système mono et multimétallique.

Le modèle LE surestime à nouveau les résultats obtenus en systèmes binaire, confirmant que le phénomène observé est plus important que le seul effet de la compétition.

Comme illustré à la Figure 30, l'inhibition de la fixation des ions Cd^{2+} sur la bagasse native est plus importante en mélange ternaire qu'en mélange binaire. Le même constat a été effectué pour les ions Pb^{2+} .

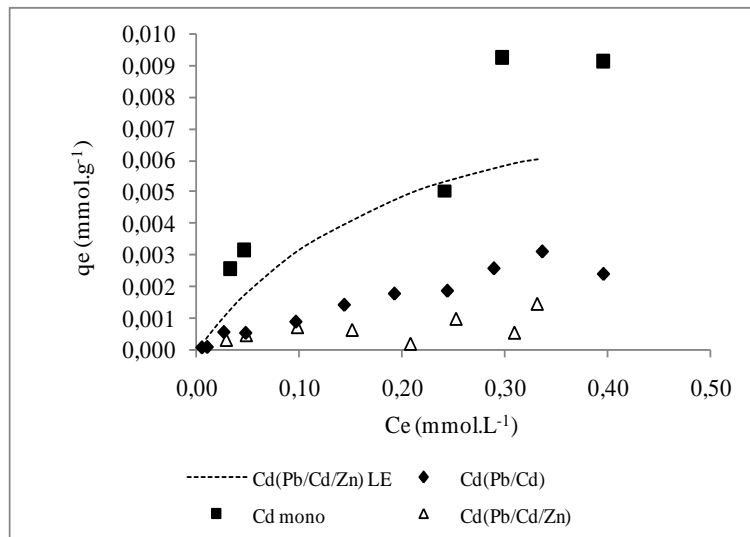


Figure 30 : Isothermes de fixation du cadmium sur la bagasse native en système mono et multimétallique.

On peut donc supposer que la diminution de la fixation des ions métalliques sur la bagasse augmente, à mesure que le nombre de composés en solution augmente. Sekhar *et al.* (1998) et Mohan *et al.* (2006) sont parvenus à une conclusion similaire, suite à l'étude de l'adsorption

compétitive d'ions métalliques, respectivement sur *Aspergillus niger* et la lignine extraite de la pulpe d'eucalyptus.

Par ailleurs, comme l'indiquent les différentes figures présentées ci-dessus, la modélisation des isothermes d'adsorption en systèmes multicomposés par le modèle de Langmuir étendu entraîne une surestimation systématique des capacités d'adsorption calculées par rapport à celles obtenues expérimentalement, à l'exception de celle du plomb, en compétition avec le cadmium (Figure 27). La surestimation de la majorité des capacités de fixation compétitive, observée dans le cadre de cette thèse, est cohérente avec ce qui est mentionné dans la littérature. En effet, sans toutefois indiquer de seuil, Reddad (2002) a obtenu une surestimation, par le modèle de Langmuir étendu, des quantités métalliques adsorbées à l'équilibre sur la pulpe de betterave, dans la gamme des faibles concentrations initiales. L'auteur a ainsi mis l'accent sur la difficulté de rendre compte de l'adsorption des ions métalliques en système multicomposé à l'aide du modèle de Langmuir étendu. Ho et McKay (1999) et Pignon-Métivier (2001) ont auparavant mis en évidence le caractère inadéquat du modèle de Langmuir étendu pour prédire l'adsorption compétitive des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} sur la tourbe ou des micropolluants sur les tissus de charbon actif respectivement. Parmi les raisons avancées, en vue d'expliquer le manque de concordance entre les données expérimentales et calculées, figurent notamment les hypothèses restrictives du modèle relatives à l'adsorption monocouche, à l'absence d'interactions latérales entre adsorbats à l'homogénéité des énergies d'adsorption, qui ne sont pas toujours vérifiées. Pour leur part, Fiol *et al.* (2006) et Mohan *et al.* (2006) ont en effet mis l'accent sur les complications relatives à l'adsorption des ions métalliques en système multicomposé, d'une part dues aux interactions entre adsorbats et adsorbants, à l'hétérogénéité des biosorbants et au fait que les ions métalliques présentent des affinités différentes vis-à-vis des adsorbants. Dans le cas spécifique de la bagasse de canne à sucre, il y a lieu de rappeler que la forte acidité du matériau natif et la présence de cations échangeables sont susceptibles de gêner davantage la fixation des ions métalliques sur la bagasse en système multimétallique.

II.1.6 Approche des mécanismes de fixation des ions métalliques sur la bagasse

En vue d'élucider les mécanismes de fixation des ions métalliques sur la bagasse de canne à sucre, la concentration des ions échangeables, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et Mg^{2+} a été mesurée par mise à l'équilibre dans l'eau permutée à température ambiante de la bagasse native et incubée. La fraction des cations échangeables solubilisée au contact des matériaux vierges a été retranchée

à celle mesurée à partir de la bagasse chargée en métaux. Les concentrations des ions Na^+ K^+ et Mg^{2+} en solution s'avèrent donc indépendantes de la fixation des ions Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+} , tandis que le déplacement des ions Ca^{2+} semble bien être corrélé avec la fixation de ces derniers : le nombre de moles fixées et déplacées varie en effet proportionnellement (données présentées en annexe 5). Les Figures 31 à 33 présentent les isothermes de fixation des ions Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} sur la bagasse par comparaison aux courbes de déplacement des ions Ca^{2+} , obtenues par analyse du Ca^{2+} en solution dans chaque échantillon des essais de biosorption considérés.

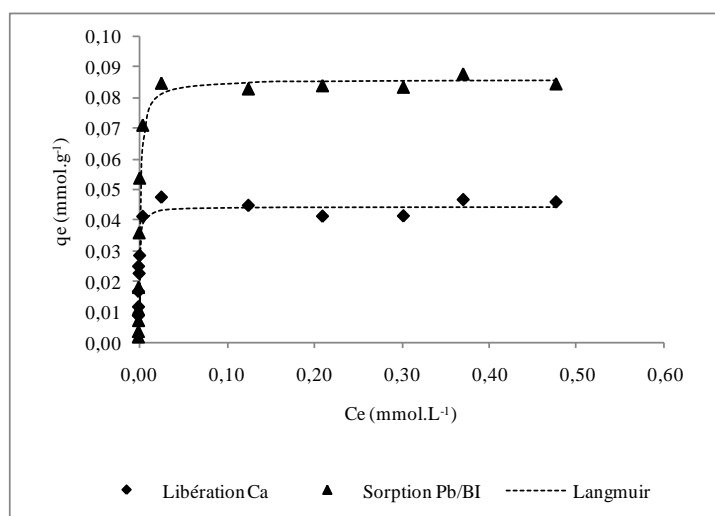


Figure 31 : Isothermes de fixation des ions Pb^{2+} sur la BI et de déplacement des ions Ca^{2+} : température = 20 °C ; pHeq compris entre 4,9 et 7,9 ; concentration de bagasse = 5 g.L⁻¹ ; temps de contact = 24 h.

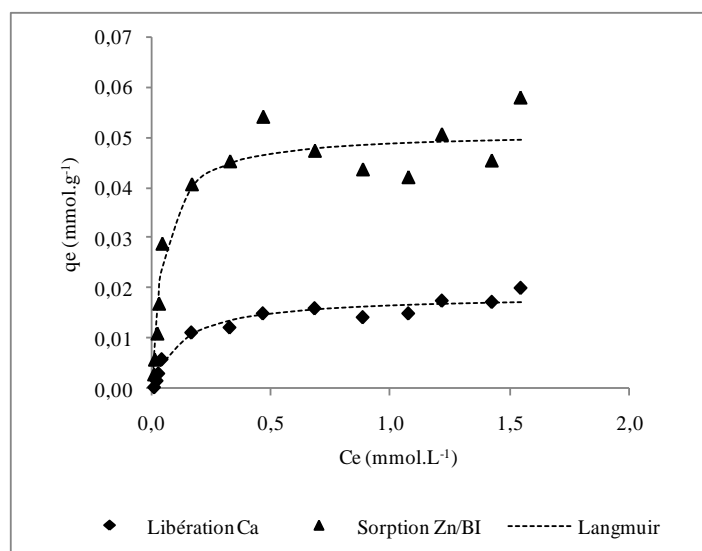


Figure 32 : Isothermes de fixation des ions Zn^{2+} la BI et de déplacement des ions Ca^{2+} : température = 20 °C ; pHeq compris entre 5,7 et 7,4 ; concentration de bagasse = 5 g.L⁻¹ ; temps de contact = 24 h.

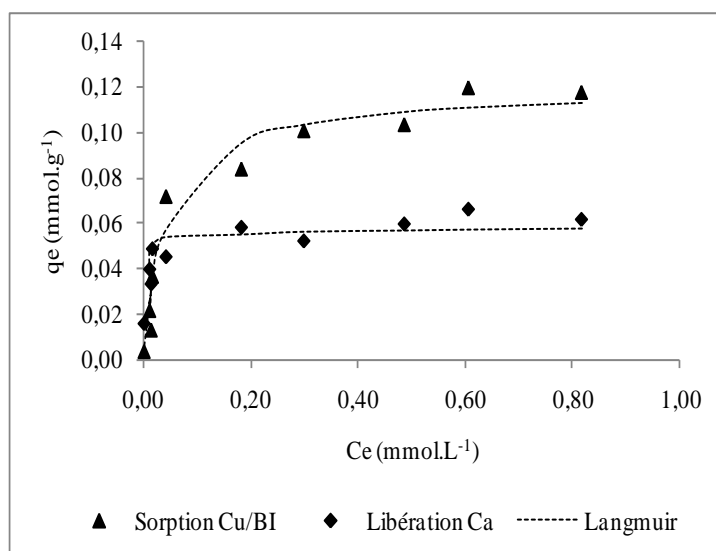


Figure 33 : Isothermes de fixation des ions Cu^{2+} sur la BI et de déplacement des ions Ca^{2+} : température = 20 °C ; pHeq compris entre 4,7 et 7,5 ; concentration de bagasse = 5 g.L⁻¹ ; temps de contact = 24 h.

Il ressort de la comparaison des isothermes de biosorption aux courbes de libération des ions Ca^{2+} que les quantités (en moles) d'ions métalliques sont supérieures à celles des ions Ca^{2+} libérés en solution, ce qui souligne que la fixation des ions métalliques n'est due qu'en partie à l'échange d'ions. L'application de l'équation de Langmuir aux données expérimentales relatives au déplacement des ions Ca^{2+} a permis de calculer les paramètres de modélisation donnés dans le Tableau 42. Le calcul du ratio q_mCa^{2+} déplacé/ q_mMe^{2+} fixé effectué pour les ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} permet de conclure que le déplacement des ions calcium représente respectivement 44% du plomb, 40% du zinc et 50% du cuivre fixé.

Tableau 42 : Paramètres de Langmuir correspondant aux isothermes de fixation des ions Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et de déplacement des ions Ca^{2+} .

	q_m (mmol.g ⁻¹)	b_L (L.mmol ⁻¹)	r^2	Mécanismes de fixation
Pb^{2+} fixé	0,09	680,4	0,99	44% échange d'ions + 56% fixés par chimisorption ou complexation
Ca^{2+} déplacé	0,04	1593,6	0,96	
Zn^{2+} fixé	0,05	22,2	0,97	40% échange d'ions + 60% chimisorption ou complexation
Ca^{2+} déplacé	0,02	8,2	0,98	
Cu^{2+} fixé	0,12	21,4	0,98	50% échange d'ions + 50% chimisorption ou complexation
Ca^{2+} déplacé	0,06	18,0	0,96	

Puisque le nombre de moles d'ions métalliques fixés sont supérieures à celles des ions Ca^{2+} déplacés, l'excès est imputable aux mécanismes de fixation des ions métalliques sur les groupements fonctionnels de surface non ionisables, qui donnent lieu à des réactions de chimisorption ou de complexation difficilement réversibles, voire irréversibles. En effet, selon Gérente *et al.* (2000), les pulpes de betterave sont composées de deux groupes de sites actifs : les sites carboxyliques, impliqués dans les réactions d'échange d'ions, et ceux qui participent à la chimisorption ou complexation. La caractérisation de la chimie de surface de la bagasse incubée révèle une teneur en fonctions carboxyliques de 1,75 mmol.g⁻¹, qui représente 45% de la somme des groupements fonctionnels présents à la surface de la bagasse incubée. Ainsi, comme l'illustre le Tableau 39, on peut supposer que 56% des ions Pb^{2+} , 60% des ions Zn^{2+} et 50% des ions Cu^{2+} sont fixés par chimisorption ou complexation.

II.2 Fixation d'ions métalliques par le vétiver dans des effluents synthétiques en milieu dispersé

II.2.1 Effet de la taille des particules

L'étude de l'effet de la taille des particules sur la capacité de biosorption du vétiver vis-à-vis des ions Ni^{2+} a été réalisée sur deux fractions granulométriques différentes, < 500 et < 800 μm . Comme l'illustre la Figure 34, la dimension des grains exerce une faible influence sur la performance du vétiver dans la plage de granulométrie étudiée. Ce résultat met en évidence la similitude du comportement de la bagasse et du vétiver, par rapport à l'incidence de la taille des particules sur la fixation des ions métalliques. Comme dans le cas de la bagasse de canne à

sucre, on peut penser que la fixation des polluants métalliques est due principalement à la présence des groupements fonctionnels de surface.

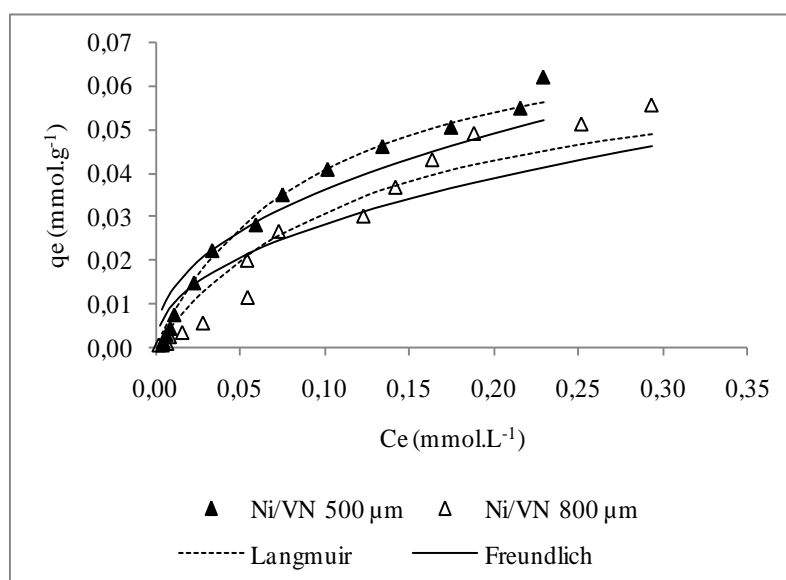


Figure 34 : Fixation des ions Ni^{2+} sur la racine de vétiver, selon la taille des particules : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pH_{eq} compris entre 7,3 et 8,2 ; concentration de vétiver = 10 g.L⁻¹.

La modélisation des isothermes expérimentales a permis le calcul des paramètres q_m , b , K_F , $1/n$ et r^2 , donnés dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver, selon la taille des particules : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pH_{eq} compris entre 7,3 et 8,2 ; concentration de vétiver = 10 g.L⁻¹.

Diamètre	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	K_F (mmol ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	1/n	r^2	q_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r^2
500 µm	0,10	0,44	0,99	0,08	10,3	0,99
800 µm	0,08	0,45	0,98	0,07	8,0	0,98

Les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont quasi-identiques pour les deux fractions granulométriques. Les valeurs de (r^2) sont proches de l'unité, ce qui confirme la bonne description de la fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver par les deux modèles.

II.2.2 Cinétiques de biosorption des ions métalliques sur le vétiver natif ou incubé

Afin de déterminer l'effet de l'incubation biologique sur la vitesse de fixation et les conditions opératoires, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre l'équilibre de biosorption pour la détermination des isothermes à l'équilibre, les cinétiques de biosorption des ions Ni^{2+} ont été étudiées pour le vétiver natif et incubé à des concentrations en ions métalliques identiques. Les résultats expérimentaux, présentés sur la Figure 35, indiquent que la concentration initiale de nickel en solution a diminué de 47 et 27,7% au bout de 60 minutes, respectivement pour le vétiver natif et incubé. L'équilibre entre phase solide et liquide a été atteint au bout de 300 minutes à la fois pour le matériau natif et le matériau incubé. Ce résultat fait remarquer que le temps d'équilibre n'est pas influencé par l'incubation biologique.

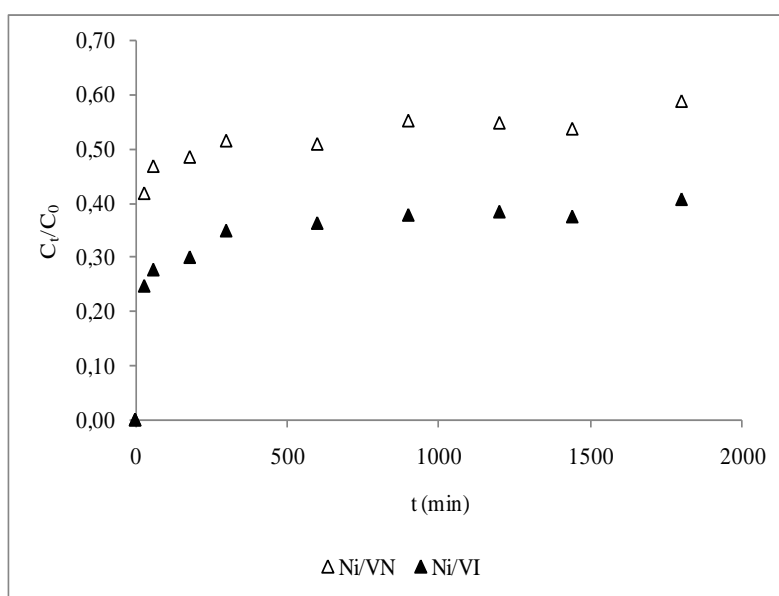


Figure 35 : Courbes cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; $\text{pH}_{\text{eq}} = 7,3-8,2$ et $7,5-8,1$ respectivement pour le matériau brut et incubé ; temps de contact = 24 h).

Les données expérimentales ont été modélisées au moyen des équations de pseudo-premier et second ordre, et du modèle intraparticulaire. Les faibles coefficients de corrélation (r^2) obtenus pour les modèles de premier ordre et intraparticulaire indiquent la mauvaise description des cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} par ces derniers. En revanche, de meilleures corrélations ont été obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre, comme l'illustre la Figure 36.

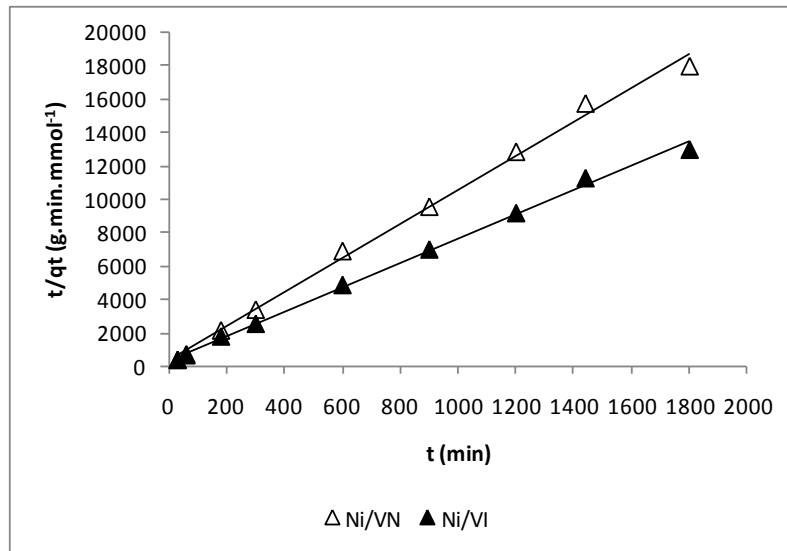


Figure 36 : Courbes cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver et la linéarisation selon un modèle de pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; $pH_{eq} = 7,3-8,2$ et 7,5-8,1 respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que les mécanismes de fixation des ions métalliques de la bagasse et du vétiver sont similaires, et peuvent être attribués en grande partie à la chimisorption, selon Ho et McKay (1998, 1999). Ces chercheurs indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes suivent les hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux. Ces résultats corroborent l'hypothèse selon laquelle la fixation des ions métalliques sur le vétiver pourrait être due principalement aux groupements fonctionnels de surface. Les résultats montrent d'autre part que l'incubation biologique a influencé la cinétique de fixation, comme pour la bagasse. En effet, les données présentées dans le Tableau 44 mettent en évidence une légère augmentation de la vitesse initiale de biosorption (v_0) des ions Ni^{2+} sur le vétiver, parallèlement à une diminution de la constante cinétique de pseudo-second ordre (k).

Tableau 44 : Constantes cinétiques de fixation des ions Ni^{2+} sur le vétiver, selon le modèle du pseudo-second ordre : température = 20 °C ; 10 g.L⁻¹ de matériau natif et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé ; $pH_{eq} = 7,3-8,2$ et $7,5-8,1$ respectivement pour le matériau natif et incubé ; temps de contact = 24 h.

Matériau	Métal	C_0 (mmol.L ⁻¹)	q_e (mmol.g ⁻¹)	v_0 (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	k (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	r^2
Vétiver natif	Nickel	1,7	0,10	26.10^{-4}	0,28	0,99
Vétiver incubé	Nickel	1,7	0,14	28.10^{-4}	0,15	0,99

L'augmentation de la vitesse initiale de biosorption, de l'ordre de 7,7% dans le cas du vétiver incubé, est beaucoup moins significative que celle obtenue pour la bagasse. La diminution de la constante cinétique est de l'ordre de 46% dans le cas du vétiver incubé. Ces résultats sont cohérents avec les constats effectués lors de l'étude des cinétiques de fixation du plomb sur la bagasse et tendent à confirmer que l'incubation biologique anaérobie a pour effet d'augmenter la vitesse initiale de biosorption, parallèlement à une diminution de la constante cinétique de pseudo-second ordre.

II.2.3 Isothermes de fixation des ions métalliques sur le vétiver natif ou incubé

L'étude des capacités de fixation à l'équilibre de la racine de vétiver vis-à-vis des ions Ni^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} a été réalisée avec le matériau natif et incubé, à l'exception du plomb, dont les résultats concernent uniquement le vétiver natif. Comme l'indique la Figure 37, les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) du nickel sur le vétiver incubé ont été multipliées par un facteur compris entre 1,6 et 2,4, en partant des plus fortes valeurs de (C_e) aux plus faibles. L'adsorption du cadmium sur le vétiver natif et incubé a donné lieu à un constat similaire (Figure 38), puisque le facteur varie de 1,5 à 2,0. Cependant, à l'inverse de la bagasse, la différence de performance entre le vétiver natif et le vétiver incubé paraît moins significative, à la lumière de la comparaison des isothermes de fixation du nickel, mais aussi celle du cadmium, ce qui est cohérent avec les résultats de caractérisation physicochimique du vétiver avant et après incubation.

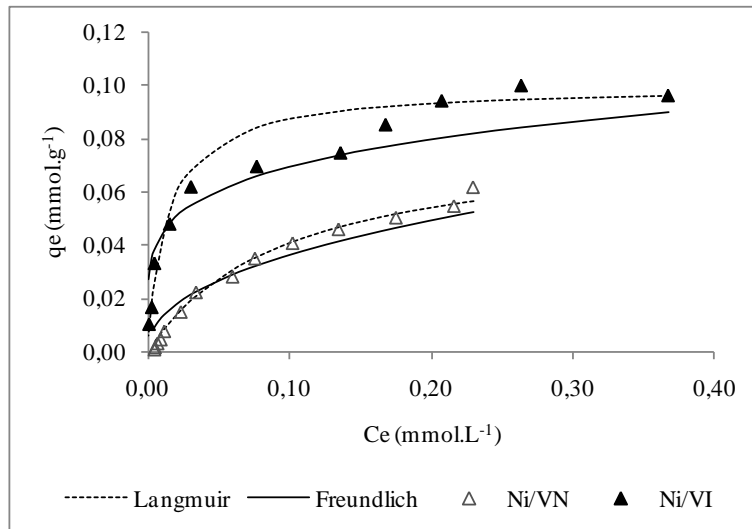


Figure 37 : Fixation des ions Ni^{2+} sur la racine de vétiver avant et après incubation : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq VN et VI compris respectivement entre 7,3 et 8,2 et 7,5 et 8,1 ; concentration de vétiver natif et incubé = 10 et 5 g.L⁻¹.

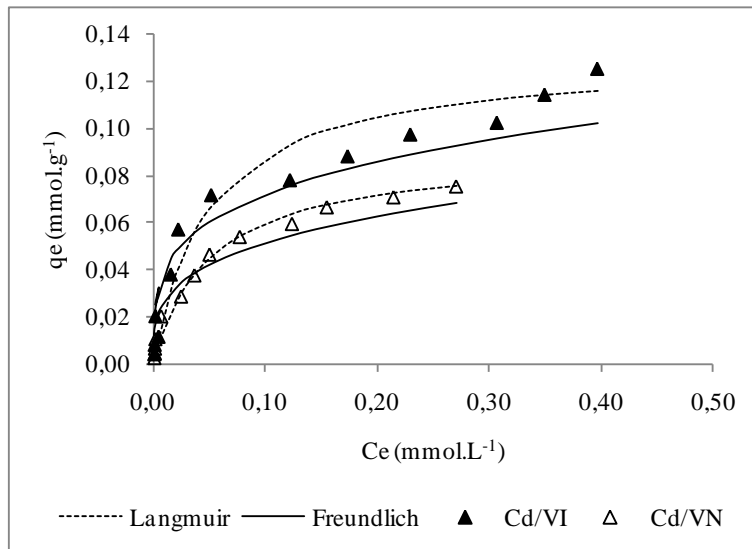


Figure 38 : Fixation des ions Cd^{2+} sur la racine de vétiver avant et après incubation : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq VN et VI compris respectivement entre 7,0 et 8,0 et 6,9 et 7,8 ; concentration de vétiver natif et incubé = 10 et 5 g.L⁻¹.

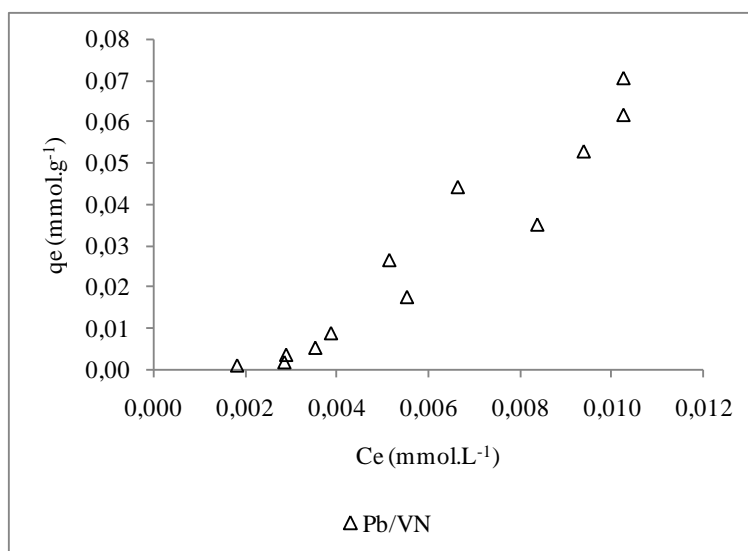


Figure 39 : Fixation des ions Pb^{2+} sur la racine de vétiver natif : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq compris entre 7,3 et 8,2 ; concentration de vétiver = 10 g.L⁻¹.

La description des isothermes expérimentales au moyen des équations de Langmuir et de Freundlich a permis de décrire correctement la fixation des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur le vétiver et ainsi calculer les paramètres q_m , b , K_F , $1/n$, r^2 , qui sont regroupés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur le vétiver avant et après incubation.

Matériau	Métal	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
		K_F (mmol ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	1/n	r^2	q_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r^2
VN	Ni^{2+}	0,10	0,44	0,99	0,09	10,3	0,99
VI	Ni^{2+}	0,11	0,20	0,98	0,10	68,8	0,95
VN	Cd^{2+}	0,10	0,30	0,99	0,09	19,5	0,99
VI	Cd^{2+}	0,13	0,26	0,99	0,13	20,3	0,98

La comparaison des capacités maximales de fixation à l'équilibre du nickel et du cadmium sur le vétiver met en évidence un faible écart entre la performance du matériau avant et après incubation biologique. En revanche, à l'instar de la bagasse, les valeurs de b obtenues pour le vétiver incubé sont globalement supérieures à celles du vétiver natif. L'incubation biologique a particulièrement entraîné une amélioration de la performance du matériau dans le domaine des faibles concentrations. Ces mêmes constats ont également été effectués dans le cas de la bagasse de canne à sucre.

Il importe de rappeler en préambule que tous les essais de mise en contact des solutions métalliques avec les biosorbants natifs et incubés ont été effectués à des valeurs de pH imposées à la fois par les matériaux et les solutions polluantes. L'objectif visé consistait en effet à évaluer le pouvoir sorbant intrinsèque des matériaux, c'est-à-dire en dehors d'apports en réactifs chimiques. Les mesures de pH final effectuées indiquent que la précipitation des hydroxydes métalliques peut être négligée pour tous les essais, à l'exception du contact entre la solution de plomb et le vétiver natif, dont les résultats sont traités de manière spécifique.

La Figure 39 présente l'isotherme de fixation du plomb sur le vétiver natif. Les valeurs de pH final, mesurées au terme du contact entre le vétiver et les ions Pb^{2+} , indiquent que le métal a été en partie précipité. En effet, le pH d'équilibre a atteint 8,5 alors que les données relatives à la spéciation du plomb font état de la précipitation de l'hydroxyde dans nos conditions opératoires à partir d'un pH de 6,5. Ainsi, la faible corrélation ($r^2 = 0,63$) obtenue entre les données expérimentales et celles calculées à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich confirme que ces équations ne permettent pas de rendre compte de la performance du vétiver concernant l'élimination des ions Pb^{2+} . Par conséquent, il a été envisagé de modéliser les données expérimentales au moyen du logiciel PHREEQC, afin de tenir compte de l'équilibre de précipitation de l'hydroxyde de plomb en fonction du pH. Le Tableau 46 présente la répartition des concentrations initiales en plomb mises en contact avec le vétiver natif. Les paramètres pris en compte sont la concentration initiale (C_0), les concentrations à l'équilibre (C_e) mesurée analytiquement et celle calculée à l'aide du logiciel PHREEQC, le pH final de chaque échantillon.

Tableau 46 : Répartition du plomb éliminé au moyen du vétiver natif : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; pHeq compris entre 7,3 et 8,2 ; concentration de vétiver = 10 g.L⁻¹.

Echant.	pH _{initial}	pH _{final}	C ₀ (mmol.L ⁻¹)	C _e (Pb ²⁺ _{calculé}) (mmol.L ⁻¹)	C _e (Pb ²⁺ _{mesuré}) (mmol.L ⁻¹)
1	5,32	7,32	0,90	0,6	0,007
2	5,35	8,18	0,81	0,2	0,003
3	5,35	7,71	0,72	0,4	0,010
4	5,38	8,09	0,63	0,2	0,010
5	5,36	7,90	0,54	0,2	0,009
6	5,35	7,96	0,45	0,2	0,007
7	5,40	7,88	0,36	0,1	0,008
8	5,44	7,84	0,27	0,1	0,005
9	5,40	8,18	0,18	0,05	0,006
10	5,49	8,13	0,09	0,02	0,004
11	5,54	8,13	0,05	0,01	0,004
12	5,52	8,13	0,04	0,01	0,003
13	5,39	8,15	0,02	0,005	0,003

Selon les concentrations à l'équilibre calculées en fonction du pH, la quantité de plomb dissous représente entre 20 à 66,7% des concentrations initiales. La différence étant assimilée à la fraction des concentrations initiales en plomb éliminée par précipitation. Notons que les plus fortes quantités de plomb dissous, soit 66,7 et 55,6%, ont été obtenues pour les valeurs de pH les moins élevées, 7,3 et 7,7 respectivement. Les concentrations résiduelles calculées ont été comparées à celles mesurées analytiquement. Il ressort de cette comparaison que les concentrations calculées sont nettement plus élevées que celles mesurées analytiquement. On peut supposer que l'écart correspond au plomb adsorbé sur le vétiver. Ces résultats montrent, entre autres, que les quantités de plomb adsorbé ou précipité sont fortement influencées par le pH du milieu.

II.2.4 Facteurs responsables de la performance du vétiver vis-à-vis des ions métalliques

Les capacités d'adsorption du vétiver vis-à-vis des ions Cd²⁺ peuvent être qualifiées de satisfaisantes, comparativement à la performance d'autres biosorbants, tels que l'enveloppe de riz (Kumar et Bandyopadhyay, 2006) ; le cône de pin (Argun *et al.*, 2008) ; l'épi de maïs (Vaughan *et al.*, 2001), dont les capacités maximales d'adsorption vis-à-vis du cadmium

atteignent 0,18 ; 0,28 ; 0,08 mmol.g⁻¹, respectivement. Cette performance de la racine de vétiver est attribuable principalement à la concentration des groupements fonctionnels basiques de surface (1,5 mmol.g⁻¹), dont la présence est favorable à la fixation des ions métalliques. Il convient de mentionner également le rôle de la lignine (23,3%), dont la proportion a vraisemblablement augmenté, suite à l'incubation biologique anaérobie.

Par ailleurs, les observations MEB ponctuelles menées sur les points de forte brillance de la Figure 40a et b montrent qu'il s'agit pour l'essentiel de calcium, par comparaison à la présence de nickel, qui est relativement faible. La présence du calcium rend difficile toute observation au MEB de la fixation du nickel sur le vétiver, qu'il soit natif ou incubé.

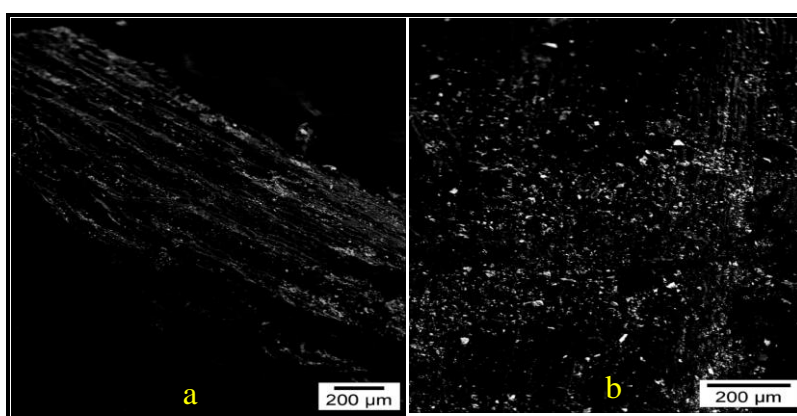


Figure 40 : Observation de la structure du vétiver au MEB après la fixation du nickel.

Toutefois, la cartographie X des minéraux constitutifs et fixés sur le vétiver permet de mieux cerner la répartition du nickel à la surface du vétiver, comme l'illustrent les Figures 41 et 42. En effet, la biosorption du nickel sur le vétiver natif semble corrélée avec le dépôt de calcium, ce qui pourrait être assimilé à une réaction de substitution ou d'échange d'ions entre le nickel et le calcium. Mais les analyses réalisées ne permettent pas de le confirmer. En revanche, la cartographie X du nickel laisse apparaître clairement que le métal est plus uniformément réparti sur le vétiver incubé. En ce qui a trait à la présence du calcium au niveau du vétiver natif et incubé, on peut observer que les points de forte brillance, qui représentent la teneur en calcium, sont nettement moins nombreux au niveau de la structure du vétiver incubé, par comparaison à leur présence au niveau du vétiver natif. Ce constat est cohérent avec la concentration de calcium, mesurée lors du contact entre le vétiver natif et incubé avec l'eau déminéralisée, est au moins deux fois moins élevée dans le cas du matériau incubé.

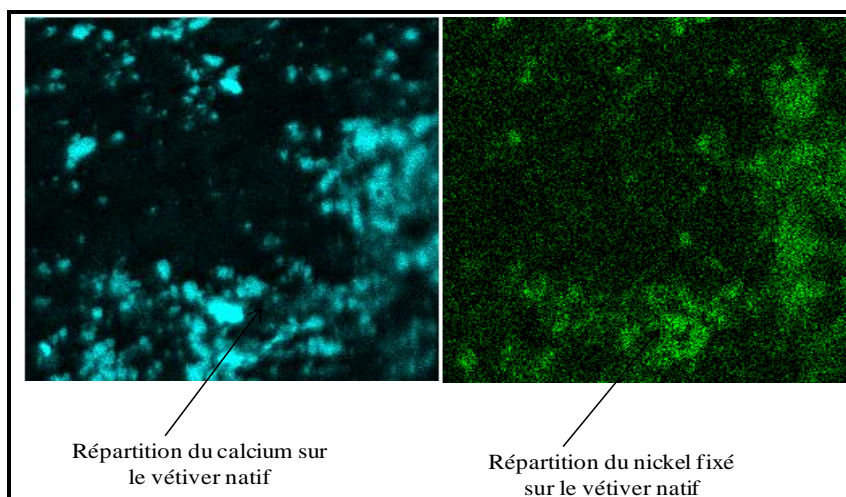


Figure 41 : Cartographie X relative à la répartition du calcium et du nickel dans un échantillon de vétiver natif.

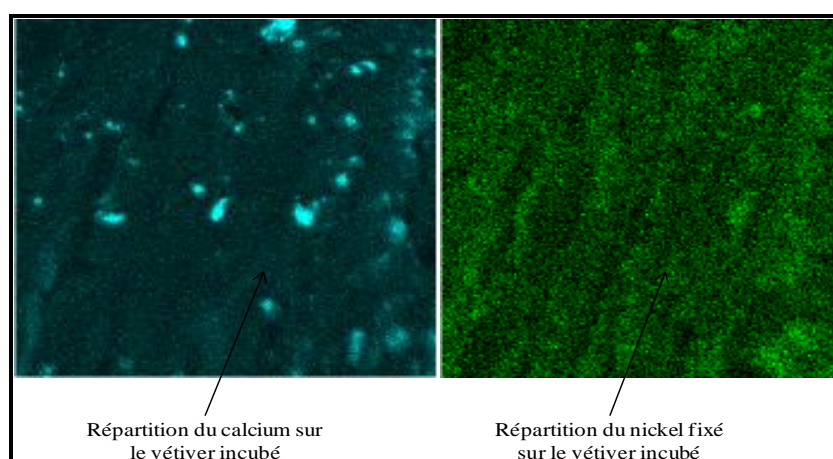


Figure 42 : Cartographie X relative à la répartition du calcium et du nickel dans un échantillon de vétiver incubé.

II.3 Analyse comparative des performances de biosorption de la bagasse et du vétiver

En vue de comparer l'efficacité de la bagasse et du vétiver, l'étude des capacités de biosorption des matériaux natifs et incubés a été réalisée à la fois pour les ions Ni^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} . Cependant, en raison de la difficulté liée à la précipitation du plomb, l'analyse comparative prend en compte uniquement les capacités de biosorption des matériaux natifs et incubés vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} . Le Tableau 47 recense les paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs à la biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la bagasse et le vétiver natifs et incubés. Le rapport des capacités de fixation de ces polluants sur les matériaux homologues constituent le principal critère de comparaison retenu. Il ressort de cette comparaison que les écarts entre les capacités de fixation des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur les matériaux natifs et incubés sont en moyenne du même ordre de grandeur, respectivement. En d'autres termes, la

performance de la bagasse native est en moyenne cinq fois inférieure à celle du vétiver natif, tandis que la performance de la bagasse incubée est en moyenne deux fois moins que celle du vétiver incubé.

Tableau 47 : Comparaison des paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la bagasse et le vétiver.

Métal	Matériau	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
		K_F ($mmol^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	$1/n$	K_F/K_F	q_m ($mmol \cdot g^{-1}$)	b ($L \cdot mmol^{-1}$)	q_m/q_m
Ni^{2+}	VN	0,10	0,44	5,0	0,09	10,3	6,0
	BN	0,02	1,0	-----	0,015	2,2	-----
	VI	0,11	0,20	1,83	0,10	68,8	1,67
	BI	0,06	1,0	-----	0,06	1,3	-----
Cd^{2+}	VN	0,10	0,30	6,3	0,09	19,5	4
	BN	0,016	0,6	-----	0,023	2,0	-----
	VI	0,13	0,3	2,2	0,13	20,3	2,6
	BI	0,06	0,3	-----	0,05	31,4	-----

La différence de performance des matériaux natifs et incubés peut être expliquée par trois principaux facteurs. En l'occurrence, la chimie de surface, le pH d'équilibre et la teneur en lignine. La chimie de surface de la bagasse native est très différente de celle du vétiver natif. En effet, la chimie de surface de la bagasse native est caractérisée par une forte concentration de groupements fonctionnels acides et l'absence totale de fonctions basiques, alors que celle du vétiver est caractérisée à la fois par la présence de groupements fonctionnels acides et une forte concentration de fonctions basiques. Ainsi, le pH d'équilibre de la bagasse native est acide, induisant un effet compétiteur des protons pour l'accès aux sites actifs du matériau, au détriment des ions métalliques. Tandis que le pH d'équilibre du vétiver natif est alcalin et favorise la présence d'une charge négative à la surface de ce matériau, ce qui est propice à l'attraction entre ce dernier et les ions métalliques. L'écart de performance entre les matériaux incubés est bien plus faible que celui des matériaux bruts, notamment du fait que les pH sont plus proches après incubation. Quant à l'écart entre la performance des matériaux natifs, il peut être expliqué par la teneur en lignine du vétiver natif (23,3%), qui est environ 3 fois supérieure à celle de la bagasse native (8,2%), ainsi que la forte concentration ($1,5 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$) des groupements basiques à la surface du vétiver natif. Ainsi, grâce à leur teneur élevée en lignine et en groupements fonctionnels basiques, les capacités de biosorption du vétiver natif et incubé vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sont au moins deux fois plus élevées que celles de la bagasse native et incubée. Enfin, les valeurs obtenues pour le paramètre b suggèrent globalement une meilleure interaction adsorbant-adsorbat entre le vétiver et les ions

métalliques. L'ordre de performance des quatre matériaux vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} , en considérant les valeurs de q_m , correspond à $VI > VN > BI > BN$.

III. BIOSORPTION DE COLORANTS MODELES EN MILIEU DISPERSÉ

Les effluents réels contiennent généralement divers polluants qui peuvent être groupés en deux catégories principales : les composés organiques et minéraux. L'étude de la biosorption sur la bagasse et le vétiver de colorants présents dans des effluents synthétiques vise à générer des données préliminaires concernant la performance de ces biosorbants pour l'élimination de la pollution de type organique.

La capacité de fixation de la bagasse vis-à-vis des colorants a été étudiée au moyen d'un colorant basique, le Victoria Blue B (VBB), mis en contact respectivement avec la bagasse native (BN) et la bagasse incubée (BI). La Figure 43 présente les isothermes de fixation de ces colorants sur les deux matériaux.

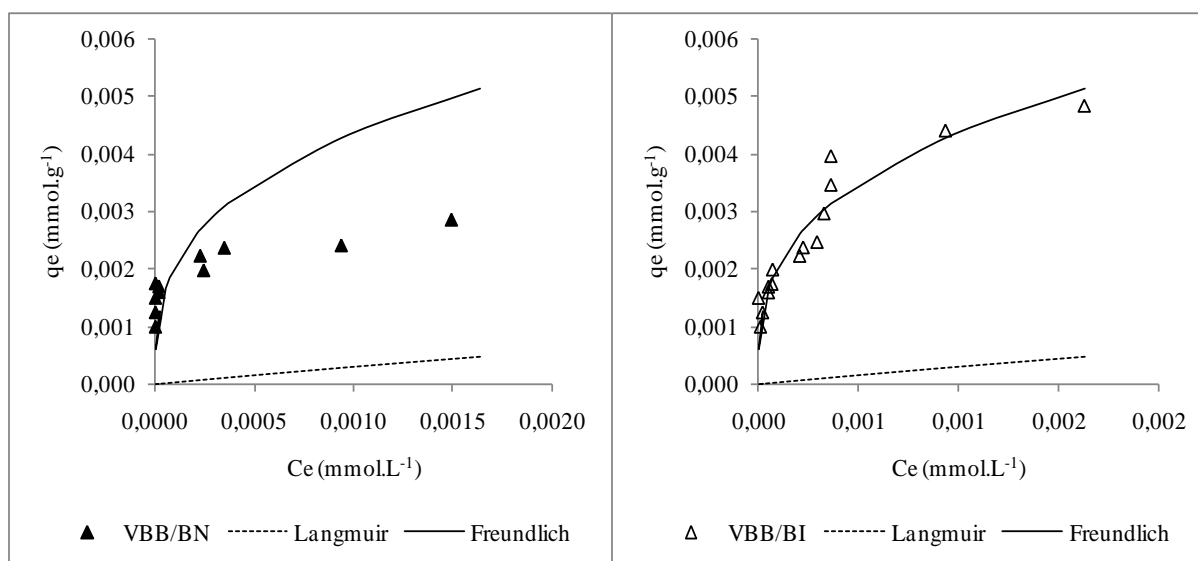


Figure 43 : Isotherme de fixation du colorant VBB sur la bagasse native et incubée : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; concentration de matériau natif = 10 g.L⁻¹ et 5 g.L⁻¹ de matériau incubé.

Ces isothermes indiquent une faible affinité des matériaux vis-à-vis du colorant, traduit par les faibles capacités de fixation à l'équilibre obtenues. En particulier, dans le cas de la bagasse incubée, ce constat peut être expliqué en partie par le caractère quasi-similaire des charges de surface de la bagasse et celles du colorant, compte tenu du pH d'équilibre de la bagasse incubée. En considérant qu'une performance similaire a été obtenue suite au contact entre la bagasse native et le même colorant, on peut supposer que les mécanismes de biosorption sont

sensiblement influencés par la structure des matériaux et celle du colorant. En effet, lors de l'étude de la fixation du Bleu de méthylène et du Victoria Blue B sur le hyacinthe aquatique, Low *et al.* (1995) avancent que l'adsorption favorable de ces colorants basiques sur le matériau est due à l'attraction mutuelle entre les molécules de colorants chargées positivement et la hyacinthe aquatique chargée négativement. Pour leur part, Allen *et al.* (1989) notent que l'écart de performance du lignite vis-à-vis de divers colorants basiques est lié à la structure de ces derniers.

La Figure 44 présente les résultats préliminaires obtenus pour la bagasse et le vétiver natifs vis-à-vis de l'AO7 et le VBB. Les capacités d'adsorption à l'équilibre sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment.

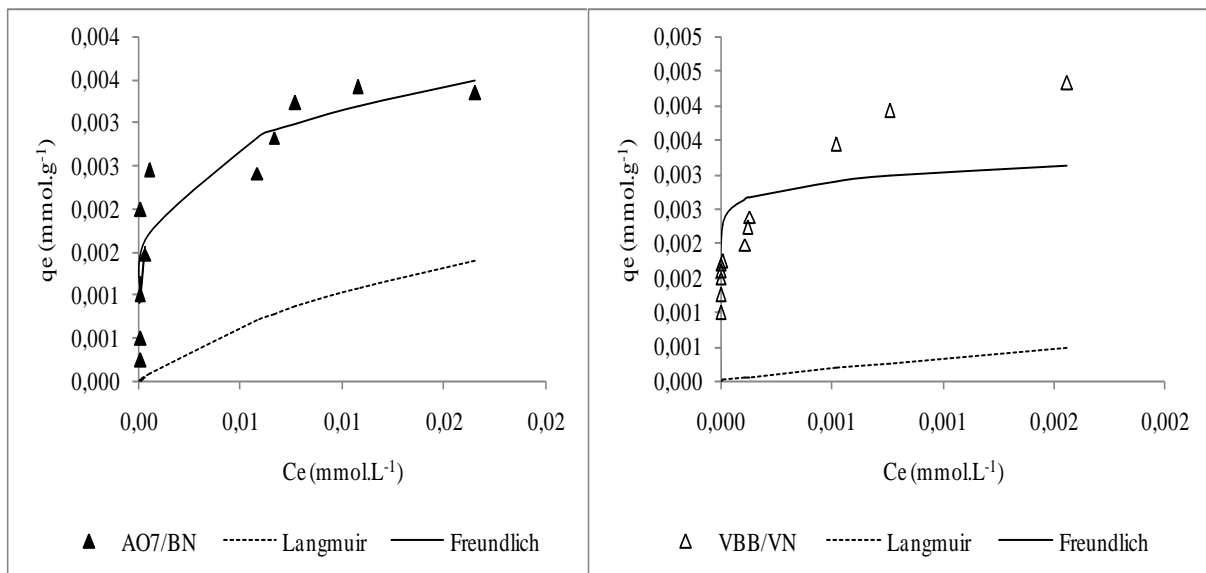


Figure 44 : Isotherme de fixation des colorants AO7 sur la bagasse native et VBB sur le vétiver natif : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; concentration de matériau = 10 g.L⁻¹.

La modélisation des données expérimentales à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich a permis de calculer les paramètres q_m , b , K_F , $1/n$ et r^2 , regroupés dans le Tableau 48. Notons que la description des données expérimentales par le modèle de Langmuir a été sous-estimée.

Tableau 48 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des colorants AO7 et VBB sur la bagasse et VBB sur le vétiver : température = 20 °C ; temps de contact = 24 h ; concentration de matériaux natifs = 10 g.L⁻¹, concentration de bagasse incubée = 5 g.L⁻¹.

Matériau	Colorant	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
		K _F (mmol ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	1/n	r ²	q _m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r ²
BN	AO7	0,02	0,4	0,90	0,003	0,3	0,84
BI	VBB	0,03	0,33	0,95	0,004	0,21	0,88
BN	VBB	0,007	0,14	0,93	0,003	0,10	0,87
VN	VBB	0,006	0,06	0,93	0,004	0,06	0,81

En se basant sur ces résultats, on peut avancer qu'il existe une faible affinité entre les matériaux et les colorants étudiés, d'une part, par comparaison aux capacités de fixation obtenues pour d'autres matériaux et, d'autre part, par rapport aux capacités d'adsorption obtenues vis-à-vis des ions métalliques. A titre d'exemple, la capacité d'adsorption à saturation du tissu de charbon actif mésoporeux RS 1301 vis-à-vis de l'AO7 est plus de 300 fois supérieure à celle obtenue pour la bagasse native. Low *et al.* (1995) ont rapporté une capacité d'adsorption de 0,29 mmol.g⁻¹ pour le hyacinthe aquatique vis-à-vis du VBB, qui est 72 fois plus élevée que celle obtenue pour la bagasse incubée.

Outre la présence de charge de surface, les différences observées entre les capacités d'adsorption des ions métalliques et des colorants sur la bagasse et le vétiver peuvent être expliquées par :

- ❖ une faible accessibilité des molécules de colorants à la surface interne des matériaux. En effet, il se peut que l'influence de la structure poreuse sur la biosorption soit faible dans le cas des ions métalliques et forte dans le cas des colorants, étant donné la taille importante des molécules de colorants par rapport rayons ioniques des métaux.
- ❖ l'influence du pH qui peut être plus significative dans le cas de l'adsorption des ions métalliques par rapport à la fixation des colorants. En effet, lors de l'étude de la fixation du bleu de méthylène sur le hyacinthe aquatique, Low *et al.* (1995) ont observé que la capacité de biosorption du matériau demeure inchangée dans la plage de pH variant de 5 à 12, tandis que l'adsorption du polluant est très défavorisée à des valeurs de pH inférieures à 2.

Il est donc nécessaire de compléter ces résultats notamment par la détermination de la distribution poreuse des matériaux, l'étude de l'influence du pH ainsi que les cinétiques de fixation des colorants.

IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de déterminer et comparer les caractéristiques physicochimiques de la bagasse et du vétiver avant et après incubation biologique anaérobie, puis d'évaluer leur capacité et/ou vitesse de fixation vis-à-vis de polluants métalliques et/ou de colorants en solution aqueuse. Le choix de ces sous-produits d'origine agroindustrielle a été motivé par leur caractère ligno-cellulosique, leur grande disponibilité dans le milieu haïtien et leur valeur marchande quasi-nulle. Au terme de leur incubation, les deux matériaux présentent des surfaces spécifiques équivalentes et des groupements fonctionnels de surface de nature similaire, alors qu'à l'état brut, ils présentent des caractéristiques très différentes, illustrées notamment par le caractère fortement acide de la bagasse native, qui contraste avec la tendance très alcaline du vétiver natif. La modification des propriétés physicochimiques de la bagasse, après l'incubation, a eu pour effet de réduire la fraction organique soluble d'environ 90% d'une part, et d'autre part, d'augmenter sensiblement la concentration des fonctions carboxyliques et lactones, parallèlement à la création de groupements fonctionnels basiques et l'élimination des fonctions hydroxyles. Il en est résulté une augmentation des capacités d'adsorption de la bagasse vis-à-vis des ions métalliques de 2 à 4 fois plus, comparativement aux valeurs obtenues pour la bagasse native. L'amélioration des propriétés adsorbantes de la bagasse place ce matériau dans une position intermédiaire entre de nombreux charbons actifs commerciaux et les biosorbants modifiés les plus performants, dont la performance vis-à-vis des polluants métalliques est souvent supérieure à celle des charbons actifs commerciaux. En revanche, les coûts des traitements chimiques ou thermiques de la plupart de ces matériaux sont généralement supérieurs à ceux de l'incubation biologique anaérobie, du fait que les réactifs chimiques utilisés sont généralement importés des pays industrialisés. Alors que, l'incubation biologique anaérobie nécessite peu ou pas de réactifs, et la sobriété de sa mise en œuvre en fait une technique adaptée au contexte des pays en développement, en particulier Haïti. De plus, la récupération et la valorisation du méthane produit peut constituer une source d'énergie économiquement attractive pour la cuisson des aliments et la production d'électricité¹⁴.

Quoique les caractéristiques physicochimiques du vétiver soient très peu affectées par l'incubation biologique anaérobie, la performance du vétiver incubé vis-à-vis des ions Ni²⁺ et

¹⁴ L'aspect relatif à la valorisation énergétique de la bagasse et d'autres sous-produits agroindustriels, notamment par la récupération et l'utilisation du méthane, fait l'objet de la thèse de doctorat de Joaneson LACOUR, en cotutelle entre le LGCIE de l'INSA de Lyon (France) et le LAQUE de l'Université Quisqueya (Haïti).

Cd^{2+} est en moyenne deux fois plus élevée que celle de la bagasse incubée. De plus, les valeurs obtenues pour le paramètre (b) du modèle de Langmuir, lié à l'énergie de biosorption, suggèrent globalement une meilleure interaction adsorbant-adsorbat entre le vétiver natif et incubé et les ions métalliques, par rapport à la bagasse native et incubée, respectivement. La séquence d'affinité des quatre matériaux vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} correspond à $\text{VI} > \text{VN} > \text{BI} > \text{BN}$, en considérant les valeurs de (q_m), qui sont les capacités maximales de fixation calculées à l'aide du modèle de Langmuir. Dans la plupart des cas, les résultats expérimentaux sont correctement modélisés à l'aide des équations de Langmuir et Freundlich. Les résultats obtenus au moyen des matériaux incubés montrent que ces derniers peuvent être utilisés efficacement pour le traitement d'effluents chargés en polluants métalliques. A l'inverse, les deux matériaux semblent peu performants par rapport à la fixation des colorants, probablement en raison du faible développement de leur structure poreuse et de la présence de groupements polaires de surface.

Par ailleurs, l'étude des cinétiques de fixation des ions métalliques (Pb^{2+} et Ni^{2+}) sur la bagasse et le vétiver natifs et incubés a mis en évidence une augmentation de la vitesse initiale de biosorption (v_0) des ions Pb^{2+} sur la bagasse, tandis que la vitesse d'adsorption des ions Ni^{2+} sur le vétiver incubé demeure quasi-inchangée. En revanche, la diminution du coefficient cinétique de pseudo-second ordre (k) est importante dans les deux cas. La bonne adéquation des données expérimentales au modèle de pseudo-second ordre confirme que la fixation des ions Pb^{2+} et Ni^{2+} respectivement sur la bagasse de canne à sucre et la racine de vétiver est imputable en partie à la chimisorption (ou influencée principalement par les groupements fonctionnels de surface), et en partie à l'échange d'ions.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

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 ou des colorants 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.

L'objectif des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse était d'étudier le potentiel d'utilisation de la bagasse de canne à sucre et de la racine de vétiver pour le traitement d'effluents contenant des polluants métalliques et des colorants, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées dans le contexte haïtien. La bagasse et le vétiver utilisés dans la thèse constituent deux sous-produits agroindustriels largement disponibles en Haïti.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette thèse 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. Cette étape a été suivie par la préparation et la caractérisation de la bagasse et du vétiver. L'étude des cinétiques et isothermes de fixation des ions métalliques sur les matériaux a été réalisée principalement en milieu dispersé et a permis d'approcher les mécanismes de fixation de ces polluants sur la bagasse. L'influence d'un prétraitement biologique anaérobie a été étudiée dans le but d'améliorer les propriétés de ces biosorbants

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE LA BAGASSE ET DU VETIVER

A la lumière des résultats, il apparaît que les propriétés de la bagasse de canne à sucre sont sensiblement affectées par l'incubation biologique anaérobie, tandis que celles du vétiver sont

demeurées quasi-inchangées. Dans le cas de la bagasse, parmi les résultats les plus marquants figurent notamment le renforcement des groupements fonctionnels carboxyliques et lactones, parallèlement à l'élimination des groupements hydroxyles et la création de fonctions basiques. Les spectres infrarouges montrent une distribution similaire des pics identifiés pour la bagasse et la racine de vétiver avant et après incubation. Les liaisons chimiques associées aux spectres infrarouges sont connues pour leur implication dans l'adsorption des ions métalliques et des colorants, et sont cohérentes avec les principaux groupements fonctionnels dosés par la méthode de Boehm.

La bagasse native présente un pH d'équilibre fortement acide, suite à la libération de quantités importantes de protons en solution, dont la présence et la concentration sont préjudiciables à la biosorption des polluants. En revanche, le pH d'équilibre proche de la neutralité de la bagasse incubée est cohérent avec la création des fonctions basiques à la surface de ce matériau et a créé des conditions opératoires plus favorables à la fixation des ions métalliques. D'autre part l'incubation préalable facilite l'utilisation de la bagasse dans un procédé de traitement des eaux, grâce à la réduction de 90% du relargage de matière organique dissoute qu'elle entraîne.

Par ailleurs, malgré les faibles modifications que l'incubation biologique anaérobie entraîne sur les propriétés physiques et chimiques du vétiver, ce matériau présente une concentration en groupements fonctionnels basiques et une teneur en lignine respectivement cinq et trois fois plus grande que celles de la bagasse de canne à sucre. Enfin, le contact entre les matériaux et l'eau déminéralisée conduit à une libération importante de cations échangeables (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) en solution aqueuse, ce qui a permis de mettre évidence un mécanisme d'échange d'ions, en particulier dans le cas de la bagasse incubée.

FIXATION DES IONS ET DES COLORANTS SUR LA BAGASSE ET LE VETIVER

L'équilibre de biosorption des polluants métalliques sur les matériaux natifs et incubés a été atteint au bout de 300 minutes. Ce qui permet d'avancer que l'incubation biologique n'exerce aucune influence sur le temps d'équilibre. En revanche, la vitesse initiale de biosorption de la bagasse incubée a augmenté de 600%, par rapport à celle du matériau natif ; tandis qu'une augmentation beaucoup moins significative (7%) a été obtenue dans le cas du vétiver incubé. La diminution de la constante cinétique de pseudo-second ordre (k) est de l'ordre de 45% pour les matériaux incubés, par rapport à celle des matériaux natifs.

Par ailleurs, pour tous les ions métalliques étudiés, les capacités d'adsorption des matériaux incubés ont au moins doublé, par comparaison aux valeurs obtenues pour les matériaux natifs. A l'inverse, des écarts moins importants ont été observés entre les capacités de biosorption obtenues pour le vétiver natif et incubé, du fait que les propriétés du vétiver sont peu affectées par l'incubation biologique anaérobie. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont permis une bonne description des données expérimentales. L'étude des mécanismes de biosorption des ions métalliques sur la bagasse incubée a révélé que 44% du plomb, 40% du zinc et 50% du cuivre ont été fixés par échange d'ions. La comparaison des performances de la bagasse et du vétiver vis-à-vis du cadmium et du nickel a révélé les meilleures performances de vétiver, en termes de capacités de biosorption. L'étude de la biosorption des ions métalliques en compétition binaire et ternaire sur la bagasse native a permis de constater une diminution des capacités de biosorption d'environ 73% pour le cadmium, de 75% pour le plomb et de 80% pour le zinc, par comparaison aux valeurs obtenues en système monocomposé. Enfin, à l'inverse des résultats obtenus pour les ions métalliques, les capacités d'adsorption des colorants AO7 et VBB paraissent faibles, probablement en raison du faible développement de la structure poreuse des matériaux.

L'une des applications possibles concerne la collecte et le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds ou en colorants émanant des installations artisanales de réparation de batteries et des manufactures de peintures de la ville de Port-au-Prince. En effet, les Figures 45 et 46 présentent la situation actuelle du cours d'eau utilisé par une usine de peintures de Port-au-Prince pour le déversement, sans traitement préalable, des eaux de lavage des cuves de stockage de peintures.



Figure 45 : Vue du cours d'eau utilisé par l'usine pour le déversement d'effluents non traités : zone située en amont d'un point de déversement (photo prise en novembre 2008).



Figure 46 : Vue du cours d'eau utilisé par l'usine pour le déversement d'effluents non traités : zone située en aval du point de déversement (photo prise en novembre 2008).

La Figure 47 illustre un scénario fictif de mise en œuvre d'une installation pilote destinée au traitement d' 1 m^3 d'effluent par jour contenant environ 10 mg.L^{-1} de cadmium, en provenance de cette usine. Cette concentration de cadmium correspond à l'une des plus fortes concentrations de polluants métalliques mesurées dans l'effluent de cette usine au terme de des campagnes d'échantillonnage effectuées entre 2006 et 2008. L'installation décrite à la Figure 47 correspond à un procédé de traitement à contrecourant, c'est-à-dire que l'eau et le matériau circulent en sens contraire. L'effluent est collecté au moyen d'un réservoir de capacité totale d' $1,5 \text{ m}^3$, dont la sortie débouche sur un canal en béton rempli de biosorbant sur toute sa longueur et légèrement incliné dans le sens de la circulation de l'eau. L'eau à traiter circule par gravité à travers le lit adsorbant, qui est renouvelé progressivement, après l'évacuation de la partie saturée en polluant, comme l'illustre la figure ci-dessous.

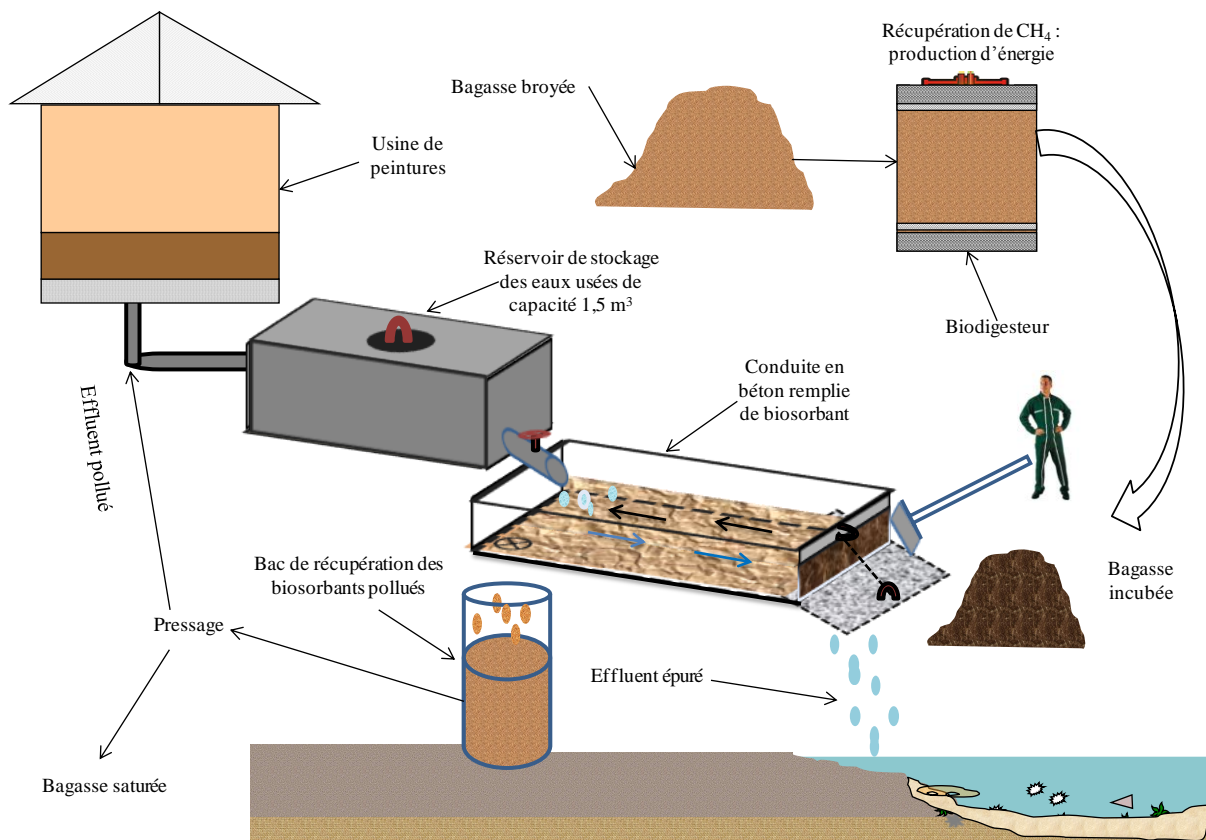


Figure 47 : Schéma de principe d'un dispositif rustique de traitement à contre-courant des eaux usées contenant 10 mg.L^{-1} de cadmium provenant d'une usine de peintures ou d'une installation artisanale de réparation de batteries située à Port-au-Prince.

En considérant la capacité de biosorption à l'équilibre de la bagasse incubée $q_e = 0,05 \text{ mmol}$ de Cd/g de bagasse, soit $5,6 \text{ g}$ de Cd/ kg de bagasse incubée, on peut donc estimer en première approche le traitement d' 1 m^3 d'effluent contenant 10 mg de Cd.L^{-1} nécessitera environ 2 kg de bagasse incubée par jour. Afin de donner une marge de sécurité au système, la conduite peut être dimensionnée pour contenir 5 kg de bagasse sèche par m^3 d'effluent pollué entrant dans la conduite (Voir isotherme Fig. 23 p. 142). Ainsi, l'impact de l'effluent recueilli à la sortie de l'installation pourrait être considéré comme étant très faible, voire nul, en ce qui a trait à la présence de cadmium.

Par ailleurs, le matériau pollué récupéré (bagasse saturée en cadmium) peut être l'objet de plusieurs types de traitement :

- ❖ stockage confiné ;
- ❖ désorption du métal, si le recyclage est possible ;
- ❖ incinération, moyennant le traitement des fumées ;
- ❖ stabilisation avant stockage.

La stabilisation par solidification à l'aide de mortier de ciment paraît attractive. Étant donné la grande disponibilité des ingrédients généralement utilisés pour la préparation du béton en Haïti, cette technique semble être la mieux adaptée au contexte du pays. Son application doit être conditionnée par l'étude préalable de la stabilité des monolithes en fonction des conditions de stockage ou d'enfouissement.

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à la mise au point de matériaux applicables à la potabilisation des eaux et au traitement des effluents dans le milieu haïtien, qui portent sur la nécessité de :

- ❖ Tester d'autres matériaux
- ❖ Tester d'autres modalités de modification des matériaux
- ❖ Étudier le devenir des biosorbants chargés en polluants
- ❖ Étudier la mise en forme pratique des matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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.

AGARWAL G. S., BHUPTAWAT H. K., CHAUDHARI S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, pp. 949-946.

AGUILAR-JUAREZ O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse, 2000, 233 p.

AHMADPOUR A., DO D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 1996, vol. 34, pp. 471-479.

AHMADY-ASBCHIN S., ANDRES Y., GERENTE C., LE CLOIREC P. Natural seaweed waste as sorbent for heavy metal removal from solution. *Environmental Technology*, 2009, vol. 30, pp. 755-762.

AJMAL M., KHAN A. H., AHMAD S., AHMAD A. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. *Water Research*, 1998, vol. 32, pp. 3085-3091.

AKSU Z., TEZER S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemical*, 2005, vol. 40, pp. 1347-1361.

AL-ASHEH S., BANAT F., AL-OMARI R., DUVNJAK Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, pp. 659-665.

AL-ASHEH S., DUVNJAK Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, vol. 56, pp. 35-51.

AL-DEGS Y., KHRAISHEH M. A. M., ALLEN S. J., AHMAD M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 2000, vol. 34, pp. 927-935.

AL-DEGS Y. S., EL-BARGHOUTHI M. I., ISSA A. A., KHRAISHEH M. A., WALKER G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 2006, vol. 40, pp. 2645-2658.

AL-DURI B., MCKAY G. Prediction of binary system for kinetics of batch adsorption using basic dyes onto activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 1991, vol. 46, pp. 193-204.

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.

ALLEN S. J., MCKAY G., KHANDER K. Y. H. Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. *J. Chemical Technology and Biotechnol.*, 1989, vol. 45, pp. 291-302.

ALONSO GUTIÉRREZ M. D. L. S., Valorisation de la bagasse de l'agave tequilana W. cv azul : caractérisation, étude de la digestibilité et de la fermentation des sucres. Thèse de doctorat, spécialité Sciences des agroressources: Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005, 201 p.

ALTÉNOR S., Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles. Gouadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane, 2008, 187 p.

AN H. K., PARK B. Y., KIM D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 3551-3556.

ANNADURAI G., JUANG R.-S., LEE D.-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. 92, pp. 263-274.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

ARAMI M., LIMAE N. Y., MAHMOODI N. M., TABRIZI N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 288, pp. 371-376.

ARAMI M., LIMAE N. Y., MAHMOODI N. M., TABRIZI N. S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 135, pp. 171-179.

ARGUN M. E., DURSUN S., KARATAS M., GÜRÜ M. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 8691-8698.

ATTEIA O. Chimie et pollution des eaux souterraines. Paris: Lavoisier, 2005, 397 p.

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.

BADIE B., DIDOT B. L'état du monde - Annuaire économique et géopolitique mondial. 27^e édition. Paris, 2007, 430 p.

BAILEY S. E., OLIN T. J., BRICKA M. R., ADRIAN D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 1999, vol. 33, pp. 2469-2479.

BANSAL R. C., DONNET J. B., STOECKLI F. Active carbon. New York: Marcel Dekker Inc., 1988, 163 p.

BANSODE R. R., LOSSO J. N., MARSHALL W. E., RAO R. M., PORTIER R. J. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 89, pp. 115-119.

BARLAZ M. A. Microbiology of solids waste landfills, chap 2. **In**. Microbiology of solid waste. Palmisano & Barlaz, 1996, pp. 223.

BAYRAMOGLU G., ARICA M. Y. Construction a hybrid biosorbent using Scenedesmus quadricauda and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, pp. 186-193.

BERNARDIN E. A. "L'espace Caraïbéen", *L'évolution économique des Grandes Antilles de 1950 à nos jours*. Editions des Antilles S.A, 1995.

BINNER E., LECHNER P., WIDERIN M., ZACH A. Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of wastes. **In:** CHRISTENSEN T. H., COSSU R., STEGMANN R. Proceedings Sardinia 1997, Sixth International *Waste Management and Landfill Symposium*. Cagliari, Italy, 1997, pp. 485-494.

BME. *Energie et Environnement en Haïti, 1999 [en ligne]*. Disponible sur: <<http://www.bme.gouv/html>>. (Consulté le 08-09-2007).

BOEHM H. P. Chemical identification of surface groups. *Advance Catalys.*, 1994, vol. 16, pp. 179-225.

BORHO M., WILDERER P. Optimized removal of arsenite(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step. *Water Science and Technology*, 1996, vol. 34, pp. 25-31.

BOUSHER A., SHEN X., EDYVEAN R. G. J. Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Research*, 1997, vol. 31, pp. 2084-2092.

BRADY D., STOLI A., DUNCAN J. R. Biosorption of heavy metal cations by non-viable yeast biomass. *Environmental Technology*, 1994, vol. 15, pp. 429-438.

BRAS A., BERDIER C., EMMANUEL E., ZIMMERMAN M. Problems and current practices of solid waste management in Port-au-Prince (Haïti). *Waste management*, 2009, vol. 29, pp. 2907-2910.

BRIERLEY C. Bioremediation of metal-containing surface and groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, 1990, vol. 8, pp. 201-223.

BROWN P., ATLY J. I., PARRISH D., GRAHAM E. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advances in Environmental Research*, 2000, vol. 4, pp. 19-29.

BUFFIÈRE P. *Critères biochimiques pour la prédiction de la biodégradabilité dans le cas de la méthanisation de déchets: quel lien avec l'activité résiduelle?* Journée Scientifique. Lyon, 19/12/2006.

CAMDESSUS M. Financing water for all. 2003.

CARDOT C. Les traitements de l'eau. Première édition. Paris: TEC & DOC, 1999, 247 p.

CARROTT P. J. M., CARROTT RIBEIRO M. M. I., ROBERTS R. A. Physical adsorption of gases by microporous carbons. *Colloids and Surface.*, 1991, vol. 58, pp. 385-400.

CCE. *Evaluation des débouchés latino-américains pour les produits et services environnementaux nord-américains, 1996 [en ligne]*. Disponible sur: <<http://www.cce.cec.org/html>>. (Consulté le 27-02-2009).

CCI/CNUCED/OMC. *Options stratégiques pour le développement et la promotion des exportations des huiles essentielles d'Haïti, 2003 [en ligne]*. Disponible sur: <<http://www.unctad.org/html>>. (Consulté le 12-01-2009).

CELAYA R. J., NORIEGA J. A., YEOMANS J. H., ORTEGA L. J., RUIZ-MANRIQUEZ A. A biosorption of Zn by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biochemical Engineering.*, 2000, vol. 22, pp. 539-542.

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.

- CHEN B. N., HUI C. W., MCKAY G. Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. *Chemical Engineering Journal*, 2001, vol. 84, pp. 77-94.
- CHEN J. P., LIN M. Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 2385-2394.
- CHEN X. C., WANG Y. P., LIN Q., SHI J. Y., WU W. X., CHEN Y. X. Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1. *Colloids Surface B. Biointerfaces*, 2005, vol. 46, pp. 101-107.
- CHEN Y., SHEN Z., LI X. The use of vetiver grass (*vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Applied Geochemistry*, 2004, vol. 19, pp. 1553-1565.
- CHERN J.-M., WU C.-Y. Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 4159-4165.
- CHHATRE S., HERMANT P., RISHI S., KHANNA P. Oil spill remediation: use of alkali treated sawdust as an adsorbent. International Conference on Environmental Planning and Management, 1996, Visvesvaraya Regional College of Engineering, Nagpur, India. pp. 424-426.
- CHIOU M. S., HO P. Y., LI H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 60, pp. 69-84.
- CHIOU M. S., LI H. Y. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of reactive dyes on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. B93, pp. 233-248.
- CHIU K. K., YE Z. H., WONG M. H. Enhanced uptake of As, Zn, and Cu by *Vetiveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents. *Chemosphere*, 2005, vol. 60, pp. 1365-1375.
- CHOY K. K. H., PORTER J. F., MCKAY G. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2000, vol. 45, pp. 575-584.
- CHU H. C., CHEN K. M. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 2002, vol. 37, pp. 595-600.
- CHUAH T. G., JUMASIAH A., AZNI I., KATAYON S., THOMAS CHOONG S. Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 2005, vol. 175, pp. 305-316.
- CHYNOWETH, PULLAMMANAPPALLIL. Anaerobic digestion of municipal solid wastes, chap. 3. **In.** Microbiology of solid waste. Edited by Palmisano & Barlaz, 1996, pp. 223.
- CIARDELLI G., RANIERI N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 567-572.
- COCHRANE E. L., GIBB S. W., VILLAESCUSA I. A comparison of low cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 137, pp. 198-206.
- CORAPCIOGLU M. O., HUANG C. P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Research*, 1987, vol. 21, pp. 1031-1044.

CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, pp. 1061-1085.

CRINI G., BADOT P.-M., MORIN-CRINI N., TORRI G. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. **In:** CRINI G., BADOT P.-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris, 2007, pp. 15-62.

DAI M. The effects of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, vol. 164, pp. 223-228.

DELEUIL J. M. Les réseaux d'assainissement à Yaoundé : stratégies, usages et représentations en conflit. Lyon: INSA de Lyon - Equipe de développement Développement Urbain, 2003, 21 p.

DEMIRBAS A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 157, pp. 220-229.

DESSE M. "Pression anthropique et dégradation des littoraux haïtiens : l'exemple du golfe de la Gônave", *Cahiers d'outre-mer*, 219, Littoraux des tropiques, 2002 [en ligne]. Disponible sur: <<http://com.revues.org/document1018.html>>. (Consulté le 08 mai 2008).

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.

DOULATI ARDEJANI F., BADI K., LIMAE N. Y., SHAFAEI S. Z., MIRHABIBI A. R. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 151, pp. 730-737.

DOYLE R. J., MATHEWS T. H., STREIPS U. N. Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall. *Journal of Bacteriology*, 1980, vol. 143, pp. 471-480.

DRONNET V. M., AXELOS M. A. V., RENARD C. M. G. C., THIBAUT J.-F. Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 2. Binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 1998, vol. 35, pp. 239-247.

ECCLES H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trend in Technology*, 1999, vol. 17, pp. 462-465.

EL-MORSY M. M. S. Comparative studies on some bagasses from sugar cane cultivars, II Brazilian bagasse variety. *Fibre Science and Technology*, 1980, vol. 13, pp. 243-244.

EL-NAAS M. H., AL-RUB F. A., ASHOUR I., AL MARZOUQI M. Effect of competitive interference on the biosorption of lead(II) by *Chlorella vulgaris*. *Chemical Engineering and Processing*, 2007, vol. 46, pp. 1391-1399.

EMETT M. T., KHOE G. H. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 649-656.

EMMANUEL E., LINDSKOG P. Regards sur la situation des ressources en eau de la République d'Haïti. **In:** EMMANUEL E., VERMANDE P. Acte du colloque international sur la Gestion Intégrée de l'Eau Port-au-Prince, 2002, pp. 312.

ERLICH C., ÖHMAN M., BJÖRNBO M. E., FRANSSON T. H. Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. *Fuel*, 2005, vol. 84, pp. 569-575.

FAO. *Production d'aliments et de produits de base par pays, 2005 [en ligne]*. Disponible sur: <<http://www.fao.org/html>>. (Consulté le 26-10-2009).

FARIA P. C. C., ORFÃO J. J. M., PAREIRA M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 2004, vol. 38, pp. 2043-2052.

FERRERO F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 142, pp. 144-152.

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.

GABALLAH I., KILBERTUS G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, vol. 62, pp. 241-286.

GAEY M., MARCHETTI V., CLEMENT A., LOUBINOUX B., GERARDIN P. Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains. *Journal of Woods Science*, 2000, vol. 46, pp. 331-333.

GARG V. G., GUPTA R., YADAV B. A., KUMAR R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 89, pp. 121-124.

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.

GÉRENTE C., COUESPEL DU MESNIL P., ANDRÈS Y., THIBAUT J.-F., LE CLOIREC P. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides - Sorption mechanism approach. *Reactive & Functional Polymers*, 2000, vol. 46, pp. 135-144.

GOURDON R., BHENDE S., RUS E., SOFFER S., S. Comparison of cadmium Biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria from activated sludge. *Biotechnology letters*, 1990, vol. 12, pp. 839-842.

GOURDON R., DIARD P., FUNTOWICZ N. Evaluation of a countercurrent biosorption system for the removal of lead and copper from aqueous solutions. *FEMS Microbiology Reviews* 1994, vol. 14, pp. 333-338.

GREGOR K. H., SCHWARZER H. Oxidative decolourisation of textile wastewater with advanced oxidation processes. Paper presented at symposium "Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda", Portoroz, 1993, vol., pp.

GUCLU G., GURDAG G., OZGUMUS S. Competitive removal of heavy metals ions by cellulose graft copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 90, pp. 2034-2039.

GUERRIN J. La sucrerie de cannes. Tome 2. Massy: ISAA (Institut Supérieur de l'Agro-industrie)/ENSIA (Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires), 1986, 383-388 p.

GUPTA V. K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. xx, pp. 1-30.

- HASAR H. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, vol. B97, pp. 49-57.
- HASHIM M. A., CHU K. H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, 2004, vol. 97, pp. 249-255.
- HAWARI A. H., MULLIGAN C. N. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, pp. 692-700.
- HENRY A., DOBIGEON S., BONNEL A. Faciliter l'accès aux services essentiels pour réduire la pauvreté. **In:** MICHAÏLOF S. A quoi sert d'aider le Sud. Paris: ENCONOMICA, 2006, pp. 315-332.
- HO Y. Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 1292-1296.
- HO Y. S., CHIANG T. H., HSUEH Y. M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemical*, 2005, vol. 40, pp. 119-124.
- HO Y. S., MCKAY G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety Environmental Protection*, 1998, vol. 76, pp. 183-191.
- HO Y. S., MCKAY G. Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. *Adsorption*, 1999, vol. 5, pp. 409-417.
- HO Y. S., MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemical*, 1999, vol. 34, pp. 451-465.
- HO Y. S., MCKAY G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemical*, 2003, vol. 38, pp. 1047-1061.
- HOLAN Z. R., VOLESKY B., PRASETYO I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology Bioengineering*, 1993, vol. 41, pp. 819-825.
- HSIEN T.-Y., RORRER G. L. Effects of acetylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. *Separation Science Technology*, 1995, vol. 30, pp. 2455-2475.
- HU T.-L. Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Science and Technology*, 1996, vol. 34, pp. 89-95.
- INTHORN D., NAGASE H., ISAJI Y., HIRATA K., MIYAMOTO K. Removal of cadmium from aqueous solution by filamentous cyanobacterium *Tolypothrix tenuis*. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1996, vol. 82, pp. 580-584.
- ISO. *Water quality - Evaluation of the ultimate anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogas production*, 1995. ISO 11734. 13 p.
- JOUEN P., LANSON J. M., VANDANJON L., MALERIAT J. P., QUEMENEUR F. Decoloration by nanofiltration of effluent containing fountain-pen inks: pilot scale qualification-industrial assessment. *Environmental Technology*, 2000, vol. 21, pp. 1127-1138.
- 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.

- KABDASLI I., GÜREL M., TÜNEY O. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 2000, vol. 21, pp. 1147-1155.
- KADIRVELU K., FAUR-BRASQUET C., LE CLOIREC P. Removal of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths. *Langmuir*, 2000, vol. 16, pp. 8404-8409.
- KADIRVELU K., KAVIPRIYA M., KARTHKA C., RADHIKA M., VENNILAMANI N., PATTABHI S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 87, pp. 129-132.
- KAWSARN P., YU Q. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. *Environmental Pollution*, 2001, vol. 112, pp. 209-213.
- KANG K. C., KIM S. S., CHOI J. W., KWON S. H. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, vol. 14, pp. 131-135.
- KANNAN N., SUNDARAM M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments*, 2001, vol. 51, pp. 25-40.
- KARIM M. M., DAS A. K., LEE S. H. Treatment of colored effluent of the textile industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons. *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 576, pp. 37-42.
- KAVITHA D., NAMASIVAYAM C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, pp. 14-21.
- KHATTRI S. D., SINGH M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a biosorbent. *Water, Air, Soil, Pollution*, 2000, vol. 120, pp. 283-294.
- KONGSRICHAROERN N., POLPRASERT C. Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process. *Water Science and Technology*, 1996, vol. 34, n° 9, pp. 109-116.
- KUMAR U., BANDYOPADHYAY M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice-husk. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, pp. 104-109.
- KUMAR Y. P., KING P., PRASAD V. S. R. K. Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp. *Journal of Hazardous Material*, 2006, vol. B137, pp. 1246-1251.
- KURITA K., KOYAMA Y., TANIGUCHI A. Studies on chitin. IX. Crosslinking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion. *Journal of Applied Polymers and Science*, 1986, vol. 31, pp. 1169-1176.
- KURNIWAN T. A., CHAN G. Y. S., LO W.-H., BABEL S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 2006, vol. 366, pp. 409-426.
- LAI H.-Y., CHEN Z.-S. Effects of ADTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass. *Chemosphere*, 2004, vol. 55, pp. 421-430.
- LAIMÉ M. Le dossier de l'eau. Paris: *Editions du seuil*, 2003, 401 p.

- 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.
- LEYVA-RAMOS R., RANGEL-MENDEZ J. R., MENDOZA-BARRON J., FUENTES-RUBIO L., M G.-C. R. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology*, 1997, vol. 35, pp. 205-211.
- LIN C.-C., LAI Y.-T. Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 137, pp. 99-105.
- LIU H.-L., CHEN B.-Y., LAN Y.-W., CHENG Y. C. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Chemical Engineering Journal*, 2004, vol. 97, pp. 195-201.
- LODEIRO P., CORDERO B., BARRIADA J. L., HERRERO R., SASTRE DE VICENTE M. E. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 37, pp. 1796-1803.
- 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*, 1999, vol. 37, pp. 1215-1221.
- LOUKIDOU M. X., KARAPANTSIOS T. D., ZOUBOULIS A. I., MATIS K. A. Diffusion kinetics study of cadmium(II) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2004, vol. 79, pp. 711-719.
- LOW K. S., LEE C. K., TAN K. K. Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Bioresource Technology*, 1995, vol. 52, pp. 79-83.
- LU C., CHIU H. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 2006, vol. 61, pp. 1138-1145.
- LU W.-B., SHI J.-J., WANG C.-H., CHANG J.-S. Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy metals resistance. *Journal of Hazardous Material*, 2006, vol. 134, pp. 80-86.
- MAHDAVI TALARPOSHTI A., DONNELLY T., ANDERSON G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 425-432.
- MALIK R., RAMTEKE D. S., WATE S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 2007, vol. 27, pp. 1129-1138.
- MAMERI N., BOUDRIES N., ADDOUR L., BELHOCINE D., LOUNICI H., GRIB H., PAUSS A. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. *Water Research*, 1999, vol. 33, pp. 1347-1354.
- MARSHALL W. E., WARTELLE L. H. Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water Research*, 2006, vol. 40, pp. 2541-2548.
- MARSHALL W. E., WARTELLE L. H., BOLER D. E., JOHNS M. M., TOLES C. A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, 1999, vol. 69, pp. 263-268.

MARTIN M. J., ARTOLA A., DOLORS BALAGUER M., RIGOLA M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2003, vol. 94, pp. 231-239.

MATHEICKAL J. T., YU Q., WOODBURN G. M. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research*, 1998, vol. 33, pp. 335-342.

MCKAY G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995.

MCKAY G., AL-DURI B. Prediction of bisolute adsorption isotherms using single-component data for dye adsorption onto carbon. *Chemical Engineering Science*, 1988, vol. 43, pp. 1133-1142.

MCKAY G., EL-GEUNDI M., NASSAR M. M. Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption Science and Technology*, 1997, vol. 15, pp. 251-270.

MCKAY G., PORTER J. F., PRASAD G. R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, Soil, Pollution*, 1999, vol. 114, pp. 423-438.

MESHKO V., MARKOVSKA L., MINCHEVA M., RODRIGUES A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural reolite. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 3357-3366.

MEUNIER N., LAROULANDIE J., BLAIS J. F., TYAGI R. D. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 90, pp. 255-263.

MOHAN D., PITTMAN JR. C. U., STEELE P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 297, pp. 489-504.

MOHAN D., SINGH K. P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, 2002, vol. 36, pp. 2304-2318.

MOLINA-SABIO M., RODRIGUEZ-REINOSO F., CATURLA F., SELLÈS M. J. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*, 1996, vol. 34, pp. 457-462.

MORAIS L. C., FREITAS M. O., GONÇALVES E. P., VASCONCELOS L. T., GONZALZE BECA C. G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research*, 1999, vol. 33, pp. 979-988.

MORITA M., ITO R., KAMIDATE T., WATANABE H. Kinetics of peroxidase catalysed decolourisation of Orange II with hydrogen peroxide. *Textile Research Journal*, 1996, vol. 66, n° 470, pp.

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.

NACÈRA Y., AICHA B. Equilibrium and kinetic modeling of methylene blue biosorption by pretreated dead *Streptomyces rimosus*: effect of temperature. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol. 119, pp. 121-125.

NAGASE H., INTHORN D., ISAJI Y., ODA A., HIRATA K., MIYAMOTO K. Selective cadmium removal from hard water using NaOH-Treated cells of the Cynobacterium *Tolypothrix tenuis*. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1997, vol. 84, pp. 151-154.

NAGASE H., INTHORN D., ODA A., NISHIMURA J., KAJIWARA Y., PARK M.-O., HIRATA K., MIYAMOTO K. Improvement of selective removal of heavy metals in Cynobacteria by NaOH-Treatment. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 2005, vol. 99, pp. 372-377.

NAKAJIMA A., YASUDA M., YOKAYAMA H., OHYA-NISHIGUCHI H., KAMADA H. Copper biosorption by chemically treated *Micrococcus luteus* cells. *World Journal Microbiology and Biotechnology*, 2001, vol. 17, pp. 343-347.

NAMASIVAYAM C., MUNIASAMY N., GAYATRI K., RANI M., RANGANATHAN K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, 1996, vol. 57, pp. 37-43.

NAMBOODRI C. G., PERKINS W. S., WALSH W. K. Decolorizing dyes with chlorine and ozone-Part II. *American Dyestuff Reporter*, 1994, vol. 83, pp. 17.

NASERNEJAD B., ZADEH E. T., POUR B. B., BYGI M. E., ZAMANI A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, pp. 1319-1322.

NASSAR M. M. Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. *Water Science and Technology*, 1999, vol. 40, pp. 133-139.

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.

O'CONNELL D. W., BIRKINSHAW C., O'DWYER T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 6709-6724.

ORLANDO U. S., BAES A., NISHIJIMA W., OKADA M. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chemistry*, 2002, vol. 4, pp. 555-557.

OTURAN M. A. Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants. **In:** CRINI G., BADOT P.-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris, 2007, pp. 305-352.

ÖZACAR M., SENGIL A. I. Adsorption of dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon. *Adsorption*, 2002, vol. 8, pp. 301-308.

ÖZACAR M., SENGIL I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 791-795.

ÖZTÜRK A. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Journal of Hazardous Material*, 2007, vol. 147, pp. 518-523.

ÖZTÜRK A., ARTAN T., AYAR A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor*. *Colloids Surface B. Biointerfaces*, 2004, vol. 34, pp. 105-111.

PAGNANELLI F., TRIFONI M., BEOLCHINI F., ESPOSITO A., TORO L., VEGLIO F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 115-124.

PALMISANO A. C., BARLAZ M. A. Introduction to solid waste decomposition, chap. 1. **In**. Microbiology of solid waste. Palmisano & Barlaz, 1996, pp. 223.

PALMOWSKI L. M., MÜLLER J. A. Anaerobic degradation of organic materials - significance of the substrate surface area. *Water Science and Technology*, 2003, vol. 47, pp. 231-238.

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.

PERIASAMY K., NAMASIVAYAM C. *Industrial Engineering Chemical Research*, 1994, vol. 33, pp. 317.

PETERNELE W. S., WINKLER-HECHENLEITNER A. A., GOMEZ PINEDA E. A. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, 1999, vol. 68, pp. 95-100.

PHAN N. H., RIO S., FAUR C., LE COQ L., LE CLOIREC P., NGUYEN T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 2569-2577.

PIGNON-MÉTIVIER H., Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active Couplage Ultrafiltration - Adsorption. Thèse de doctorat, spécialité Génie des procédés: Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Nantes, 2001, 244 p.

PITTROFF M., GREGOR K. H. Decolorisation of textile waste waters by UV-radiation with hydrogen peroxide. Melliand English 6, translation of Melliand Textilberichte, 1992, vol. 73, pp. 526.

PRADHAN B. K., SANDLE N. K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1323-1332.

RAKSHAE R., KHOSRAVI M., GANJI M. T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Material*, 2006, vol. B134, pp. 120-129.

RAO M., PARWATE A. V., BHOLE A. G. Removal of Cr⁺⁶ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 2002, vol. 22, pp. 821-830.

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.

REDDAD Z., GÉRENTE C., ANDRÈS YVES, RALET M.-C., THIBAUT J.-F., LE CLOIREC P. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 2002, vol. 49, pp. 23-31.

RICHARD T. *The effect of lignin on biodegradability [en ligne]*. Disponible sur: <www.compost.css.cornell.edu/composting.htm>. (Consulté le 11/02/2008).

ROBINSON T., MCMULLAN G., MARCHANT R., NIGAM P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 2001, vol. 77, pp. 247-255.

RODRIGUEZ-REINOSO F., MOLINA-SABIO M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation. *Carbon*, 1992, vol. 30, pp. 1111-1118.

ROUEZ M., Dégradation anaérobie de déchets solides : caractérisation, facteurs d'influence et modélisations. Thèse de doctorat, spécialité Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008, 259 p.

ROWELL R. M., YOUNG R. A., ROWEL J. K. Papier and composite from Agro Based Ressources. CR Lewis Publishers, 1997, 85 p.

RUIZ-MANRIQUEZ A., MAGANA P. I., LÓPEZ V., GUZMÁN R. Biosorption of Cu by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Bioprocess Engineering*, 1997, vol. 18, pp. 113-118.

RYU S. K. Porosity of activated carbon fiber. *High Temperatures-High Pressures*, 1990, vol. 22, pp. 345-354.

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.

SAFFACHE P. "Lemilieu haïtien : chronique d'une catastrophe écologique", *Etudes caribéennes*, 5/2007, Dossier spécial environnement [en ligne]. Disponible sur: <<http://etudescaribeennes.revues.org/document267.html>>. (Consulté le 08 mai 2008).

SATIN M., SELMI B. Guide technique de l'assainissement. 3^e édition. Paris, 2006, 726 p.

SAYGIDEGER S., GULNAZ O., ISTIFLI E. S., YUCEL N. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *lemna minor* L.: effect of physicochemical environment. *Journal of Hazardous Material*, 2005, vol. B 126, pp. 96-104.

SEKHAR K. C., SUBRAMANIAN S., MODAK J. M., NATARAJAN K. A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, vol. 53, pp. 107-120.

SELATNIA A., BOUKAZOULA A., KECHID N., BAKHTI M. Z., CHERGUI A., KERCHICH Y. Biosorption of lead(II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, vol. 19, pp. 127-135.

SHIN S., JANG J., YOON S.-H., MOCHIDA I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon*, 1997, vol. 35, pp. 1739-1743.

SHIZAKI C., MARTI I. Surface oxide structures on a commercial activated carbon. *Carbon*, 1981, vol. 19, pp. 409-419.

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.

SLOKAR Y. M., LE MARECHAL A. M. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 1998, vol. 37, pp. 335-356.

STRICKLAND A. F., PERKINS W. S. Decoloration of continuous dyeing waswater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 1995, vol. 27, pp. 11.

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*, 2004, vol. 42, pp. 3057-3069.

SYNA N., VALIX M. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, 2003, vol. 16, pp. 421-427.

TATY-COSTODES V. C., FAUDUET H., PORTE C., DELACROIX A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Material*, 2003, vol. B105, pp. 121-142.

TELES DE VASCONCELOS L. A., GONZÁLEZ BEÇA C. G. Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. *European Water Pollution Control*, 1994, vol. 34, pp. 41-51.

THWAITES M. W., STEWART M. L., MCNEESE B. E., SUMNER M. B. Synthesis and characterisation of activated pitch-based carbon fibers. *Fuel Process and Technology*, 1993, vol. 34, pp. 137-145.

TSAGARAKIS A. M., MARA D. D., HORAN N. J., ANGELAKIS A. N. Small municipal wastewater treatment plants in Greece. *Water Science and Technology*, 2000, vol. 41, pp. 41-48.

TUNALI S., CABUK A., AKAR T. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol. 115, pp. 203-211.

USLU G., TANYOL M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead(II) and copper(II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 135, pp. 87-93.

VAN DER WAL A., NORDE W., ZEHNDER A. J. B., LYKLEMA J. Determination of the total charge in the cell walls of gram-positive bacteria. *Colloids Surface B. Biointerfaces*, 1997, vol. 9, pp. 81-100.

VAN SOEST P. J. Nutritional ecology of the ruminant. 2nd edition. Ithaca, New-York: Cornell University Press, 1994, 476 p.

VANNELA R., VERMA S. Cu²⁺ removal and recovery by SpiSORB: batch stirred and up-flow packed bed columnar reactor systems. *Bioprocess Biosystem Engineering*, 2006, vol. 29, pp. 7-17.

VAUGHAN T., SEO C. W., MARSHALL W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology*, 2001, vol. 78, pp. 133-139.

VÀZQUEZ G., ANTORRENA G., GONZÁLEZ J., DOVAL M. D. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus Pinaster* bark. *Bioresource Technology*, 1994, vol. 48, pp. 251-255.

VÀZQUEZ G., GONZÁLEZ-ALVAREZ J., FREIRE S., LOPEZ-LORENZO M., ANTORRENA G. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology*, 2002, vol. 82, pp. 247-251.

VEGLIÒ F., BEOLCHINI F., GASBARRO A. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochemistry*, 1997, vol. 32, pp. 99-105.

VENKATA MOHAN S., CHANDRASEKHAR ROA N., KARTHIKEYAN J. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. B 90, pp. 189-204.

- VENKATA MOHAN S., SAILAJA P., SRIMURALI M., KARTHIKEYAN J. Colour removal of monoazo acid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation. *Environmental Engineering Policy*, 1999, vol. 1, pp. 149-154.
- 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.
- VIJAYARAGHAVAN K., PALANIVELU K., VELAN M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, pp. 1411-1419.
- VIJAYARAGHAVAN K., YUN Y.-S. Utilization of fermentation waste (*Cyanobacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2007b, vol. 141, pp. 45-52.
- VIJAYARAGHAVAN K., YUN Y.-S. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 2008, vol. 26, pp. 266-291.
- WALKER G. M., WEATHERLEY L. R. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye *Environmental Pollution*, 2000, vol. 108, pp. 219-223.
- 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.
- WEBER W. J., MORRIS J. C. Kinetics of adsorption on carbon solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1963, vol. 89, pp. 31-59.
- WIGMANS T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 1989, vol. 27, pp. 13-22.
- WILLIAMS C. J., EDYVEAN R. G. J. Ion exchange in nickel biosorption by seaweed materials. *Biotechnology Program*, 1997, vol. 13, pp. 424-428.
- WON S. W., CHOI S. B., CHUNG B. W., PARK D., PARK J. M., YUN Y. S. Biosorptive decolorization of Reactive orange 16 using the waste biomass of *corynebacterium glutamicum*. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2004, vol. 43, pp. 7865-7869.
- WON S. W., CHOI S. B., YUN Y. S. Interaction protonated waste biomass of *corynebacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 2005, vol. 262, pp. 175-180.
- WON S. W., YUN Y. S. Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. *Dyes and Pigments*, 2008, vol. 76, pp. 502-507.
- WONG Y. C., SZETO Y. S., CHEUNG W. H., MCKAY G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemical*, 2004, vol. 39, pp. 693-702.
- WU F. C., TSENG R. L., JUANG R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, vol. B73, pp. 63-75.

YANG B., SHU W. S., YE Z. H., LAN C. Y., WONG M. H. Growth and metal accumulation in vetiver and two *Sesbania* species on lead/zinc mine tailings. *Chemosphere*, 2003, vol. 52, pp. 1593-1600.

YILMAZ E. I., ENSARI N. Y. Cadmium biosorption by *Bacillus circulans* strain EB1. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2005, vol. 21, pp. 777-9.

YOON S.-H., LEE J. H., OH S., YANG J. E. Photochemical oxidation of As(III) by vacuum-UV lamp irradiation. *Water Research*, 2008, vol. 42, pp. 3455-3463.

YU Q., MATHEICKAL J. T., YIN P., KAEWSARN P. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Research*, 1998, vol. 33, pp. 1534-1537.

ZIAGOVA M., DIMITRIADIS G., ASLANIDOU D., PAPAIOANNOU X., TZANNETAKI E. L., LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES M. Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas* sp. in single and binary mixtures. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, pp. 2859-2865.

ANNEXES

Annexe 1 : Protocole de Boehm utilisé pour la détermination des fonctions de surface.

Annexe 2 : Protocole Van Soest pour la détermination de la fraction pariétale des matériaux ligno-cellulosiques.

Annexe 3 : Résultats de l'essai d'adsorption du plomb et du zinc en système dynamique sur la bagasse native.

Annexe 4 : pH d'équilibre des matériaux utilisés en fonction du temps.

Annexe 5 : Libération de calcium lors de la biosorption du plomb, du cuivre et du zinc sur la bagasse incubée.

Annexe 6 : Protocole et résultats des essais d'adsorption en milieu dispersé (batch) réalisés au LAQUE (Haïti) sur un effluent réel prélevé à la sortie du canal d'évacuation des eaux usées d'une manufacture de peintures de la Communauté Urbaine de Port-au-Prince.

ANNEXE 1

Protocole de la méthode de Boehm utilisé pour la détermination des fonctions de surface acides et basiques à la surface des charbons actifs.

Le dosage des fonctions de surface oxygénées acides de surface est basé sur la neutralisation de ces fonctions par des bases de force croissante (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et NaOC_2H_5) dosant des fonctions de force croissante. Ainsi, la neutralisation de 1 g de charbon est réalisée par ajout de 50 cm^3 d'une solution de base de normalité environ N/10 pendant 48 heures sous agitation. Les solutions sont ensuite filtrées. 10 cm^3 de filtrat sont prélevés et dosés par de l'acide chlorhydrique N/10 en présence d'hélianthine pour NaHCO_3 et Na_2CO_3 , et de phénolphtaléine pour NaOH et NaOC_2H_5 . La quantité de base neutralisée est donnée par la formule :

$$[\text{Base neutralisée}] = (N_{\text{base}} - \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{10}) * 0.5$$

où V : volume de solution (cm^3)

[Base neutralisée] : concentration de base neutralisée ($\text{még.g}^{-1} \text{ CA}$)

Les concentrations en chacun des groupes sont alors calculées selon :

$$\text{GI} = [\text{NaHCO}_3]$$

$$\text{GII} = [\text{Na}_2\text{CO}_3] - [\text{NaHCO}_3]$$

$$\text{GIII} = [\text{NaOH}] - [\text{Na}_2\text{CO}_3]$$

$$\text{GIV} = [\text{NaOC}_2\text{H}_5] - [\text{NaOH}]$$

Le dosage des fonctions oxygénées basiques de surface est réalisé de la même façon, en agitant 1 g de matériau dans 50 cm^3 d'acide chlorhydrique et en dosant 10 cm^3 de filtrat par de la soude N/10 en présence de phénolphtaléine.

Soulignons qu'en pratique le dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm, dans le cadre de cette thèse, n'a pas été effectué en à l'aide d'indicateurs colorés. Les réactions de neutralisation ont été suivies par pH-métrie, par la détermination du point équivalent.

ANNEXE 2

Protocole Van Soest pour la détermination de la fraction pariétale des matériaux ligno-cellulosiques.

I. Dosage de la teneur en fibre brute

Le dosage de la teneur en fibre brute est réalisé par gravimétrie différentielle, avant et après traitement, par l'acide sulfurique 1N pendant 1 heure à température d'ébullition.

1.1 Détermination de la teneur des constituants pariétaux (cellulose, hémicellulose et lignine)

Le dosage des constituants pariétaux est effectué par la méthode de Van Soest et Wine, connue sous le nom de méthode ADF-NDF (KMnO₄). Les analyses sont effectuées sur des échantillons broyés, dont le pourcentage de matière sèche et minérale est déterminé par gravimétrie après séchage à l'étuve à 105 °C et minéralisation au four à 550 °C. Cette méthode de type gravimétrique est basée sur la différence de solubilité des constituants des parois cellulaires. La matière végétale est soumise à l'action successive de deux détergents neutres et acides, puis du permanganate de potassium, en milieu tamponné.

1.1.1 Détermination de la teneur en fibre neutre

Le réactif détergent neutre (NDF), à base de lauryl sulfate de sodium, conduit, après attaque de l'échantillon, à un résidu constitué par la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Ce résidu, appelé «Fibre au Détergent Neutre», est débarrassé de tous les constituants lipidiques, protéiques et glucidiques solubilisés par l'action du détergent.

Préparation du réactif NDF :

- 150 g de lauryl sulfate de sodium,
- 93,05 g d'éthylène diamine tétraacétate de sodium (EDTA),
- 22,80 g de phosphate disodique,
- 34,05 g de disodium tétraborate,
- 50 mL d'éther monoéthylique de l'éthylène glycol sont dissous dans l'eau distillée, ajustée à un volume de 5 litres.

Mode opératoire de l'attaque au réactif NDF :

Introduire, dans un Erlenmeyer de 500 mL, 1 g de substance à doser et ajouter 100 mL de réactif NDF ; adapter le réfrigérant et porter à ébullition pendant 1 heure exactement ; filtrer sur le creuset (verre fritté de porosité 1), puis rincer à l'eau bouillante ; sécher le creuset et son contenu à l'étuve à 105 °C pendant 12 heures ; laisser refroidir dans un dessiccateur ; peser (poids P_1) ; incinérer dans le four à moufle à 550 °C pendant 12 heures ; peser (poids P_2) (faire au moins deux déterminations par échantillon). La teneur en fibre au détergent neutre est calculée par la formule $100 \times (P_2 - P_1) / (P_0 \times \% \text{ MS})$ avec P_0 = masse en g de la prise d'essai, P_1 = masse en g du creuset après passage à l'étuve, P_2 = masse du creuset après passage au four et % MS = pourcentage de matière sèche de l'échantillon.

1.1.2 Détermination de la teneur en lignine, cellulose et hémicellulose

Le réactif au détergent acide à base de cétyl triméthyl ammonium bromure, en milieu sulfurique, conduit, après attaque de l'échantillon, à un résidu constitué de l'association de la lignine avec la cellulose. Ce résidu, appelé «Fibre au Détergent Acide», est débarrassé de tous les constituants non pariétaux et des hémicelluloses.

Ce résidu est attaqué par le permanganate de potassium qui élimine la lignine tout en conservant intacte la cellulose.

Préparation des réactifs :

- solution tampon : dissoudre 6 g de nitrate de fer et 0,15 g de nitrate d'argent dans 100 mL d'eau distillée ; mélanger avec 500 mL d'acide acétique glacial ; ajouter 5 g d'acétate de potassium et additionner 400 mL d'alcool butyle tertiaire ; mélanger le tout.

- solution mixte «permanganate-tampon» : lors de l'utilisation, mélanger 2 volumes d'une solution de permanganate de potassium à 50 g.L⁻¹ pour 1 volume de solution tampon.

- solution déminéralisante : dissoudre 50 g d'acide oxalique di-hydraté dans 700 mL d'éthanol à 95 % ; ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique 12N et 250 mL d'eau distillée ; mélanger.

Mode opératoire de l'attaque aux réactifs ADF et au permanganate de potassium :

Introduire, dans un Erlenmeyer de 500 mL, 1 g de substance à doser et ajouter 100 mL de réactif ADF ; adapter le réfrigérant et porter à ébullition pendant 1 heure exactement ; filtrer sur le creuset (verre fritté de porosité 1) puis rincer à l'eau bouillante ; sécher à l'étuve à

105°C durant 12 heures ; laisser refroidir dans un dessiccateur ; peser (poids P_1) ; placer le creuset dans un cristalliseur contenant 1 à 2 cm d'eau ; ajouter 25 mL de la solution mixte permanganate-tampon et laisser en contact à température ambiante pendant 90 minutes ; filtrer sur trompe à vide et ne pas laver ; placer dans un nouveau cristalliseur rempli de 1 à 2 cm de solution déminéralisante ; remplir le creuset de cette même solution et laisser en contact 5 minutes avant de filtrer ; répéter cette opération jusqu'à ce que la solution déminéralisante garde une coloration claire (le temps total de rinçage avec cette solution ne doit pas excéder 30 minutes) ; remplir et laver soigneusement le creuset avec l'éthanol 80%, aspirer sous vide et répéter le rinçage 2 fois ; effectuer 2 rinçages à l'acétone ; sécher à l'étuve à 105 °C durant 4 heures ; peser (poids P_4) ; calciner dans le four à 550 °C pendant 12 heures ; peser (poids P_5) (faire deux déterminations par échantillon).

La teneur en lignine est donnée par la formule $100 \times (P_4 - P_3) / (P_0 \times \% \text{ MS})$ avec P_0 = masse en g de la prise d'essai pour le dosage d'ADF, P_1 = masse en g du creuset contenant le résidu ADF (cellulose + lignine), P_2 = masse en g du creuset contenant la cellulose, % MS = pourcentage de Matière Sèche de l'échantillon.

La teneur en cellulose est donnée par la formule $m = 100 \times (P_4 - P_5) / (P_0 \times \% \text{ MS})$ avec P_0 = masse en g de la prise d'essai pour le dosage d'ADF, P_4 = masse en g du creuset contenant la cellulose, P_5 = masse en g du creuset à la sortie du four et ne contenant plus que les minéraux et % MS = pourcentage de Matière Sèche de l'échantillon.

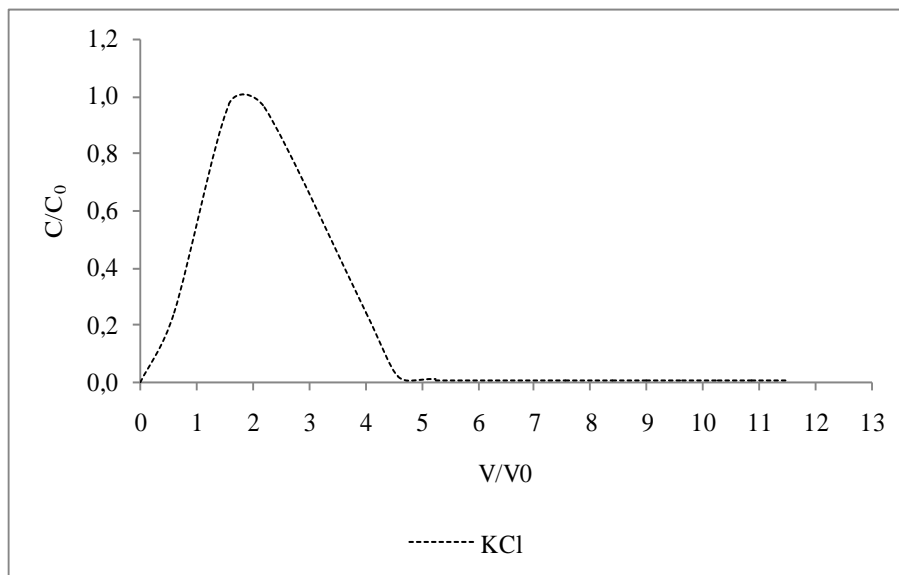
La teneur en hémicellulose est donnée par la différence entre la teneur en fibre au détergent neutre (NDF) et la teneur en fibre au détergent acide (ADF).

ANNEXE 3

Résultats de l'essai d'adsorption du plomb et du zinc en système dynamique sur la bagasse native.

Comportement hydrodynamique de la colonne de bagasse

Le profil hydrodynamique de la colonne de bagasse a été établi après injection d'un volume de solution de KCl (1 g.L^{-1}) équivalent à $1V_0$, soit environ 50 mL. V_0 correspond au volume poreux total. Le point d'inflexion de la partie ascendante de la courbe d'élution se situe donc aux environs de la moitié de la hauteur soit probablement $1V_0$, illustrée par la Figure ci-dessous. L'absence de symétrie entre les parties ascendante et descendante de la courbe d'élution suggère la présence de phénomènes de dispersion. Ce qui indique que la restitution du KCl s'est fait avec un léger retard, probablement dû à la présence de zones stagnantes à l'intérieur de la colonne.

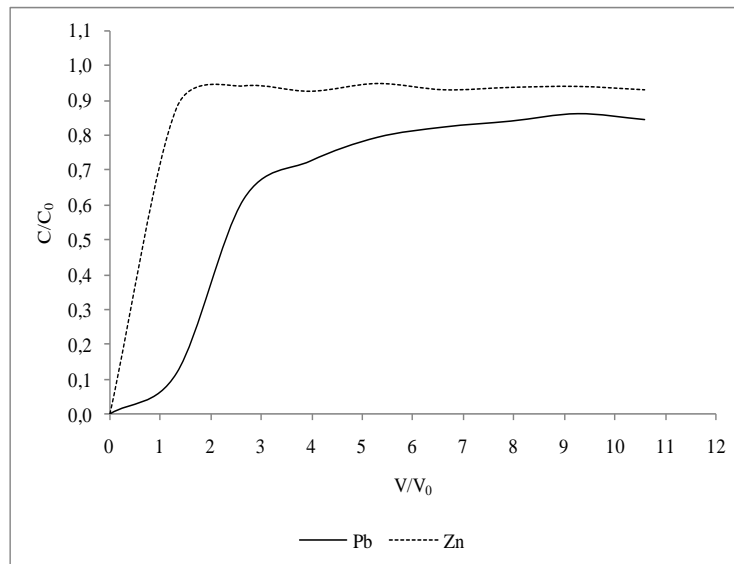


Comportement hydrodynamique d'une colonne de bagasse : injection d'une solution de KCl (1 g.L^{-1}); débit = $1,74 \text{ mL.min}^{-1}$ à la température ambiante.

Toutefois, la quantité de KCl injectée a été récupérée dans son intégralité pour une valeur V/V_0 équivalent à 4, ce qui indique que cette substance constitue un traceur de bonne qualité pour la colonne de bagasse native. Enfin, l'absence de plateau permet de conclure que la colonne a été correctement remplie.

Fixation du plomb et du zinc

La biosorption simultanée des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en colonne sur la bagasse native a été réalisée en mélange équimolaire ($C_0 = 1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$). Les courbes d'élution du plomb et du zinc, illustrées à la Figure suivante, montrent que la percée intervient très tôt pour les deux composés.



***Biosorption en colonne du plomb et du zinc sur la bagasse native ; débit = 1,74 mL.min⁻¹ ;
C₀ Pb = C₀ Zn = 1,1 mmol.L⁻¹ ; température ambiante = 20 °C ; prélèvement de 20 mL d'échantillon
toutes les 25 minutes ; V₀ = 54 mL.***

En effet, l'écoulement d'un volume d'effluent équivalent à $1V_0$, coïncide avec l'élution de plus de 85% du zinc. A l'inverse, la concentration de plomb recueilli à la sortie, suite à l'écoulement d'un volume d'effluent équivalent à $1V_0$ représente environ 10% de la concentration initiale. Au terme de l'écoulement d'un volume d'effluent équivalent à $2V_0$, le quotient C/C_0 , calculé pour le zinc, donne une valeur très proche de l'unité et semble se stabiliser. Les concentrations mesurées en sortie de colonne sur 8 échantillons sont présentées dans le Tableau ci-dessous.

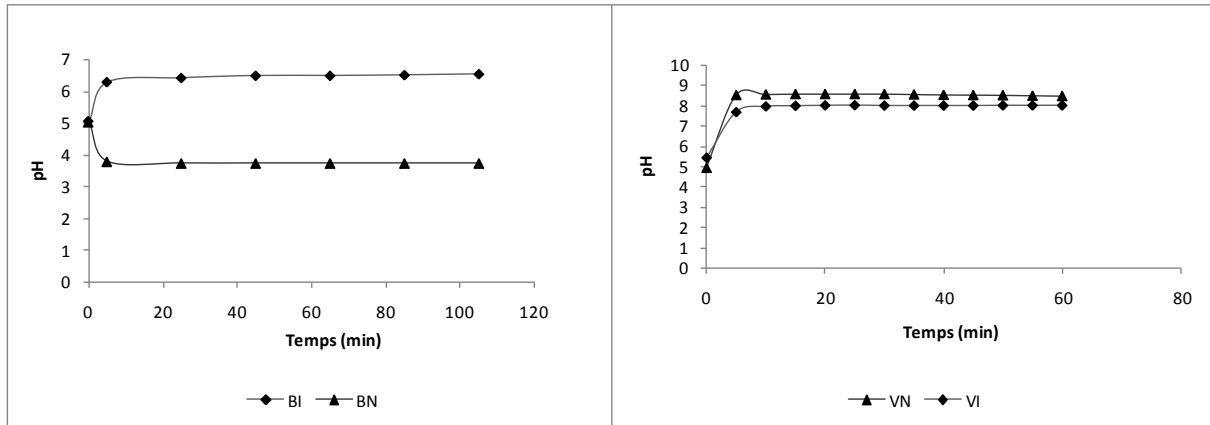
Biosorption en colonne du plomb et du zinc sur la bagasse native ; débit = 1,74 mL.min⁻¹ ; C₀ Pb = C₀ Zn = 1,1 mmol.L⁻¹ ; température ambiante = 20 °C ; prélèvement de 20 mL d'échantillon toutes les 25 minutes ; V₀ = 54 mL.

Echantillon	Pb mesuré à la sortie	Zn mesuré à la sortie	Abattement Pb (%)	Abattement Zn (%)
1	0,13	0,97	88,3	12,1
2	0,7	1,04	38,6	5,8
3	0,83	1,02	27,5	7,4
4	0,9	1,04	20,8	5,1
5	0,94	1,02	17,8	6,9
6	0,96	1,03	16,1	6,3
7	0,98	1,04	14	6
8	0,96	1,02	15,7	6,9

La concentration en plomb de l'effluent recueilli en sortie de colonne représente près de 85% de la concentration initiale et semble se stabiliser, quand le volume injecté est équivalent à 8V₀. Ce résultat confirme la meilleure affinité de la bagasse vis-à-vis des ions Pb²⁺. Globalement, les résultats obtenus lors de la biosorption du plomb et du zinc en colonne semblent confirmer que la fixation des ions Zn²⁺ sur la bagasse native est fortement gênée par la présence des ions Pb²⁺. Il se peut aussi, dans le cas du zinc, que la rapidité de la percée soit due à une cinétique très lente du polluant, d'où la nécessité d'étudier la biosorption des deux polluants séparément en système dynamique et aussi leur vitesse de fixation en batch.

ANNEXE 4

Evolution du pH d'équilibre de la bagasse et du vétiver natifs et incubés en fonction du temps.



ANNEXE 5

Libération de cations échangeables lors de la biosorption du plomb, du cuivre et du zinc sur la bagasse incubée.

Libération des ions Na^+ et Ca^{2+} (mmol.L^{-1}) durant la fixation des ions Pb^{2+} sur la bagasse incubée.

$\text{C}_0 \text{Pb}^{2+}$	Ca^{2+} libéré	Na^+ libéré	Pb^{2+} fixé
0,9	0,23	0,018	0,42
0,81	0,23	0,02	0,44
0,72	0,21	0,016	0,42
0,63	0,21	0,019	0,42
0,54	0,21	0,018	0,41
0,45	0,22	0,027	0,42
0,36	0,24	0,023	0,35
0,27	0,21	0,019	0,27
0,18	0,14	0,014	0,18
0,09	0,11	0,018	0,09
0,05	0,06	0,025	0,05
0,04	0,08	0,03	0,04
0,02	0,12	0,018	0,02
0,01	0,04	0,00	0,01

Libération des ions Na^+ et Ca^{2+} (mmol.L^{-1}) durant la fixation des ions Zn^{2+} sur la bagasse incubée.

$\text{C}_0 \text{Zn}^{2+}$	Na^+ libéré	Ca^{2+} libéré	Zn^{2+} fixé
1,83	0,007	0,20	0,29
1,65	0,004	0,17	0,23
1,47	0,003	0,17	0,25
1,28	0,001	0,15	0,21
1,10	0,002	0,14	0,22
0,92	0,007	0,16	0,24
0,73	0,009	0,15	0,27
0,55	0,007	0,12	0,23
0,37	0,009	0,11	0,20
0,18	0,005	0,06	0,14
0,11	0,001	0,03	0,08
0,07	0,003	0,02	0,05
0,04	0,003	0,00	0,03

Libération des ions Ca^{2+} ($mmol.L^{-1}$) durant la fixation des ions Cu^{2+} sur la bagasse incubée.

$C_0 Cu^{2+}$	Ca^{2+} libéré	Cu^{2+} fixé
2,01	0,31	0,70
1,18	0,33	0,71
1,61	0,30	0,65
1,41	0,26	0,59
1,2	0,29	0,60
1,0	0,23	0,52
0,8	0,24	0,50
0,6	0,20	0,42
0,4	0,17	0,36
0,2	0,08	0,18
0,12	0,07	0,11
0,08	0,03	0,07

ANNEXE 6

Résultats d'un essai d'adsorption en milieu dispersé (batch) réalisé au LAQUE (Haïti) sur un échantillon d'eau usée prélevé à la sortie du canal d'évacuation des eaux usées d'une manufacture de peintures de la Communauté Urbaine de Port-au-Prince (CUPP).

Résultats de l'essai d'adsorption de cations métalliques présents dans l'effluent d'une usine de peintures.

Cation métallique	Gamme de Ce (mmo.L ⁻¹)	Gamme de q _e (mmol.g ⁻¹)	Moyenne des q _e
Pb ²⁺	0,0009 – 0,016	1,9 – 2,8×10 ⁻³	0,0016 ± 0,0009
Cd ²⁺	0,004 – 0,02	0,01 – 0,014	0,011 ± 0,0022
Zn ²⁺	0,057 – 0,13	0,05 – 0,1	0,07 ± 0,02

Pour un ratio L/S de 1g/100mL, l'adsorption sur la bagasse native a permis d'éliminer jusqu'à 95 % du plomb, 96 % du cadmium et 90 % du zinc contenus dans l'effluent réel, en dépit de la présence de matière organique.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : JOSEPH	DATE de SOUTENANCE : 17-12-2009
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)	
Prénoms : Osnick	
TITRE : Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués	
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2009-ISAL-0108
Ecole doctorale : Chimie de Lyon	
Spécialité : Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains	
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :	

RESUME : La bagasse de canne à sucre et la racine de vétiver étudiés dans le cadre de cette recherche proviennent d'Haïti et constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette thèse a pour objectif d'étudier le potentiel d'utilisation de la bagasse et du vétiver pour le traitement d'effluents industriels chargés en polluants métalliques et en colorants, dans une démarche de recherche de procédés applicables au traitement des eaux usées dans le contexte haïtien.

La première étape consistait à préparer et à déterminer les caractéristiques physicochimiques des matériaux. En particulier, l'incubation biologique anaérobie de la bagasse a permis de doubler la surface spécifique, de réduire la concentration de carbone organique dissous (COD) de 92%, d'augmenter la concentration des fonctions carboxyliques de 600% et lactones de plus de 1100%, ainsi que la création de fonctions basiques. Tandis que les caractéristiques physicochimiques du vétiver sont demeurées quasi-inchangées.

La biosorption des ions métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , et des colorants Acid Orange 7 et Victoria Blue B a été étudiée en milieu dispersé (batch) à la fois sur les matériaux natifs et incubés. L'équilibre de biosorption des polluants métalliques est atteint au bout de 300 minutes pour les matériaux natifs et incubés. La vitesse initiale de biosorption (v_0) de la bagasse incubée a augmenté de 600%, par rapport à la bagasse native, tandis que la diminution de la constante cinétique de pseudo-second ordre (k) est de l'ordre de 45% pour la bagasse et le vétiver incubés, par rapport à celle des matériaux natifs. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont permis une bonne description des isothermes expérimentales. L'ordre d'affinité correspond à $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ pour la bagasse native et $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ pour la bagasse incubée. Les capacités maximales de biosorption du cuivre sur la bagasse native et incubée varient de 0,028 à 0,12 mmol.g⁻¹ et de 0,029 à 0,09 mmol.g⁻¹ pour le plomb. Les capacités d'adsorption du vétiver natif et incubé vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sont au moins deux fois plus élevées que celles de la bagasse. L'ordre de performance des quatre matériaux vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} correspond à : vétiver incubé > vétiver natif > bagasse incubée > et bagasse native en considérant les valeurs de (q_m). A l'inverse des résultats obtenus pour les ions métalliques, les capacités d'adsorption des colorants sont faibles. L'échange d'ions constitue l'un des mécanismes de biosorption des ions métalliques sur la bagasse, accompagné de la chimisorption ou de la complexation.

L'un des exemples de mise en œuvre possible sur le terrain haïtien consiste à traiter les effluents chargés en métaux lourds et en pigments d'une usine de peintures de Port-au-Prince à l'aide d'un procédé à contrecourant.

MOTS-CLES : *Racine de vétiver, bagasse de canne à sucre, biosorbant, digestion anaérobie, adsorption des métaux.*

Laboratoire (s) de recherche : LGCIE

Directeur de thèse: Rémy GOURDON

Président de jury : Paul VERMANDE

Composition du jury :

Jacques BOURGOIS	Professeur (ENSMSE)	Rapporteur
Evens EMMANUEL	HDR (LAQUE, UniQ)	Examineur
Rémy GOURDON	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
Jean- Pierre MAGNIN	Chargé de recherche HDR (INPG)	Rapporteur
Hélène PIGNON-METIVIER	Maître de conférences (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
Paul VERMANDE	Professeur émérite (INSA de Lyon)	Président