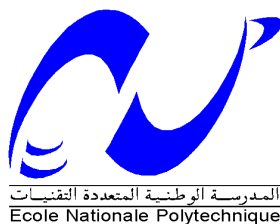


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Supérieure Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de Doctorat d'Etat
En Génie de l'Environnement

Présentée par

Abdelmalek CHERGUI
Ingénieur Magister ENP

Thème :

**Biosorption et électro-oxydation dans le traitement des effluents
cyanurés**

Soutenu le 31/12/2008 devant le jury composé de:

Pr.N.Mameri	ENSP Alger	Président
Pr. N.Belhaneche	ENSP Alger	Examinatrice
Pr.E-H.Benyoussef	ENSP Alger	Examineur
Dr.J.Arrar	ENSP Alger	Examinatrice
Pr. R. Kerbachi	ENSP Alger	Rapporteur
Pr. G.A. Junter	Université de Rouen France	Co-Rapporteur

Année Universitaire 2007/2008
E. N.S.P. 10, Avenue Hassen Badi, El Harrach -ALGER

يندرج هذا العمل ضمن البحث عن مواد طبيعية ذات خاصية إمتزاز لاستخدامها في معالجة مياه الصرف الصناعية و خصوصا تلك الناتجة عن الصناعات التعدينية و المناجم. المادة الحية الفطرية بلوروتيس متيليس و التي تعتبر نفايات تنجم عن صناعة المضادات الحيوية استخدمت في الإمتزاز الحيوي لنزع السيانيد بشكله حر و معقد مع الحديد الثلاثي. بعد دراسة خصائص المادة الحية بعد مختلف المعالجات الفيزيائية و الكيميائية، تطرقنا إلى تجارب الإمتزاز في نظام غير مستمر و نظام مستمر بواسطة عمود مثبت. النتائج المتحصل عليها بينت، عكس السيانيد، بأن المعقد السيانيد له قابلية أكبر للإمتزاز على المادة الحية. في نظام غير مستمر، أكبر نجاعة للحديد الثلاثي - سيانيد حصلت في محيط قلوي عند pH 12. سرعة الإمتزاز توافق نماذج شبه الدرجة الأولى و شبه الدرجة الثانية و الانتشار داخل الجزيء هي المرحلة الحاسمة في سرعة الإمتزاز. سعة الإمتزاز القصوى هي في حدود 620 مغ/غ في نظام غير مستمر و تساوي 70 مغ/غ في العمود المثبت عند تدفق 10 مل/د. المعطيات المتحصل عليها في العمود المثبت وصفت بنماذج توماص. يون-نالسون و MDR. عملية تجديد الممتص الحيوي درست عند ثلاثة دورات. أكسدة أيونات السيانيد بتوليد داخلي للمؤكسد بينت أهمية الشروط التجريبية ككثافة الشدة، الملوحة و pH المحيط.

الكلمات المفتاحية: شوارد سيانيد حديد الثلاثي، شوارد سيانيد، بلوروتيس متيليس، أكسدة، الإمتزاز الحيوي، تلوث، إيجاد نموذج.

Résumé :

Ce travail est une contribution à l'utilisation d'un biosorbant naturel dans le traitement des eaux usées, particulièrement dans les effluents des industries de minerai et de traitement de surface. La biomasse fongique morte *Pleurotus mutilus* qui est un déchet provenant de l'industrie de production des antibiotiques a été testée comme biosorbant de l'ion complexe fer(III)-cyanure et de l'ion cyanure. Après une caractérisation physico-chimique de la biomasse, des expériences de biosorption en batch et en colonne ont été réalisées. Les résultats obtenus montrent, qu'à l'inverse de l'ion cyanure, le complexe cyanuré présente une bonne affinité vis-à-vis de la biomasse étudiée. Dans un système en batch, la meilleure performance du fer(III)-cyanure est obtenue pour un pH alcalin de l'ordre de 12. La cinétique de sorption obéit aux modèles de premier et deuxième pseudo ordre et la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante de la cinétique de biosorption. La capacité maximale de biosorption en batch s'élève à environ 620mg.g⁻¹, elle est de 70mg.g⁻¹ en colonne pour un débit de 10ml.min⁻¹. Les données obtenues en colonne ont été décrites par les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et Modifié dose-réponse MDR. La régénération de la colonne a été étudiée en trois cycles sorption-désorption. L'oxydation par génération in situ d'oxydants des ions cyanure a montré l'importance des conditions opératoires en l'occurrence la densité de courant, la salinité et le pH.

Mots clés : Ions hexacyanoferrate(III), ions cyanures, *Pleurotus mutilus*, Oxydation, Biosorption, Pollution, Modélisation.

Abstract:

This work is a contribution to the use of natural, cost-effective biosorbents in industrial wastewater treatment processes, addressing more particularly to the effluents resulting from surface treatment and mining industries. A dead fungal biomass (i.e. *Pleurotus mutilus*) collected as a waste from an antibiotic production plant was tested as a biosorbent for iron (III)-cyanide complex ions and cyanide ions. The results showed that the cyanided complex presents a good affinity with respect to the biomass contrary to the ion cyanide. A physicochemical characterization of this biomass was followed by batch and column biosorption experiments. In batch system, the best performance of iron(III)-cyanide was obtained at strongly alkaline pH (around 12). The sorption kinetics obeyed both pseudo-first and pseudo-second order models and intraparticle diffusion was the main limiting step in the biosorption kinetics. Applying the Langmuir isotherm modelling, the highest biosorption efficiency was over 620mg.g⁻¹. The column biosorption capacity of raw *P.mutilus* was 70mg.g⁻¹ for iron(III)-cyanide at flow rate 10ml.min⁻¹. Column data obtained at different conditions were described using the Thomas, Yoon-Nelson and modified dose-response models. The column regeneration studies were carried out for three sorption-desorption cycles. Oxidation by in situ generation of oxidants of the ions cyanide showed the importance of the operating conditions in fact the density of current, salinity and the pH of the medium.

Keywords: hexacyanoferrate(III) ions, cyanide, *Pleurotus mutilus*, Anodic oxydation, Biosorption, Pollution, Modelling.

Remerciements et Dédicace

*Les recherches exposées dans cette thèse ont été menées au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'ENSP sous la direction du Professeur **Rabah Kerbachi**, du laboratoire Polymère Biopolymère Surface – Rouen- France sous la direction de **Guy Alain Junter** et au laboratoire d'étude et de développement des techniques de traitement et d'épuration des eaux et de gestion environnementale de l'ENS Kouba sous la direction du Professeur **Nadjemi Boubakeur**.*

Conformément à la tradition, mes directeurs de thèse hériteront de la première salve de remerciements. Sous ses directions, j'ai eu la chance de pouvoir accéder à tous les moyens nécessaires et disponibles pour développer ma problématique. A ce titre, j'espère sincèrement que mes efforts auront été à la hauteur de ses espérances. Je voudrais à ce titre exprimer mes remerciements les plus vifs à mon Professeur **Rabah Kerbachi**, pour m'avoir dirigé dans mon travail et pour son soutien dans tous les instants, son écoute et sa patience, sa gentillesse et sa disponibilité tous le long de ce travail.

J'exprime aussi ma gratitude à **Guy Alain Junter**, Professeur et Directeur du laboratoire Polymère Biopolymère Surface de l'université de Rouen, pour avoir suivi constamment et activement la progression de mon travail de thèse. Merci pour m'avoir fait confiance et surtout cru en moi. Nos discussions parfois animées ont toujours été constructives et vraies. Tes connaissances, ta participation active, tes critiques et tes conseils, ta patience et ta disponibilité durant tout le temps passé ensemble ont énormément inspiré mon évolution professionnelle et humaine.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Nabil Mameri, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure Polytechnique, de l'honneur qu'il me fait de présider cette thèse

Je remercie Madame **Naima Belhanèche**, Professeur l'ENSP, Monsieur **El-Hadi Benyoussef**, Professeur à l'ENSP et Mademoiselle **Jazia Arrar**, Maître de conférence à l'ENSP pour avoir accepté d'être examinateur de ce mémoire et leur suis particulièrement reconnaissant de l'intérêt qu'ils lui ont accordé.

Je remercie également Professeur **Nadjemi Boubakeur**, Monsieur **Ahmed réda yeddou**, Monsieur **Farid Halet**, Monsieur **Menaouer Boughedaoui**, Monsieur **Djaafar Djabali** et Monsieur **Youcef Mahdi** pour leurs disponibilités et leurs écoutes. Les nombreuses discussions autour de mon sujet de thèse m'ont été précieuses pour l'avancement de mon travail.

Ma reconnaissance va également à tous les membres du laboratoire LEDTEDGE qui m'ont entouré pendant toute ma durée de thèse. Leurs conseils et leur soutien ont contribué à la réussite de ce travail. Je cite particulièrement les étudiants de la première promotion de post graduation en physico-chimie de l'environnement.

Que dire du soutien inconditionnel des membres de ma famille si ce n'est que mes efforts seraient vains sans la chaleur de leur affection? Ils ont attentivement suivi mon cursus des gradins, cédant la tribune d'honneur à mon défunt père, ma mère, mes frères, mes sœurs et aussi à ma femme et mes deux filles **Fatima Elzahraa** et **Lina**. Si je devais dédier ce manuscrit, ce serait certainement à mes parents. Faisant abstraction de leurs propres aspirations, ils ont inlassablement encouragé mes initiatives en s'assurant que je puisse concrétiser mes ambitions. Ce doctorat est également l'aboutissement de leurs efforts.

Nomenclature

A	Surface de l'électrode (m^2)
a_{mdr}	Constante du modèle MDF
b	Constante de l'isotherme de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)
b_{mdr}	Constante du modèle MDF
C	Concentration du complexe à l'instant t (mg.L^{-1})
C_0	Concentration initiale du soluté (mg.L^{-1})
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1})
C_s	Concentration de l'adsorbât à la surface de l'adsorbant à l'instant t (mg L^{-1})
C_t	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant t (mgL^{-1})
D	Débit d'alimentation (ml.min^{-1})
D_i	Coefficient de diffusion moyen dans le solide (biosorbant) ($m^2 \text{ s}^{-1}$)
d_p	diamètre de la particule de biomasse (μm)
D_t	densité de courant (V.cm^{-2})
F	Capacité fractionnaire du lit (%)
H	Hauteur de la colonne (cm)
H_z	Hauteur de la zone de transfert de matière (cm)
I	Intensité de courant (A)
J_i	Densité de courant partielle
k_1	Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1})
k_2	Constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_a	Constante d'acidité
K_F	Constante de l'isotherme de Freundlich
K_F	Constante de l'isotherme de Freundlich ($\text{mg}^{(n-1)/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$)
k_i	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$)
k_L	Coefficient de transfert de masse externe (m s^{-1})
k_{obs}	Constante cinétique observée (min^{-1})
K_{th}	Constante de Thomas ($\text{ml.min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)
k_{YN}	Constante de Yoon - Nelson
m	Masse de la biomasse utilisée (g)
n	Constante
Q	Quantité du complexe adsorbée expérimentalement entre le temps de percée et le temps de saturation (mg)
q_0	Capacité maximale d'adsorption de la colonne à lit fixe suivant le modèle de Thomas (mg.g^{-1})

q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g ⁻¹)
q_m	Quantité maximum de l'ion adsorbée par poids spécifique de la biomasse sèche suivant le modèle de Langmuir (mg g ⁻¹)
Q_{max}	Quantité du complexe adsorbée théoriquement entre le temps de percée et le temps de saturation (mg)
q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t (mg g ⁻¹)
R^2	Coefficient de corrélation
S	surface effective du biosorbant (m ² m ⁻³)
S_p	Surface spécifique de la biomasse (m ² g ⁻¹)
t	time (min)
t_p	Temps de percée (min)
t_s	Temps de saturation (min)
V	Volume de la solution (m ³)
V_{eff}	Volume de l'effluent traité (ml)
V_p	Volume de percée (ml)
V_s	Volume de saturation (ml)
V_{sol}	Volume de la solution dans les tests de biosorption (L)
X	Quantité d'adsorbant dans la colonne (mg)
X_b	biomass concentration (g dm ⁻³)
X_p	Capacité d'adsorption au point de percée (mg.g ⁻¹)
X_s	Capacité d'adsorption au point de saturation (mg.g ⁻¹)
τ	Temps correspondant à 50% d'adsorption du complexe (min)
Φ_e	Efficacité du courant à l'anode
ρ_{app}	apparent density of the biomass (g cm ⁻³)

Liste des figures

Figure	Page
Figure I-1. Influence du pH sur l'état d'équilibre entre l'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique sous forme moléculaire dans des solutions aqueuses	4
Figure I-2. Evolution de la concentration en chlore de cyanogène en fonction du temps à différents pH	14
Figure III-1. Aspect morphologique du <i>Pleurotus mutilus</i>	29
Figure III-2 Structure de la Chitine	30
Figure III-3. Structure de la molécule du glucane	31
Figure III-4 Titrage potentiométrique Acide-base de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> brute et prétraitée avec une granulométrie des particules de 50-80 μ m	35
Figure III-5 Détermination des fonctions acides de la biomasse et utilisant la seconde dérivée de la courbe pH en fonction du volume titrant. Exemple de la biomasse brute	36
Figure III-6. Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH initial du milieu (Diamètre des particules entre 50-80 μ m)	37
Figure III-7. Evolution du potentiel Zeta de la biomasse brute en fonction du pH initial du milieu (Particules de diamètre 50-80 μ m \diamond B-Brute \blacklozenge B-NaOH \bullet B- CH_3COOH \circ B-HCl)	38
Figure III-8. Les spectres infrarouge de la biomasse brute et de la biomasse prétraitée (Diamètre des particules 50-80 μ m. Biomasse (1)brute, (2)traitée par NaOH, (3)traitée par HCl, (4)traitée par CH_3COOH)	40
Figure III-9. Comportement de la biomasse brute en fonction du pH initial du milieu (Particules de diamètre 50-80 μ m)	42
Figure IV-1. Evolution de la concentration résiduelle de l'ion cyanure et du complexe fer-cyanure pour la biomasse brute à $X=0,3$ et $3g.L^{-1}$ (Diamètre des particules 50-80 μ m, 250rpm, concentration initiale du complexe $150mg.L^{-1}$, concentration initiale de l'ion cyanure $50mg.L^{-1}$ pH12.5)	47
Figure IV-2. Cinétique de biosorption de l'anion hexacyanoferrate (A) et de l'ion Mn^{2+} (B) par la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> dans un milieu acide et un milieu basique (Diamètre des particules 50-80 μ m)	49
Figure IV-3. Capacité d'adsorption de <i>P. mutilus</i> en fonction du pH initial (Diamètre des particules 50-80 μ m, Concentration de biomasse = $3.0g.L^{-1}$)	50

Figure IV-4. Influence de la concentration de la biomasse sur la capacité d'adsorption (Diamètre des particules de la biomasse brute 50-80 μm ; pH initial=12,5). Différentes concentrations initiales de l'ion hexacyanoferrate sont utilisées	52
Figure IV-5. Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption (Diamètre des particules de la biomasse brute 50-80 μm ; pH initial=12,5; concentration en biomasse=0,3gL ⁻¹)	53
Figure IV-6. Influence du diamètre de la particule de biomasse sur la capacité d'adsorption (pH initial=12.5 ; concentration en biomasse=0.3gl ⁻¹)	53
Figure IV-7. Cinétique d'adsorption de l'anion hexacyanoferrate par les particules de biomasse dans les conditions opératoires optimales (pHinitial, 12.5; concentration en biomasse, 0.3 g L ⁻¹ ; vitesse d'agitation, 150 rpm. Biomasses brute et traitée par CH ₃ COOH pour des diamètres des particules de 50-80 μm ou 315-400 μm sont utilisées)	55
Figure IV-8 Modèle cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren) appliqué à l'adsorption de l'ion complexe sur les particules de la biomasse brute et la biomasse prétraitée.	56
Figure IV-9. Modèle cinétique de pseudo second ordre (Ho) appliqué à l'adsorption de l'ion complexe sur les particules de la biomasse brute et la biomasse prétraitée.	56
Figure IV-10. In(Ct/Co) en fonction du temps pour la détermination du coefficient de transfert de masse de l'ion complexe (Diffusion externe)	58
Figure IV-11. Cinétique de diffusion intraparticulaire de la biosorption de l'ion complexe sur les particules de biomasse brute (A) et prétraitée (B) selon le modèle de Weber et Morris	59
Figure IV-12. Courbe de diffusion intraparticulaire selon le Urano et Tachikawa	60
Figure IV-13. Effet de la variation de la concentration initiale de l'ion hexacyanoferrate sur la capacité de biosorption de la biomasse <i>P. mutilus</i>	63
Figure IV-14 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption de l'ion complexe fer(III)-cyanure par les particules de biomasse selon le modèle de Langmuir	64
Figure IV-15. Linéarisation de l'isotherme d'adsorption de l'ion complexe fer(III)-cyanure par les particules de biomasse selon le modèle de Freundlich	64
Figure IV-16. Facteur de séparation des ions complexes absorbés sur différents types de biomasse	66
Figure IV-17. Schéma d'un système de sorption en batch (a) Simple (b) Multi étage	68

Figure IV-18. Quantité de biomasse utilisée en fonction du nombre d'étape de biosorption	69
Figure V-1. Dispositif expérimental de la colonne à lit fixe (1) Bac d'alimentation (2) Pompe d'alimentation (3) Support (4) Tamis (5) Biomasse (6) Colonne en verre (7) Bac de récupération	73
Figure V-2. Courbe de percée pour lit fixe avec le point de percée (p) et point de saturation (s)	74
Figure V-3. Courbes de percée de la biosorption de l'anion hexacyanoferrate sur la biomasse <i>P.mutilus</i> à différentes tailles du lit ($Co=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH=12.5$, Biomasse brute, Diamètre des particules $400-500\mu\text{m}$, Débit $D=10\text{ml.min}^{-1}$, $\bullet H=6\text{cm}$ $\circ H=8\text{cm}$ $\blacktriangledown H=10\text{cm}$ $\Delta H=12\text{cm}$)	77
Figure V-4. Courbes de percée des différentes fractions de la biomasse pour la biosorption de l'ion fer(III)-CN en fonction du temps ($Co=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH=12.5$; $D=10\text{ml.min}^{-1}$, Diamètre des particules $400-500\mu\text{m}$, $m=10\text{g}$, $H=12\text{cm}$; $\bullet B\text{-NaOH}$ $\circ B\text{-Brute}$ $\blacktriangledown B\text{-CH}_3\text{COOH}$ $\Delta B\text{-HCl}$)	79
Figure V-5. Courbes de percée à différentes concentrations de l'ion fer(III)-CN en fonction du temps ($D=10\text{ml.min}^{-1}$, $pH=12.5$, Biomasse brute, Diamètre des particules $400-500\mu\text{m}$, $m=10\text{g}$, $H=12\text{cm}$; $\bullet Co=100\text{mg.L}^{-1}$, $\circ Co=120\text{mg.L}^{-1}$, $\blacktriangledown Co=250\text{mg.L}^{-1}$, $\Delta Co=450\text{mg.L}^{-1}$, $\blacksquare Co=930\text{mg.L}^{-1}$, $\square Co=1250\text{mg.L}^{-1}$)	80
Figure V-6. Evolution de la capacité de biosorption aux temps de percée et de saturation en fonction de la concentration initiale de l'ion fer(III)-CN ($\square X_p$, $\blacksquare X_s$)	81
Figure V-7. Evolution de capacité fractionnaire et de la hauteur de la zone de transfert de masse en fonction de la concentration initiale du fer(III)-CN ($\blacksquare F\text{Capacité fractionnaire}$, \square Hauteur de la zone de transfert de matière)	81
Figure V-8. Courbes de percée à différent débits pour la biosorption de l'ion fer(III)-CN par la biomasse <i>P.mutilus</i> en fonction du temps ($Co=120 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH=12.5$, $m=10\text{g}$, $H=12\text{cm}$, Diamètre des particules $400-500\mu\text{m}$; $\bullet 5\text{ml.min}^{-1}$; $\circ 10\text{ml.min}^{-1}$; $\blacktriangledown 15\text{ml.min}^{-1}$; $\Delta 20\text{ml.min}^{-1}$; $\blacksquare 30\text{ml.min}^{-1}$; $\square 50\text{ml.min}^{-1}$)	82
Figure V-9. Evolution des volumes de percée et de saturation en fonction du débit d'alimentation ($\blacksquare V_p$, $\square V_s$)	83
Figure V-10. Evolution des capacités de biosorption aux temps de percée et de saturation ($\square X_p$, $\blacksquare X_s$)	83
Figure V-11. Comparaison entre les données expérimentales et les données des modèles de Thomas ($D=10\text{ml.min}^{-1}$, $Co=930\text{mg.dm}^{-3}$, $H=12\text{cm}$)	87

Figure V-12. Comparaison entre les données expérimentales et les données des modèles de MDF ($D=10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0=930\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $H=12\text{cm}$)	87
Figure V-13. Evolution de concentration du complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ relargué en fonction de la concentration des éluants dans un système en batch (Biomasse brute, Diamètres des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$, Vitesse d'agitation 150rpm , $\bullet\text{NaCl}$; $\circ\text{HCl}$; $\blacktriangledown\text{NaOH}$ désorbant)	89
Figure V-14. Evolution de la concentration du complexe fer(III)-CN en fonction du volume du régénérant pour différents débits de circulation (Biomasse brute, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$, $0,5\text{N HCl}$ desorbant. Débit $\bullet 5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; $\circ 8\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; $\blacktriangledown 10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	89
Figure V-15A. Courbes de percée de la biosorption de l'ion fer(III)-CN par la biomasse <i>P.mutilus</i> pour trois cycles de sorption (Débit $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$; $C_0=100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=12,5$; $\bullet\text{Cycle 1}$; $\circ\text{Cycle 2}$; $\blacktriangledown\text{Cycle 3}$)	90
Figure V-15B Courbes d'élution de l'ion fer(III)-CN avec $0,5\text{N}$ de HCl pour trois cycles de régénération (Débit $5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$; $\bullet\text{Cycle 1}$; $\circ\text{Cycle 2}$; $\blacktriangledown\text{Cycle 3}$)	90
Figure VI-1 Schéma du dispositif expérimental (1 : Générateur de tension 2 : Anode 3 : Cathode 4 : Barreau magnétique 5 : Cellule électrochimique 6 : Agitateur magnétique)	93
Figure VI-2. Influence du pH initial du milieu sur l'élimination de l'ion cyanure pour une densité de courant de $0,024\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Sous agitation, $[\text{CN}]_0=260\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	95
Figure VI-3. Evolution du pH au cours de l'oxydation anodique des ions cyanures pour une densité de courant $0,024\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Sous agitation, $[\text{CN}]_0=260\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	96
Figure VI-4. Influence de la densité de courant sur l'oxydation anodique des ions cyanures pour un pH initial de $12,5$ (Sous agitation, $[\text{CN}]_0=260\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	96
Figure VI-5. Influence de la présence du complexe de fer(III)-CN et de la biomasse sur l'évolution de la concentration résiduelle de l'ion cyanure (Sous agitation, $\text{pH}11,5$, $0,024\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{CN}]_0=260\text{mg}/\text{L}$, $[\text{NaCl}]_0=12\text{g}/\text{L}$, $[\text{fer(III)-CN}]_0=120\text{mg}/\text{L}$, $[\text{Biomasse}]=0,3\text{g}/\text{L}$)	98
Figure VI-6. Influence de la concentration en NaCl sur la formation du Chlore actif en fonction du temps [A], pour un temps de contact de 60mn [B] ($\text{pH } 11,5$, $e=1,5\text{cm}$, $Dt=0,024\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$)	100
Figure VI-7 Influence des ions chlorures sur l'élimination des ions cyanures en fonction du temps ($\text{pH } 11,5$, $e=1,5\text{cm}$, $Dt=0,024\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$)	101

Figure VI-8. Influence de la densité de courant sur la formation du chlore actif en fonction du temps [A], pour un temps de contact de 50min [B] (T=20°C, [NaCl] ₀ =12g/L, e=1.5cm, pH _i =11.5)	103
Figure VI-9. Influence de la densité de courant sur le taux d'élimination des ions cyanures (T=20°C, NaCl=12g/L, e= 1.5 cm, pH _i =11.5)	104
Figure VI-10. Influence de la densité de courant sur la consommation de l'énergie (T=20°C, NaCl=12g/L, e= 1.5 cm, pH _i =11.5)	104
Figure VI-11 Influence du pH initial sur la formation du Chlore actif [A], sur l'élimination des ions cyanures [B] en fonction du temps (T=20°C, NaCl=12g.dm ⁻³ , e= 1.5 cm, Dt= 0.060 A.cm ⁻²)	107
Figure VI-12. Modèle cinétique de pseudo premier (A) et pseudo second (B) ordre appliqué à la réaction d'électro-oxydation (pH 11.5, 12g/L, NaCl, T=20°C)	109

Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau I-1. Logarithme de la constante de stabilité en fonction des complexes formés avec le cyanure	6
Tableau I-2. Concentration en cyanure dans les eaux usées pour quelques activités industrielles	8
Tableau I-3. Valeur limite de mortalité de certains produits cyanurés	9
Tableau I-4. Impact de l'effet de cyanure sur les organismes aquatiques	10
Tableau I-5. Toxicités comparatives des ions cyanures vis à vis de divers micro-organismes aquatiques	10
Tableau I-6. Limite d'effet toxique des composés cyanurés complexes	12
Tableau III-1. Différents synonymes de l'espèce <i>Pleurotus mutilus</i>	29
Tableau III-2. Les groupements fonctionnels des différents types de biomasse déterminés à l'aide du titrage potentiométrique	35
Tableau III-3 Les bandes d'adsorption à Infrarouge et les groupements correspondants possibles.	41
Tableau IV-1. Caractéristiques physiques de la biomasse	54
Tableau IV-2. Constantes des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre	56
Tableau IV-3. Coefficients de diffusion externe et intraparticulaire	61
Tableau IV-4. Coefficients de l'isotherme de sorption des modèles de Langmuir et de Freundlich	65
Tableau IV-5. Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir	65
Tableau V-1. Caractéristiques et les paramètres opérationnelles de la colonne d'expérimentation	72
Tableau V-2. Capacité d'adsorption aux temps de percée et de saturation pour différents types de biomasse	78
Tableau V-3. Les paramètres des modèles de Thomas, Yoon-Nelson et de MDF	86
(a) Pour les différentes concentrations initiale du complexe (Biomasse brute)	
(b) Pour les différents débits (Biomasse brute)	
(c) Pour les différents traitements chimique de la biomasse (Hauteur du lit 12cm)	
(d) Pour les différentes hauteurs du lit (Biomasse brute)	
Tableau VI-1.	110
A-Effet de la concentration de NaCl sur le coefficient de transfert de masse	
B-Effet de la densité de courant sur le coefficient de transfert de masse	
C-Effet du pH initial du milieu réactionnel sur le coefficient de transfert de masse	

SOMMAIRE

Résumé	i
Remerciements et Dédicace	ii
Nomenclature	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	x
Introduction	1
Partie I Etude Bibliographique	
Chapitre I Les cyanures : Origine, toxicité et traitement des rejets	3
I-1 Introduction	3
I-2 Généralités sur les cyanures	3
I-2-1 Les cyanures simples.....	4
I-2-2 Cyanures complexes	5
I-3 Origine des eaux résiduaires cyanurées industrielles	6
I-4 Effets des dérivés cyanurés sur l'environnement	8
I-4-1 Introduction	8
I-4-2 Toxicité des cyanures	8
I-4-3 Toxicité de certains dérivés cyanurés	9
I-4-3-1 Le chlorure de cyanogène	9
I-4-3-2 Les cyanates	11
I-4-3-3 Les complexes cyanurés	11
I-4-4 Normes des rejets cyanurés	12
I-5 Les procédés de traitement et de valorisation des effluents cyanurés	12
I-5-1 Introduction	12
I-5-2 Traitement par oxydation chimique	12
I-5-2-1 Oxydation aux produits chlorés.....	13
I-5-2-1-1 Oxydation au chlore gazeux	13
I-5-2-1-2 Oxydation à l'hypochlorite de sodium	13
I-5-2-1-3 Oxydation au dioxyde de chlore	15
I-5-2-2 Oxydation au peroxyde d'hydrogène	15
I-5-2-3 Oxydation à l'ozone	15
I-5-2-4 Oxydation au permanganate de potassium	16
I-5-2-5 Oxydation par l'acide de CARO et les dipersulfates	16
I-5-3 Traitement par complexation	16
I-5-4 Traitement par acidification et combustion catalytique	16
I-5-5 Traitement par échanges d'ions	16
I-5-6 Traitement par voie électrochimique	17
I-5-7 Traitement par rayonnement Ultraviolet	17
I-5-8 Traitement par voie biologique	17
I-5-9 Procédé de recyclage des cyanures	18
Chapitre II Généralités sur les adsorbants naturels	19
II-1 Introduction	19
II-2 Les biosorbants	20
II-2-1 Généralités	20
II-2-2 Différents types de biosorbants	20
II-2-2-1 Les bactéries	20
II-2-2-2 Les algues	20
II-2-2-3 Les champignons	20
II-3 Différents types de biosorption	21
II-3-1 Biosorption par des cellules vivantes	21
II-3-2 Biosorption par des cellules mortes	21

II-4 Mécanismes de biosorption	21
II-4-1 Biosorption active	21
II-4-2 Biosorption passive	22
II-5 Principaux facteurs influençant la biosorption	22
II-5-1 Facteurs relatifs au biosorbant et au biosorbât	22
II-5-2 Influence des conditions physico-chimiques du milieu	22
II-5-3 Influence de la température	23
II-6 Cinétique et isothermes d'adsorption	23
II-6-1 Cinétique d'adsorption	23
II-6-2 Isothermes d'adsorption	24
II-6-1-1 Isotherme de Langmuir	24
II-6-1-2 Isotherme de Freundlich	24
Bibliographie de la partie I	25
Partie II Partie Expérimentale	
Chapitre III Caractérisation de la biomasse morte basidiomycète <i>Pleurotus mutilus</i>	27
III-1 Introduction	27
III-2 Aperçu général sur la biomasse <i>P.mutilus</i>	28
III-2-1 Introduction	28
III-2-2 Description et aspect morphologique de <i>P.mutilus</i>	28
III-2-2 Structure de la paroi fongique	30
III-2-2-1 Chitine	30
III-2-2-2 Glucanes	30
III-2-2-3 Glycoprotéines	31
III-3 Préparation et méthodes de caractérisation de la biomasse	31
III-3-1 Préparation de la biomasse	31
III-3-2 Caractérisation de la biomasse	32
III-3-2-1 Titrage potentiométrique acide-base	32
III-3-2-2 Potentiel Zeta	32
III-3-2-3 Analyse Spectrale par IR	33
III-3-2-4 Humidité, densité apparente et surface spécifique	33
III-4 Résultats et discussion	33
III-4-1 Titrage potentiométrique et charge globale de la biomasse	33
III-4-2 Spectroscopie Infra-rouge	38
III-4-3 Caractère amphotère de la biomasse	39
III-5 Conclusion	42
Chapitre IV Biosorption du complexe anionique hexacyanoferrate (III) sur une biomasse morte basidiomycète <i>Pleurotus mutilus</i> : Essais en batch	43
IV-1 Introduction	43
IV-2 Test de biosorption	43
IV-3 Théorie	44
IV-3-1 Cinétique d'adsorption	44
IV-3-1-1 Modèle cinétique pseudo premier ordre (équation de Lagergren's)	44
IV-3-1-2 Modèle cinétique de pseudo second ordre (équation Ho's)	44
IV-3-2 Modèles de diffusion	44
IV-3-2-1 Diffusion externe	45
IV-3-2-2 Diffusion Intraparticulaire	45
IV-3-3 Isotherme d'adsorption	45
IV-3-3-1 Modèle de Langmuir	46
IV-3-3-2 Modèle de Freundlich	46
IV-4 Etude de biosorption	46
IV-4-1 Biosorption d'une eau contenant à la fois de l'ion cyanure et du complexe fer(III)-cyanure	46
IV-4-2 Biosorption du fer(III)-CN sur la biomasse	47

IV-4-2-1 Détermination des conditions opératoires optimales de biosorption	47
1- Effet du pH initial et du prétraitement de la biomasse	48
2- Influence de la concentration de la biomasse et de l'hexacyanoferrate	51
3- Influence de la vitesse d'agitation	51
4- Influence de la taille des particules de la biomasse	51
IV-4-2-2 Cinétique d'adsorption et modélisation	54
1- Modèles de pseudo premier et de pseudo second ordre	54
2- Modèle de transfert de masse externe (Diffusion du film)	55
3- Diffusion intraparticulaire	57
IV-4-2-3 Isothermes d'adsorption	62
IV-4-2-4 Conception de système de sorption en batch en utilisant les données de l'isotherme	62
IV-5 Conclusion	70
Chapitre V Biosorption de l'ion ferricyanure sur la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> sur colonne à lit fixe	71
V-1 Introduction	71
V-2 Dispositif expérimental	71
V-3 Théorie	72
V-4 Résultats et discussion	76
V-4-1 Influence des conditions opératoires	76
V-4-1-1 Effet de la taille du lit	76
V-4-1-2 Influence du mode de traitement de la biomasse	77
V-4-1-3 Effet de la concentration du complexe sur la capacité de rétention	78
V-4-1-4 Influence du débit d'alimentation	79
V-4-2 Modèle mathématique	84
V-4-3 Régénération du biosorbant	84
V-5 Conclusion	91
Chapitre VI Oxydation électrochimique des ions cyanures basée sur la génération in situ des ions hypochlorite	92
VI-1 Introduction	92
VI-2 Matériel et méthodes	92
VI-2-1 Dispositif expérimental	92
VI-2-2 Réactifs et analyses	93
VI-3 Résultats et discussion	93
VI-3-1 Oxydation anodique directe	93
VI-3-1-1 Influence du pH	93
VI-3-1-2 Influence de la densité de courant	94
VI-3-2 Oxydation anodique indirecte	97
VI-3-2-1 Influence de la biomasse et de l'ion fer ^{III} -CN sur l'oxydation des cyanures	97
VI-3-2-2 Influence des conditions opératoires sur la génération in situ d'oxydant.....	99
VI-3-2-2-1 Influence de la concentration en NaCl	102
VI-3-2-2-2 Influence de la densité de courant	102
VI-3-2-2-3 Influence de pH initial du milieu réactionnel	105
VI-3-3 Cinétique de la réaction d'électro-oxydation	108
VI-4 Conclusion	108
Bibliographie de la deuxième partie	111
Conclusion générale	117

Introduction

Introduction

Plusieurs industries, telles que, l'extraction minière et les industries de traitement de surface, produisent des quantités énormes de cyanures sous formes d'ions libres ou complexes, ainsi que des métaux lourds tels que le nickel, le cuivre, le zinc et le fer. La présence du cyanure libre dans les effluents représente, en raison de sa toxicité, un véritable danger environnemental. Le cyanure, fortement réactif, forme aisément avec les métaux des complexes de stabilité et de toxicité variables, comme par exemple les ions complexes de fer (II) et de fer (III)-cyanure. En générale, les complexes de cyanure sont moins toxiques que les ions cyanures libres mais ils peuvent toutefois se décomposer lentement sous l'effet des rayonnements solaires UV et libérer les cyanures libres. Des normes environnementales strictes sont appliquées aux eaux contenant les ions cyanures libres et les complexes de cyanure. Généralement ces eaux ne peuvent être évacuées dans le milieu naturel qu'après avoir subi un traitement de détoxification.

Les techniques de traitement physique et chimique telles que l'adsorption sur charbon actif, l'échange ionique, la flottation, la précipitation, l'oxydation chimique (par des mélanges SO_2 /air, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxymonosulfurique, l'ozone et le rayonnement ultraviolet, etc.), et la chloration alcaline, présentent des limites puisqu'elles impliquent souvent un investissement important et des coûts d'exploitation onéreux et peuvent également être associées à des difficultés techniques dues essentiellement à la présence de certains éléments dans les effluents et à la production des déchets secondaires. Les eaux usées issues de ces industries contiennent des ions cyanures et des ions métalliques sous forme libre et sous forme complexe telle que l'hexacyanoferrate(III). L'utilisation et la combinaison de plusieurs techniques de dépollution pour le traitement d'un effluent industriel ne peuvent être qu'avantageuses sur différents plans technologique, économique et écologique. C'est dans cet objectif que nous nous sommes orientés vers l'utilisation de deux techniques à savoir la biosorption et l'oxydation par génération in situ d'oxydants. Bien que les traitements des ions cyanure aient été en grande partie rapportés, beaucoup moins est connu au sujet du traitement des ions complexes cyanurés par biosorption en système batch ou en colonne à lit fixe.

Une variété de biomasses est employée par le complexe antibiotique de SAIDAL de Médéa, Algérie, parmi laquelle le basidiomycète *Pleurotus mutilus* (*Clitopilus scyphoides*), un champignon comestible dans lequel la pleuromutiline, un antibiotique pour l'usage vétérinaire, est isolée. Des quantités énormes de biomasse résiduelle de *P.mutilus* résultant du processus d'extraction d'antibiotique sont éliminées par incinération. Le but du travail est la valorisation de cette biomasse en tant que biosorbant pour le traitement des effluents cyanurés.

Le présent travail est divisé en 4 chapitres. Une revue de la littérature portant sur l'origine, la toxicité et les différents traitements d'élimination ou de récupération des composés cyanurés est présentée dans le premier chapitre.

Dans le chapitre II, des généralités sont données sur les différents types de biosorbants ainsi que les paramètres qui influent sur les échanges adsorbât-adsorbant et les différentes étapes du processus de biosorption.

La capacité de biosorption d'un polluant est étroitement liée aux propriétés physiques et chimiques du biosorbant (taille et charge des particules, des groupes chimiques fonctionnels) et des espèces adsorbantes (taille et charge d'ion), ainsi qu'aux conditions de fonctionnement du processus de sorption (pH, température, vitesse d'agitation et concentration ionique). Par conséquent, les caractéristiques physiques et chimiques de la biomasse *P.mutilus* sous forme brute ou traitée chimiquement ont été étudiées dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV, nous avons réalisé des essais de biosorption en batch dans des conditions de fonctionnement variables pour optimiser l'efficacité de biosorption de la biomasse mycélienne. Les données de sorption ont été comparées aux modèles standards de cinétiques et d'équilibre pour clarifier les mécanismes qui commandent la biosorption de l'ion complexe.

Dans le chapitre V, nous avons étudié la biosorption du complexe cyanuré en mode continu dans une colonne à lit fixe. Les paramètres les plus importants de conception tels que la hauteur du lit de colonne, le débit de la solution de l'ion complexe, le prétraitement chimique de la biomasse et la concentration initiale du complexe ont été étudiés. Les profils des courbes de percée pour l'adsorption de l'ion complexe ont été analysés en utilisant les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et modifié dose-réponse. La colonne a été régénérée et réutilisée après l'adsorption de l'ion complexe pour un certain nombre de cycles.

Dans le chapitre VI, des essais d'oxydation électrochimique des ions cyanures basés sur la génération in situ des ions hypochlorite ont été entrepris en présence et en absence des ions complexes sous différentes conditions opératoires (pH, salinité et densité de courant).

Partie I Etude Bibliographique

Chapitre I

Les cyanures : Origine, toxicité et traitement des rejets

Chapitre I Les cyanures : Origine, toxicité et traitement des rejets

I-1 Introduction

Le cyanure existe dans la nature mais à des très faibles concentrations. On les retrouve dans certains noyaux de fruits (amande amère, pêche, abricot) et dans certaines feuilles (pêcher, saule, laurier-cerise). Des plantes comme le haricot de Java ou la vesce commune contiennent des substances qui, au contact d'une enzyme, libèrent de l'acide cyanhydrique.

L'avènement de l'ère industrielle a entraîné un accroissement important de l'utilisation des sels cyanures notamment dans l'industrie de métallurgie, l'industrie de l'extraction et de la concentration de l'or, ainsi qu'avec les effluents des différents procédés industriels (usines de gaz, fours à coke, épuration des gaz dans les usines sidérurgiques, nettoyage des métaux etc..) [1]. Les rejets liquides ou solides issus de ces types d'industries sont en augmentation croissante du point de vue quantité et qualité des polluants.

Le cyanure simple existe généralement soit sous forme moléculaire de cyanure d'hydrogène ou sous forme dissociée d'ion cyanure. Sauf dans les eaux fortement alcalines, le cyanure existe principalement sous forme de cyanure libre. Dans les conditions caractéristiques des eaux naturelles (pH 6 à 8,5 et température de 4 à 10°C), plus de 90 % du cyanure se présente sous la forme de HCN moléculaire [2]. Le mode d'action du cyanure sur l'organisme, sous ces deux formes, est différent mais présentent des degrés de toxicité très élevés. Les conséquences de ces polluants sur l'environnement sont nombreuses et parfois sous estimées du fait de la complexité d'interaction avec différents facteurs de l'environnement. Il n'est plus à démontrer que la dégradation de l'environnement est à la base de certaines maladies sur l'homme. Une simple infiltration des polluants dans les eaux peut modifier leurs qualités en entraînant un épuisement d'oxygène, un dépeuplement biologique et par voie de conséquence un déséquilibre écologique, parfois irréversible.

C'est la raison pour laquelle des normes de rejet ont été établies par des institutions nationales et internationales afin de garantir la pérennité des espèces et la sauvegarde des ressources naturelles.

Plusieurs moyens sont utilisés, actuellement, pour diminuer ou supprimer la charge et la toxicité des rejets cyanurés. Toutefois, le choix de ces moyens de dépollution doit répondre à trois critères importants et qui sont: Le critère écologique, le critère économique et le critère technologique.

Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques définitions de cyanures, leurs origines et toxicités et les différents procédés de traitement utilisés.

I-2 Généralités sur les cyanures

Le terme cyanure désigne le radical anionique $\text{-C}\equiv\text{N}$. Les composés capables de libérer du cyanure peuvent être de nature inorganique ou organique. Les composés inorganiques peuvent

être simples (par exemple AgCN, KCN) ou complexes (par exemple sous forme $A[CN]_y$ ou $A[M]_x[CN]_y$). Les composés organiques peuvent être des glucosides ou des nitriles.

L'acide cyanhydrique de formule $H-C\equiv N$ a été isolé par SHELEE en 1782 à partir du bleu de Prusse ($Fe(CN)_6]_3Fe_4 \cdot 9H_2O$) employé comme pigment (ce qui explique son ancien nom d'acide prussique). Il se présente sous forme d'un liquide incolore, de densité 0.687, à forte odeur d'amandes amères et très volatil, sa température d'ébullition est de $26^\circ C$ sous 1 atmosphère. Sa densité à l'état gazeux est de 0.941 [1].

L'acide cyanhydrique est un acide faible. Sa constante d'acidité est $pK_a=9,2$. En solution, un équilibre s'établit entre le cyanure d'hydrogène (HCN) et l'ion cyanure (CN^-) (réaction I-1).



Le cyanure d'hydrogène (HCN) est un gaz toxique qu'il faut éviter de former. C'est le pH qui intervient sur l'équilibre entre les deux composés, HCN et CN^- , selon le diagramme d'équilibre de la figure I-1 [3].

Aux faibles pH ($pH \leq 7$) la plus grande fraction du cyanure libre existe sous forme moléculaire HCN qui se volatilise facilement à cause de sa tension de vapeur élevée de 107.6KPa à $27.2^\circ C$.

À un pH inférieur à 10, l'équilibre se déplace pour former le cyanure d'hydrogène (HCN), ce qui explique pourquoi les circuits de lixiviation d'or sont toujours opérés à pH alcalin. À un pH supérieur à 10, l'équilibre favorise la stabilité du cyanure (CN^-).

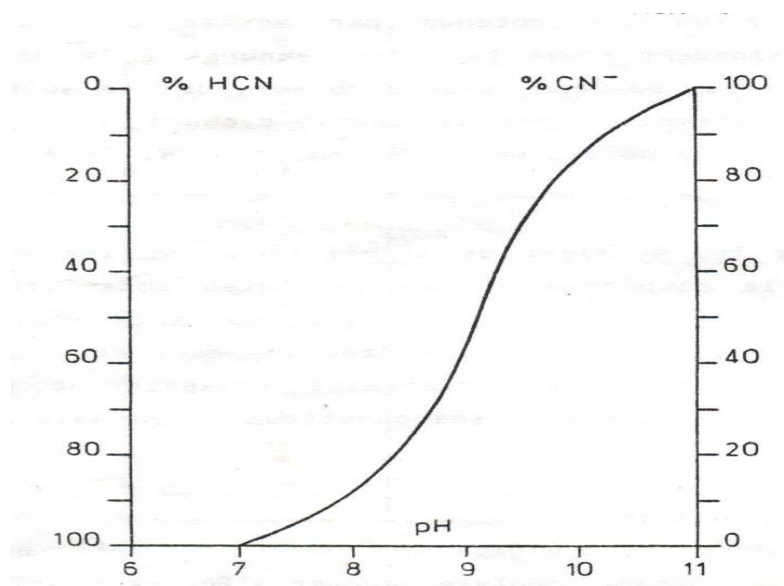


Figure I-1. Influence du pH sur l'état d'équilibre entre l'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique sous forme moléculaire dans des solutions aqueuses [3]

I-2-1 Les cyanures simples

Les cyanures simples ou communément appelés cyanures libres se présentent sous forme ionisée CN^- , sont solubles dans l'eau. En solution aqueuse, les cyanures étant des sels faiblement basiques, subissent une hydrolyse selon la réaction (I-2):



La stabilité des cyanures est très variable et dépend essentiellement du métal qui entre dans leur composition. Ainsi, les cyanures alcalins et alcalinoterreux sont facilement décomposés par les acides selon la réaction (I-3) :



Cette réaction se traduit généralement par la libération de l'acide cyanhydrique, un composé très volatile et très toxique pour la faune et la flore.

Les cyanures sont des réducteurs qui, par oxydation, donnent naissance à des cyanates suivant la réaction (I-4) [4].



Le potentiel normal d'oxydoréduction du couple cyanate/cyanure dépend du pH du milieu réactionnel [4], ainsi:

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 0 & E^0 = 0.67 \text{ V} \\ \text{pH} = 8 & E^0 = 0.20 \text{ V} \\ \text{pH} = 14 & E^0 = 0.10 \text{ V} \end{array}$$

I-2-2 Cyanures complexes

Les ions cyanures réagissent avec les métaux lourds en donnant des cyanures complexes très stables où la toxicité du cyanure peut être complètement masquée. C'est le cas en particulier de l'or, de l'argent, du cobalt, du platine et surtout du fer.

La variété de ces complexes est très grande et leurs stabilités aussi diverses que pour les cyanures simples. L'obtention de ces complexes cyano-métalliques est très aisée. On les obtient par simple dissolution du sel métallique lourd dans un excès de cyanure alcalin. Dans la majorité des cas, leur préparation s'effectue à froid avec un rendement voisin de 1 [1]. Ainsi, par exemple, la formation du complexe hexacyanoferrate (III) est obtenue selon la réaction (I-5) :



Cette réaction de complexation du fer est caractérisée par une constante d'équilibre K_f du type [5]:

$$K_{f,Fe} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} = 10^{43,6} \quad (\text{I-6})$$

La constante de stabilité correspond au logarithme décimal de la constante d'équilibre soit :

$$\log K_{f,Fe} = \log(10^{43,6}) = 43,6 \quad (\text{I-7})$$

D'autres ions en solution forment avec le cyanure des complexes solubles. Certaines constantes de stabilité sont présentées au tableau I-1 [5]. Plus la valeur de la constante de stabilité est élevée, plus la réaction est déplacée vers la formation du complexe et donc plus le complexe est stable. Ainsi, lorsque le milieu réactionnel contient deux composés en concentration égale, le complexe formé préférentiellement est celui qui présente la constante de stabilité la plus grande.

I-3 Origine des eaux résiduaires cyanurées industrielles

Les cyanures, minéraux et organiques sont indissociables de la vie (comme intermédiaires du métabolisme) et de l'industrie. Les plus courants sont le cyanure d'hydrogène (HCN), les sels solubles dans l'eau (NaCN et KCN par exemple) et les complexes appelés cyanométallates comme les ferrocyanures.

Tableau I-1. Logarithme de la constante de stabilité en fonction des complexes formés avec le cyanure [5]

Ions	Complexes	logK _f
Co ³⁺	Co(CN) ₆ ³⁻	64
Fe ³⁺	Fe(CN) ₆ ³⁻	43,6
Hg ⁺	Hg(CN) ₄ ³⁻	41,5
Au ⁺	Au(CN) ₂ ⁻	38,3
Fe ²⁺	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	35,4
Cu ⁺	Cu(CN) ₄ ³⁻	30,3
Ni ²⁺	Ni(CN) ₂ ⁻	31,3
Ag ⁺	Ag(CN) ₂ ⁻	21,1
Zn ²⁺	Zn(CN) ₄ ²⁻	16,7

Parmi les applications commerciales du cyanure, on compte l'extraction de minerais (or, argent), le traitement des métaux, les procédés photographiques, la fabrication de caoutchouc synthétique, la fabrication de pesticides, des synthèses chimiques, la fabrication de plastique et la fabrication de colorants et de pigments [6]. Les cyanures complexes sont essentiellement utilisés pour dorer et argenter des pièces métalliques par galvanoplastie [6].

Dans les ateliers dits de galvanoplastie, on réalise sur des pièces métalliques, par voie électronique, des dépôts de surfaces d'autres métaux dans le but d'améliorer l'état de surface des pièces traitées et ou de protéger ces dernières contre la corrosion. On utilise des bains de cyanures doubles, métalliques, qui renferment le cyanure du métal à déposer et un excès de cyanure alcalin qui permet de solubiliser ce cyanure métallique. Les pièces ainsi traitées conservent par effet des tensions superficielles, des quantités non négligeables de cyanure à leurs surfaces que l'on élimine par rinçage. Ces eaux de rinçages, de volume important, contiennent des concentrations faibles mais non négligeable de cyanure [6].

Les cyanures peuvent aussi provenir des eaux résiduaires des cokeries, on les rencontre soit dans:

- les eaux dites d'extinction du coke,
- les eaux liées au traitement des gaz issus des fours à coke,
- les eaux de condensats de benzol.

Ces premières sont peu chargées en cyanures et sont générées lors de l'extinction du coke incandescent obtenu par distillation de la houille.

Les eaux de traitement des gaz et les eaux de condensats ont des concentrations plus élevées en cyanures allant de 50 à 200 mg/l d'acide cyanhydrique [1].

L'industrie organique de synthèse rejette également des toxiques cyanurés de différents types, issus de la préparation des polymères et copolymères nécessaires à la fabrication de certains plastiques et textiles synthétiques, notamment pour le Crylor et le Plexiglas. Chacune de ces fabrications libère des composés cyanurés organiques [1].

Les ateliers de fabrication de guanidines par exemple, synthétisent ces derniers par action du chlorure de cyanogène. L'élément formé est ensuite neutralisé par la soude et les guanidines ainsi générées sont ensuite essorées et lavées. Les effluents cyanurés obtenus sont de 2 types selon leur provenance :

- les effluents provenant de la synthèse du chlorure de cyanogène à partir du chlore et du cyanure de sodium ;
- les effluents provenant de l'essorage et du lavage des guanidines.

Dans le domaine de l'industrie photographique, les procédés de développement utilisent de nombreux types de bains dont certains contiennent des dérivés cyanurés du type ferri et ferrocyanure de potassium. Les grands ateliers rejettent des volumes très importants de plusieurs milliers de mètres cube par jour dont 1% est constitué de bains épuisés [1].

Dans les mines d'extraction d'or, le procédé utilisé consiste à lessiver le minerai extrait après broyage avec une solution de cyanure de sodium qui permet de dissoudre l'or. La solution cyanurée est ensuite traitée par la poudre de zinc afin de précipiter l'or dissous. Après séparation du précipité, la solution cyanurée est recyclée.

Le lessivage peut être répété plusieurs fois et durer d'une semaine à trois mois. Le cyanure peut être récupéré et réutilisé.

Deux procédés peuvent être utilisés [7]:

- Procédé de récupération des cyanures : La solution est recyclée tout en procédant à des purge de déconcentration de la solution et ce en maintenant une concentration constante en métaux lourds.
- Procédé de traitement par charbon actif en poudre pour la récupération de l'or et le surnageant chargé en cyanure est rejeté.

Les effluents de ces 2 types de procédés contiennent des teneurs élevées en cyanures et en métaux lourds. Ces cyanures rejetés sont soit sous forme de cyanures libres, soit sous forme de complexes cyano-métalliques particulièrement de zinc, de nickel et de fer [5].

Le tableau I-2 nous donne la concentration en cyanure dans les eaux usées pour quelques activités industrielles [8].

Tableau I-2. Concentration en cyanure dans les eaux usées pour quelques activités industrielles [8]

Sources industrielles	Concentration CN ⁻ (mg/l)
Eaux de l'évaporateur à voie humide d'un haut fourneau	0,2 à 48,5
Eaux de l'évaporateur à voie humide de l'industrie des ferroalliages	0,7 à 5,4
Effluents d'une cokerie-condensat du système de refroidissement	2736
Liqueur de l'unité d'ammoniacque d'une usine de coke	2 à 60
Effluent d'une cokerie	10 à 110
Effluent du procédé de blanchissement de film couleur	71
Extraction du minerai d'or	18,2 à 22,3
Solution de bains de placage de cuivre	15000 à 67000
Solution de bains de placage d'argent	12000 à 60000
Solution de bains de placage de zinc	4000 à 64000

I-4 Effets des dérivés cyanurés sur l'environnement

I-4-1 Introduction

Les principales circonstances d'intoxication par les cyanures sont les accidents du travail, les intoxications suicidaires et l'exposition à des fumées d'incendies.

Les intoxications professionnelles, souvent collectives, sont liées à l'emploi de plus en plus de produits cyanogènes dans des activités industrielles très variées.

I-4-2 Toxicité des cyanures

Chez l'homme, plus de 40 systèmes enzymatiques peuvent être inactivés par le cyanure. Dans tous les cas d'empoisonnement par l'acide cyanhydrique ou les cyanures, après absorption de l'agent toxique, l'ion cyanure CN⁻ formé au contact de l'eau diffuse très rapidement dans l'organisme [9]. L'ion cyanure se combine aussitôt par complexation avec le fer ferrique et le cuivre de l'enzyme cytochrome oxydase [9]. Cet enzyme représente le chaînon final du mécanisme de transfert des électrons à l'oxygène molécule, Il joue le rôle de transporteur d'électrons final entre l'hydrogène provenant des réactions de déshydrogénation des substrats et l'oxygène apporté par le sang au niveau des tissus. La fixation de l'ion cyanure entraîne la formation de la cyanocytocrome oxydase Fe³⁺ qui supprime le transfert d'électrons et l'oxygène ne peut plus être activé. C'est en fait cette propriété de complexation des cyanures avec les métaux lourds qui invite plusieurs enzymes à groupement prosthétique fer, cuivre ou cobalt et qui est responsable de la toxicité des cyanures [1].

Dans le cas où la concentration en cyanure est insuffisante pour entraîner la mort cellulaire, l'organisme possède un système naturel de désintoxication [1].

Le tableau I-3 donne les valeurs limites de mortalité pour l'homme de certains produits cyanurés [10].

Tableau I-3. Valeur limite de mortalité de certains produits cyanurés [10]

Substance	administration	concentration	Effet
HCN	inhalation	150 ppm (pendant 1/2h à 1h)	la mort
HCN	inhalation	300 ppm (pendant 3 à 5 min)	la mort
CN ⁻	ingestion	1,52 mg/kg p.c*	la mort (après 1 heure)

*p.c: poids calorifique c'est-à-dire poids de la personne.

L'ion cyanure (CN⁻) est un composé très soluble dans l'eau. Cependant, à cause de la nature ionique du composé, des interactions avec des argiles et des acides humiques sont possibles. Les organismes aquatiques sont les espèces les plus sensibles et les plus menacées par la toxicité de ce polluant. Les tableaux I-4 et I-5 nous donnent quelques effets de cyanure et sa toxicité sur certains organismes et micro organismes aquatiques.

Sur les organismes inférieurs, l'incidence des ions cyanures est très variable. Le tableau I-5 fait apparaître des différences considérables entre les limites de sensibilité, les limites de toxicité et les limites mortelles obtenues sur divers types de micro-organismes.

I-4-3 Toxicité de certains dérivés cyanurés

I-4-3-1 Le chlorure de cyanogène

Le chlorure de cyanogène se forme notamment lors de la détoxification par chloration selon la réaction I-8:



Il s'agit d'un composé très volatil d'odeur âcre dont la température d'ébullition est de 13,8°C à la pression atmosphérique et présentant déjà à 10°C une tension de vapeur très élevée de 630 mm Hg. Il est très peu soluble dans l'eau. Sa toxicité est très grande et proche de celle de l'acide cyanhydrique.

La dose mortelle pour l'homme est de 400 mg/m³ d'air et la limite de toxicité pour la truite est de l'ordre de 0,08 mgL⁻¹ [1].

Tableau I-4. Impact de l'effet de cyanure sur les organismes aquatiques [11]

Espèce	Effet sur l'espèce	Concentration
Poissons	Lepomis macrochirus NOEC (57 jours)	< 0,005 mg/L
	Salvelinus fontinalis NOEC (234 jours)	< 0,006 mg/L
	Truite (Oncorhynchus mykiss) CL50 (96 h)	0,05 - 0,075 mg/L
	Perche (Perca flavescens) CL50 (96 h)	0,09 mg/L
Invertébrés	Gammarus (Gammarus pseudolimnaeus) NOEC (83 jours)	< 0,01 mg/L
	Asellus communis NOEC (112 jours)	< 0,01 mg/L
	Daphnies (Daphnia magna) CE50 (24 h)	0,53 mg/L
	Gammarus (Gammarus pseudolimnaeus) CE50 (96 h)	0,084 mg/L
Algues	Algue verte (Scenedesmus quadricauda) NOEC (8 j)	0,03 mg/L

NOEC : la concentration au-delà de laquelle un effet est observé

CL50 : La concentration ayant un effet mortel sur 50% des individus d'une espèce.

CE50 : La concentration ayant d'autre effet sur 50% des individus d'une espèce.

Tableau I-5. Toxicités comparatives des ions cyanures vis à vis de divers micro-organismes aquatiques [11]

Organismes	Limite de sensibilité mg/L	Limite de Toxicité mg/L	Limite mortelle mg/L
Hydra attenuata	2,5	5	7
Planaria tigrina	0,25	1	-
Limnodrilus	7,5	8	11
Bythinia tentacula	1,25	2,5	9,9
Daphna mania	0,01	-	0,1
Cyclops stren. ou vicin	-	-	2,05
Asellus aquaticus	0,5	-	-
Rutilus rutilus	0,1	0,12	0,145

I-4-3-2 Les cyanates

En général, les cyanates se forment au cours de la plupart des procédés de détoxification par oxydation et très souvent l'action de détoxification s'arrête à ce stade.

La concentration limite de toxicité des cyanates vis-à-vis des poissons est de l'ordre de 75mgL^{-1} . Vis à vis des daphnies dont se nourrissent les poissons leur toxicité commence à partir de 35mgL^{-1} .

Pour les organismes inférieurs le seuil de toxicité est de 300mgL^{-1} . Toutefois, des processus microbiens de décomposition par certaines souches telle que E.Coli peuvent être affectés pour des concentrations de $0,5\text{mgL}^{-1}$ [11].

Les cyanates sont 1000 fois moins toxiques que les cyanures [1] et comme de plus ils se dissocient par hydrolyse, leurs rejets dans le milieu naturel sont tolérés par la plupart des réglementations nationales et internationales.

I-4-3-3 Les complexes cyanurés

Il est évident que le cyanure d'hydrogène et les cyanures alcalins simples en CN^- sont les plus toxiques. Cependant, les complexes métalliques cyanurés peuvent avoir une toxicité non négligeable. En effet, suite à une ingestion, on peut avoir une décomposition du complexe sous l'effet de l'acide gastrique [12]. Les complexes les plus toxiques sont donc les moins stables.

Dans les eaux résiduaires, les cyanures complexes se dissocient ou s'hydrolysent plus ou moins facilement suivant leur niveau de stabilité libérant ainsi des ions cyanures. En ce qui concerne le niveau de toxicité du complexe, on constate que les cyanures de fer, ferri et ferrocyanures, sont pratiquement inoffensifs, tandis que les cyanures de zinc ou de cadmium facilement dégradables ont une toxicité presque égale à celle du cyanure libre. La toxicité diminue pour une stabilité croissante du complexe [12].

Ainsi, l'action toxique du complexe est due essentiellement à leur dissociation et à la formation de cyanure d'hydrogène qui en découle. Le pH de l'eau joue un rôle important. Par exemple, le complexe nickel/cyanure est stable pour des pH supérieurs à 8, son action toxique est assez faible. Par contre, elle augmente fortement avec l'acidité. Ainsi à un pH de 6,5 on obtient sur certains poissons le même effet toxique pour une teneur de 10mgL^{-1} en cyanure combiné au nickel qu'avec 1000mgL^{-1} à pH8 [12].

La limite de toxicité du complexe ferricyanure de potassium pour les poissons est de 1700mgL^{-1} . Toutefois, en présence de la lumière solaire directe, et d'oxygène, il se produit une décomposition photochimique de la molécule, avec formation de cyanures simples ou d'acide

cyanhydrique. Dans ces conditions, la limite mortelle de $0,3\text{mgL}^{-1} \text{CN}^-$ est atteinte quand la teneur en ion ferricyanure complexe est de $1,45 \text{mgL}^{-1}$ [11].

Les concentrations limites d'effet toxique de certains composés cyanurés complexes sont présentées dans le tableau I-6 [11].

Tableau I-6. Limite d'effet toxique des composés cyanurés complexes [11]

Composé	Exprimé en	Poissons	Daphnies	E.coli
$\text{K}_3(\text{Cu}(\text{CN})_4)$	mg/L CN^-	1,0	2500	10
$\text{K}_2(\text{Ni}(\text{CN})_4)$	mg/L CN^-	30	5000	5
$\text{K}_2(\text{Zn}(\text{CN})_4)$	mg/L CN^-	0,3	625	10
$\text{K}_2(\text{Cd}(\text{CN})_4)$	mg/L CN^-	0,75	250	5

I-4-4 Normes des rejets cyanurés

Selon le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 publié au journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire réglementant les rejets industriels, la valeur limite maximale des cyanures est de 0.1mg/L [13].

Selon les lignes directives de qualité de l'eau de l'organisation mondiale de la santé OMS, la concentration maximale de cyanure dans l'eau est de $0,07 \text{mg/L}$ [14].

I-5 Les procédés de traitement et de valorisation des effluents cyanurés

I-5-1 Introduction

La plupart des traitements utilisés pour la détoxification des eaux résiduaires cyanurées sont basés sur des procédés d'oxydation. On distingue :

- Les procédés de décyanuration par voie chimique, dans lesquelles les cyanures sont oxydés en cyanates, composés moins toxiques.
- Les procédés électrochimiques
- Les procédés physiques

Chaque procédé présente des avantages et des inconvénients et est adapté suivant volume et la composition des effluents cyanurés [9].

Dans ce qui suit, nous présentons un aperçu sur les traitements physiques et chimiques des effluents contenant des ions cyanures et les différentes réactions qui peuvent avoir lieu.

I-5-2 Traitement par oxydation chimique

Les oxydants introduits dans le traitement d'eau potable ou d'eau résiduaire doivent répondre à un certain nombre de critères:

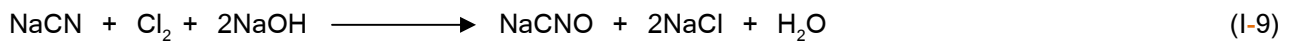
- Un très fort pouvoir oxydant, c'est-à-dire un potentiel d'oxydoréduction élevé.
- Un coût minimal de son application.

- Son réducteur conjugué doit être peu toxique ou facilement éliminable dans la chaîne de traitement.
- Ne présente pas une forme plus toxique par des réactions secondaires à l'oxydation.

I-5-2-1 Oxydation aux produits chlorés

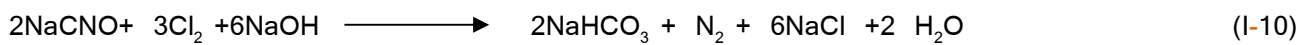
I-5-2-1-1 Oxydation au chlore gazeux

La réaction de l'oxydation par le chlore gazeux transforme les cyanures en cyanates selon la réaction (I-9):



Cette réaction est réalisée à des pH compris entre 11 et 12.

La réaction (I-9) peut être poursuivie entraînant la décomposition des cyanates en azote selon la réaction suivante (I-10) [1]:



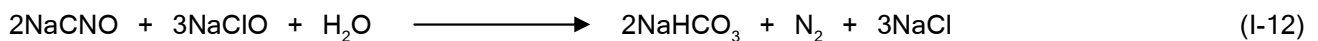
Bien que le chlore gazeux soit un oxydant fort, il présente certains inconvénients liés à la manipulation et à la manutention du produit [1].

I-5-2-1-2 Oxydation à l'hypochlorite de sodium

La décyanuration consiste ici à transformer les cyanures toxiques en ions cyanates à des pH compris entre 11 et 12 :



La réaction d'oxydation par l'hypochlorite de sodium peut être poursuivie à des pH compris entre 5 et 8 entraînant alors la décomposition des cyanates en azote selon :



Le stade final de l'oxydation des cyanures nécessite des temps de contact importants de 1 à 2heures.

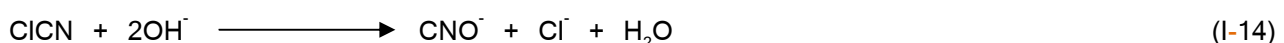
La cinétique d'oxydation des cyanures en cyanates, selon la réaction (I-11), est fortement dépendante du pH du milieu réactionnel. Elle est très grande pour des pH >10 et pratiquement instantanée au-delà de pH11. Cependant, elle chute rapidement lorsque le pH descend au dessous de 10.

Le processus d'oxydation des cyanures en cyanates s'effectue en 2 étapes [1]:

1° formation du chlorure de cyanogène



2° hydrolyse du chlorure de cyanogène



La 1^{ère} étape à une vitesse pratiquement constante et la durée de réaction est très courte. Pour la deuxième étape, l'hydrolyse du chlorure de cyanogène est fortement dépendante du pH du milieu comme nous le montre la Figure I-2. Le chlorure de cyanogène disparaît rapidement lorsque le milieu est fortement alcalinisé.

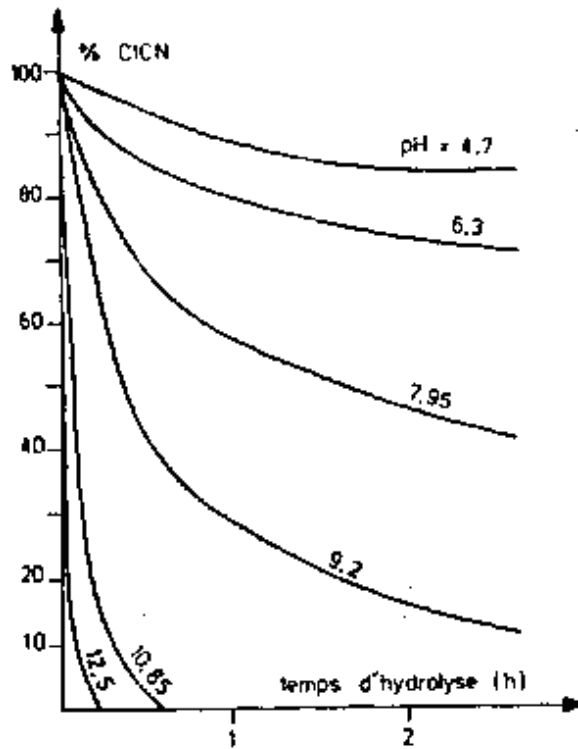


Figure I-2. Evolution de la concentration en chlore de cyanogène en fonction du temps à différents pH [1]

La réaction I-12 est obtenue après une à deux heures de traitement pour des pH compris entre 5 et 8,5. En pratique, cette réaction n'est jamais complète et son rendement ne dépasse pas 75%. De plus elle nécessite une quantité d'hypochlorite, d'après la stœchiométrie, 1,5 fois supérieure à celle nécessaire à l'oxydation sous forme de cyanate. Les cyanates subissent une hydrolyse naturelle en milieu neutre ou acide selon la réaction (I-15):

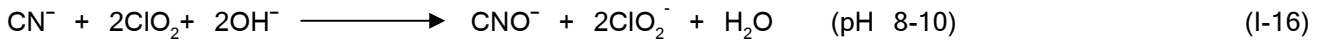


L'oxydation des complexes cyanurés métalliques par chloration dépend de leur stabilité. Ils ne seront oxydés que s'ils se dissocient en ions cyanures libres. Les cyanures de zinc, de cadmium et de sodium sont rapidement neutralisés par l'hypochlorite. Mais pour certains cyanures, comme celui de cuivre, le temps de réaction doit être prolongé jusqu'à une heure, quant au cyanure de nickel, son oxydation est rarement complète et elle nécessite des temps de chloration très longs.

Les cyanures complexes de fer (ferri et ferrocyanures) présentent des constantes de dissociation très faibles et leur stabilité est telle qu'ils ne se décomposent pas et ne s'oxydent pas dans les procédés de chloration. De même que les ferrocyanures, les complexes argent-cyanure et or-cyanure ne sont pas détruits par chloration [1].

I-5-2-1-3 Oxydation au dioxyde de chlore

Les conditions alcalines accélèrent fortement la réaction d'oxydation des cyanures par le dioxyde de chlore avec les cyanures. Dans les solutions neutres et alcalines au-dessous de pH 10, une moyenne de 2,5 mg/L du poids de dioxyde de chlore oxyde 1mg/L d'ion cyanure en cyanate. La formation de chlorure de cyanogène n'a pas été observée lors de cette oxydation [1].



Les complexes de cyanure contenant Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} se dissocient assez facilement et sont détruits par le dioxyde de chlore suivant les réactions (I-17) et (I-18) à l'inverse du complexe de fer [1]:

**I-5-2-2 Oxydation au peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant non polluant, largement répandu dans la détoxification des cyanures.

Dans des conditions alcalines, le peroxyde d'hydrogène oxyde efficacement les cyanures en présence de cuivre comme catalyseur, sans génération de sous-produits toxiques tel que le chlorure de cyanogène. Tout peroxyde d'hydrogène excessif restant après traitement dans les eaux résiduaires peut se décomposer en H_2O et O_2 . À la différence des autres traitements chimiques, le peroxyde d'hydrogène ne produit pas de résidu toxique et est considéré comme un oxydant propre [1].

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec les cyanures libres pour produire les cyanates suivant la réaction (I-19) [15]:



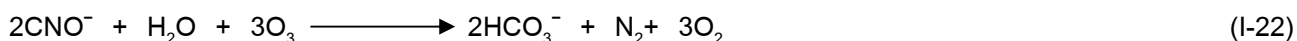
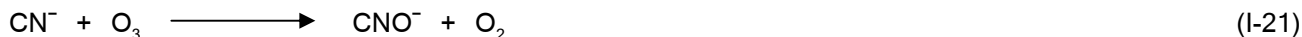
La réaction (I-19) a lieu au-dessus de pH 9, avec une gamme optimale de 10-11. À un pH supérieur à 11, la décomposition de peroxyde d'hydrogène se produit. Pour les cyanures libres, l'oxydation totale d'une mole de CN^- exigerait 3-6 moles de peroxyde d'hydrogène.

La présence d'un catalyseur métallique tel que le cuivre accélère la réaction d'oxydation [16].

Le peroxyde d'hydrogène oxyde également les cyanures complexes, c'est-à-dire les cyanures métalliques, y compris le zinc, le nickel, et le cuivre. Mais cette oxydation est beaucoup plus lente que l'oxydation du cyanure libre. Pour les complexes ferrocyanures qui sont beaucoup plus stables, leur oxydation par le peroxyde d'hydrogène est presque nulle [16].

I-5-2-3 Oxydation à l'ozone

L'ozone est un agent oxydant puissant qui présente l'avantage d'éviter de faire apparaître des produits secondaires après détoxification des eaux traitées. De plus ce réactif présente une toxicité bien inférieure à celle du chlore. L'ozonation en continu d'un effluent cyanuré entraîne des réactions d'oxydation consécutive dont la première est une oxydation directe en cyanate (réaction (I-21)). Un excès d'ozone, permet la décomposition des cyanates en azote et bicarbonate ou carbonate (réaction (I-22)) [1].



L'ozonation est surtout intéressante quand le flux de pollution n'est pas trop important. En effet, l'ozone n'est pas un réactif spécifique des cyanures mais est aussi susceptible d'oxyder un grand nombre de matières organiques que l'on peut rencontrer dans les effluents industriels.

I-5-2-4 Oxydation au permanganate de potassium

Le permanganate de potassium, connu pour ces propriétés oxydantes, réagit en milieu neutre ou alcalin avec les ions cyanures. L'avantage de ce procédé est lié au fait que le permanganate joue le rôle d'indicateur coloré de fin de réaction de détoxification. L'ajout de permanganate de potassium à un effluent cyanuré, entraîne la formation d'une coloration rosée qui peut être considéré comme l'indicateur d'un léger excès de permanganate et donc de l'oxydation totale des cyanures. Ce procédé nécessite toutefois l'utilisation de sels de cuivre pour accélérer la réaction [1].

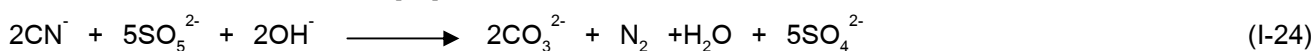
I-5-2-5 Oxydation par l'acide de CARO et les dipersulfates

L'acide mono persulfurique ou acide de CARO est un peroxyde minéral dérivant de l'acide sulfurique de formule H_2SO_5 .

L'acide de CARO ou ses sels réagissent vis-à-vis des cyanures selon la réaction [20]:



Les cyanates peuvent être décomposés en azote et en carbonate en utilisant un excès d'acide de CARO selon la réaction [17]:



I-5-3 Traitement par complexation

Ce procédé est basé sur l'élimination des cyanures par complexation quasi-parfaite des cyanures présents par le fer.

En milieu basique, le sulfate ferreux réagit sur les cyanures pour donner le cyanure ferreux. Le cyanure ferreux ainsi formé se solubilise dans un excès d'ions cyanure pour former l'ion complexe ferrocyanure. Dans ce procédé, l'ion cyanure n'est pas détruit mais simplement complexé par le sulfate ferreux. Les potentialités du toxique restent latentes bien que les ferrocyanures présentent une toxicité plus faible que les cyanures libres [1].

I-5-4 Traitement par acidification et combustion catalytique

Il s'agit d'un procédé qui s'avère très économique pour traiter des effluents à forte teneur en cyanures, généralement supérieure à 5g/L, en particulier les effluents provenant de la régénération des échangeurs d'ions. Ce procédé consiste en un déplacement des cyanures dans l'eau à traiter par un acide sous forme d'acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique ainsi formé est, ensuite, du fait de sa très grande volatilité, déplacé du milieu aqueux à l'air et brûlé par voie catalytique dans un four [1].

I-5-5 Traitement par échanges d'ions

Cette technique est adaptée au traitement des volumes d'eaux importants peu chargés en cyanures. Généralement ces eaux sont issues des bains de rinçage des ateliers de galvanoplastie.

Ces eaux sont recyclées dans les bains de rinçage après traitement sur des résines échangeuses d'ions.

Ces eaux sont traitées sur différents filtres. Un premier filtre clarificateur élimine les M.E.S. Puis à travers différentes résines échangeuses d'anions et de cations, les anions CN^- et les cations métalliques sont respectivement fixé sur les sites actifs de ces résines.

Les résines sont alors régénérées en utilisant du HCl et du NaOH, et leurs éluats sont ensuite traités par des procédés cités précédemment [1].

I-5-6 Traitement par voie électrochimique

Ces procédés sont adaptés aux ateliers de galvanoplastie. On distingue deux types de procédés :

- Le procédé de traitement basé sur une oxydation anodique qui consiste à transformer directement par hydrolyse les cyanures en cyanates en milieu basique ;
- Les procédés de traitement basés sur une oxydation chimique par formation in situ d'agents oxydants.

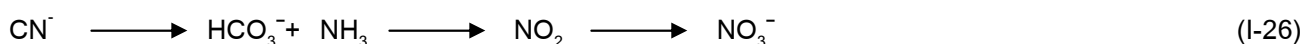
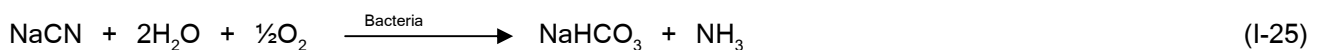
Cette partie qui fera l'objet de notre étude sera présentée en détail au chapitre VI.

I-5-7 Traitement par rayonnement Ultraviolet

Le traitement par rayonnement Ultraviolet est réalisé en procédant à une préoxydation avec du peroxyde d'hydrogène, au cours de laquelle la partie libre et la grande partie du cyanure complexe seront détruites [17-19].

I-5-8 Traitement par voie biologique

Le principe de ces réactions biologiques est la dégradation du cyanure en d'autres composés moins toxiques. Quelques bactéries appropriées appliquent habituellement la décomposition des cyanures selon les réactions (I-25) et (I-26):



Des essais à l'échelle pilote ont montré l'existence de souches bactériennes spécifiques à la dégradation des lexiviats cyanurés. Plus la diversité biologique était importante et plus la dégradation est meilleure. Les chercheurs ont constaté que le type de réacteur qui convenait le mieux était le réacteur à biomasse fixe. Une diminution de cyanure de 11,0 ppm à 6,0 ppm, et du cuivre de 10 ppm à 0,6 ppm, est obtenue avec ce genre de réacteur [1,8].

I-5-9 Procédé de recyclage des cyanures

L'utilisation des cyanures pour extraire l'or des minerais est très répandue dans l'industrie minière. De façon typique, le minerai est broyé et agité pendant plusieurs heures en présence d'air ou d'oxygène dans une solution diluée de cyanure. Au cours du procédé, les cyanures réagissent avec les particules fines d'or (généralement en présence d'autres métaux tel que le cuivre), ou les particules des métaux en dispersion, formant un complexe or-cyanure par exemple, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ qui passe en solution. Après récupération de l'or, par adsorption sur charbon activé ou cémentation sur zinc, une solution diluée de cyanures est obtenue, dite solution stérile, car elle ne contient plus d'or; elle renferme cependant une quantité importante de cyanures libres, du cuivre et d'autres métaux dissous.

Pour éviter la destruction des cyanures, un procédé d'acidification est mis au point, de volatilisation et de re-neutralisation (AVR) permettant de récupérer et de recycler les cyanures contenus dans les solutions stériles. Ce procédé de récupération des cyanures offre des avantages économiques et environnementaux par rapport aux méthodes de destruction des cyanures [10].

Chapitre II

Généralités sur les adsorbants naturels

Chapitre II Généralités sur les adsorbants naturels

II-1 Introduction

La biosorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours de ces dernières années. Elle représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux ou en composés organiques [20].

Les parois de nombreuses espèces mortes ou vivantes, tels que bactéries, levures, champignons filamenteux et algues, constituent des capteurs efficaces pour les polluants toxiques extrêmement préoccupants pour l'environnement.

Cette fixation est possible grâce aux radicaux carboxyles, sulfhydryles, phosphates, amines et amides, présents sur les parois cellulaires qui sont constituées de cellulose, de chitine, de chitosane, de glucanes et de polyuronides [21].

La biosorption est le terme général utilisé pour décrire tous les processus reliés à la récupération des polluants (organiques et inorganiques), en présence de biomasse [22].

C'est un processus d'adsorption ou de complexation par des cellules mortes et des constituants cellulaires biosorbants, avec fixation des molécules adsorbées, par divers groupements chimiques fonctionnels présents dans les parois [22]. La performance des processus de sorption dépend du type de la biomasse et de la chimie de la solution [23].

L'utilisation de la biosorption semble intéressante dans les domaines d'applications suivants [22,24-27]:

- Détoxification des eaux riches en métaux
- Décontamination des eaux usées radioactives.
- Récupération des métaux précieux en solution très diluée.
- Récupération des métaux dans les solutions de traitement de minerais.
- L'épuration des eaux résiduaires riches en polluants organiques, tels que les organochlorés, les colorants synthétiques (teintures), les phénols et polyphénols...etc.
- Le traitement des effluents issus des petites et grandes industries ; de transformation des métaux, des tanneries, des papeteries, et d'autres industries qui doivent traiter leurs eaux usées avant de les rejeter dans les cours d'eaux.

Les avantages que présentent les procédés de traitement des effluents industriels par biosorption et que l'on ne trouve pas dans les procédés conventionnels sont [22]:

- La capacité d'adsorber sélectivement un métal tout en laissant les autres métaux en solution.
- La capacité d'éliminer les métaux en solution en présence des contaminants organiques ou de concentrations élevées en sels de calcium, manganèse, potassium, sodium.

- La capacité d'adsorber de très faibles concentrations <1mg/L de métaux présents dans les solutions.
- La réutilisation du biosorbant plusieurs fois après sa régénération.
- La disponibilité des biosorbants et leur faible coût.

II-2 Les biosorbants

II-2-1 Généralités

Une famille entière de biosorbants convenablement formulés peut être employée dans le traitement des effluents industriels. La biomasse présentant cette propriété, agit juste comme une substance chimique, comme un échangeur d'ions d'origine biologique. C'est en particulier la structure de la paroi de certaines algues, mycètes et bactéries qui est responsable du phénomène de biosorption.

Certains types de biomasse peuvent être aisément rassemblés des océans (en particulier les algues brunes), d'autres sont des sous produits de rebut des fermentations industrielles à grande échelle. Une façon avantageuse, à la fois économique et écologique, serait au lieu de rejeter directement ces biomasses, de les utiliser pour la biosorption d'effluents industriels [28]. Ces types de biomasses servant de base pour les processus de biosorption, peuvent accumuler au dessus de 25% de leur poids sec en métaux lourds [29].

II-2-2 Différents types de biosorbants

II-2-2-1 Les bactéries

Les bactéries sont les plus petits organismes connus, doués de métabolismes et capables de croître et de se diviser au dépend des substances nutritives. On distingue les bactéries gram⁺ et gram⁻ selon la composition de leur paroi.

Dans le cas des bactéries gram⁺, la capacité d'adsorption est élevée, du fait que la paroi à une forte densité de charge de peptidoglycane, responsable de l'adsorption et la complexation des métaux, en particulier, des cations métalliques divalents [30,31].

II-2-2-2 Les algues

Certaines macromolécules présentes dans les algues marines se comportent comme des résines échangeuses de cations. Les alginates en particulier, présentent une forte affinité pour les ions divalents et multivalents, ce qui en fait une matière première de choix pour la sorption des métaux lourds dans des effluents industriels [29].

II-2-2-3 Les champignons

Les champignons filamenteux ont suscité un intérêt particulier de part leur structure mycélienne et leurs constituants de la paroi cellulaire tels que la chitine et le chitosane. La tendance incontestable des champignons à accumuler les métaux lourds, laisse présager des conséquences toxicologiques et environnementales. Leur mycélium enfoui dans le sol peut aller

pomper le métal en question assez loin, c'est-à-dire, qu'on peut trouver un champignon pollué à plusieurs dizaines de mètres d'une tâche de pollution dans le sol [32]. Des études ont montré que les champignons ont une grande capacité d'adsorption des différents polluants organiques et inorganiques [33].

II-3 Différents types de biosorption

La biosorption est une propriété de certains types de biomasse inactive, morte, contrairement à la bioaccumulation qui est active métaboliquement, et qui est réalisée par des cellules vivantes.

II-3-1 Biosorption par des cellules vivantes

Dans les procédés qui utilisent des biomasses actives pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale.

L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes, est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques, et cela limite leurs capacités.

II-3-2 Biosorption par des cellules mortes

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments toxiques. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Ces biomasses sont stockables à l'état sec [21], et peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés. Ils peuvent même être traités pour la désorption et la récupération des métaux précieux [22].

II-4 Mécanismes de biosorption

La biosorption est un phénomène physico-chimique très complexe, il n'existe actuellement que peu d'informations concernant son mécanisme. Ce dernier est lié à la composition chimique de la paroi cellulaire, la nature de l'adsorbat, ainsi qu'aux caractéristiques physicochimiques du milieu réactionnel. Il implique des processus dépendant du métabolisme cellulaire (synthèse de polysaccharides qui adsorbent ou complexent les cations), ainsi que d'autres processus qui font intervenir les interactions physico-chimiques tels que: l'adsorption, l'échange d'ions ou la précipitation.

II-4-1 Biosorption active

Dans les cellules actives, la biosorption se produit par [34] :

- Précipitation: C'est la production d'une substance chimique qui favorise la précipitation. Par exemple : Les bactéries sulfatoréductrices produisent du sulfure qui réagit avec les métaux pour former un solide insoluble.
- Accumulation intracellulaire: L'étude des mécanismes d'accumulation intracellulaire est directement liée au métabolisme et à la physiologie cellulaire. Les métaux, ou les

molécules adsorbées sont liés à la paroi cellulaire, et ensuite transportés à l'intérieur de la cellule.

- Oxydation - réduction: Ces réactions changent l'état d'oxydation de certains métaux, ce qui entraîne leur précipitation. Par exemple : l'oxydation du fer ferreux, Fe (II) soluble en fer ferrique, Fe (III), par des enzymes spécifiques.
- Complexation extracellulaire: L'accumulation exocellulaire est provoquée par des sous-produits du métabolisme (métabolites), qui sont excrétés par les microorganismes. Il s'agit de sidérophores (Fe), protéines, polymères, des groupements S^{2-} , CO_3^{2-} et PO_4^{3-} qui précipitent les métaux sous la forme de sels métalliques correspondants, très peu solubles. Ces précipités peuvent se former directement sur la paroi cellulaire.

II-4-2 Biosorption passive

Dans le cas des microorganismes morts, la fixation est totalement passive [22,25] et s'effectue par :

- Complexation par des substances produites par des cellules.
- Sorption du métal ou de la molécule sur la paroi cellulaire.

II-5 Principaux facteurs influençant la biosorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer la biosorption. Ces facteurs sont relatifs aux conditions physico-chimiques du milieu, à l'adsorbât et au biosorbant lui-même.

II-5-1 Facteurs relatifs au biosorbant et au biosorbât

Le traitement du biosorbant, sa concentration, les caractéristiques physico-chimiques de sa paroi, jouent un rôle important dans la fixation des éléments toxiques. La surface de contact entre la phase solide constituée par le biosorbant et la phase liquide, joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Pour une même biomasse, les éléments toxiques sont fixés préférentiellement : cela tient surtout de l'affinité des groupements fonctionnels responsables de la biosorption vis-à-vis de ces adsorbâts. Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de complexation attribué aux groupements fonctionnels de cette biomasse (carboxylates, phosphates,...)

La concentration de l'adsorbât est aussi déterminante dans la biosorption. En effet, comme tout processus de transfert de matière, la concentration initiale de l'adsorbât joue un rôle important dans la vitesse de biosorption [22,29,33].

II-5-2 Influence des conditions physico-chimiques du milieu

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme de biosorption. Il agit à la fois sur la spécification de l'adsorbât en solution, sur le comportement chimique de la paroi cellulaire et par voie de conséquence sur le mécanisme de fixation. Il intervient sur l'état

d'ionisation du biosorbant qui détermine le nombre de groupements fonctionnels disponibles. En effet, ces derniers peuvent se trouver sous une forme protonnée, déprotonnée, ou neutre selon les conditions de pH [22,29,33].

II-5-3 Influence de la température

La température est un paramètre important affectant la capacité d'adsorption par les biomasses. Zhou et Banks [4] ont étudié l'effet de la température sur la biosorption de l'acide humique par *R. arrhizus*. Ils ont observé que les basses températures (de 36 à 16°C), favorisent l'augmentation de la biosorption. Ils suggèrent alors que la biosorption entre *R. arrhizus* et l'acide humique, est un processus exothermique, et que le mécanisme est une adsorption physique dominante à basses températures.

D'autres études dans le domaine, ont montré également que la capacité de biosorption augmente avec la diminution de la température [33].

II-6 Cinétique et isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à fixer les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés de biosorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés de biosorption.

II-6-1 Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de décrire l'efficacité du processus d'adsorption. Lors de réaction fluide-solide, quatre étapes déterminent séquentiellement la vitesse de réaction [35]:

Etape 1: Transfert des molécules de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule de l'adsorbant.

Etape 2: Transfert des molécules du film vers la surface de la particule.

Etape 3: Diffusion des molécules adsorbées de la surface de la particule, vers les sites à l'intérieur de la particule adsorbante.

Etape 4: Fixation des molécules sur les sites activés.

La deuxième étape décrit la résistance de transfert de matière à travers le film. La troisième étape est relative au modèle de la diffusion intra particulaire. La première et la quatrième étape sont généralement des étapes rapides.

Pour décrire la cinétique d'adsorption, des modèles de diffusion ont été établis et seront décrits dans le chapitre IV.

II-6-2 Isothermes d'adsorption

Nous avons déjà mentionné l'importance de la capacité d'adsorption et des équilibres adsorbant-adsorbé pour concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet à cet effet de décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a agit.

II-6-1-1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche macromoléculaire basé sur les hypothèses suivantes [35]:

- L'existence des sites définis d'adsorption;
- Une seule molécule adsorbée par site;
- Tous les sites sont énergiquement équivalents;
- Absence d'interactions entre molécules de sites adjacents.

L'équation du modèle de l'isotherme de Langmuir est donnée en chapitre IV.

II-6-1-2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites [35].

Bibliographie de la partie I

- [1] H.Roque, fondements théoriques du traitement chimique des eaux, vol.2, Ed., Technique et Documentation Lavoisier, 1990.
- [2] D.Skoog, D. West, J. Holler, Chimie analytique, 7ème éd., De Boeck Université. 1997
- [3] K.E.Haque, The role of oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore, CIM Bulletin, Vol. 85, N° 963, September 1992.
- [4] Alexeev, Analyse qualitative, Ed. Moscou, 1970
- [5] J.Egan, Effet de la granulométrie sur la cyanuration de l'or, Thèse de Doctorat, Dépt. De Génie des mines, de la métallurgie et des matériaux, Faculté des sciences et de Génie, Université Laval, Quebec, 2007.
- [6] W.Fresenius, W.Schneider, B.Bohnke, K.Poppin, Technologie des eaux résiduaires, production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [7] A.Fleming, Thirty Years of Turbulent Change in the Gold Industry, CIM Bulletin, Vol.91, N°1029, November/December 1998.
- [8] R.R.Dash, A.Gaur, C.Balomajumder, Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment, J. Hazard. Mater. (2008), doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.051
- [9] X.Rousselin, R.Garnier, Intoxication, Fiche Medico-Technique TC 11-1985.
- [10] P. Riveros, procédé d'acidification, de volatilisation et de re-neutralisation permettant la récupération et le recyclage des cyanures, bulletin d'information sur la technologie de recyclage, Juin 1999.
- [11] F. Meinck, H. Stoff, H. Kohlschutter, les eaux résiduaires industrielles, 2^{ème} édition, Paris Masson, 1977.
- [12] M.Coste, Traitement d'effluents industriels contenant des traces de cyanure résiduel, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Paris-France, 1995.
- [13] Décret exécutif N° 93-160 du 10 Juillet 1993 du journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire
- [14] Directives de la qualité de l'eau de boisson, Vol.1, 2^{ed.} 1, OMS, 1994.
- [15] D .Pak, W.Chang, 1997. Oxidation of aqueous cyanide solution using hydrogen peroxide in the presence of heterogeneous catalyst. Environ. Technol. 18, 557-561. 1997.
- [16] M.Kitis, A.Akcil, E.Karakaya, Y.O.Yigit, Destruction of cyanide by hydrogen peroxyde in tailing slurries from low bearing sulphuric gold ores, Minerals Eng. 18,353-362,2005.
- [17] Syndicat général des industries de matériels et procédés pour les traitements de surface, 2^e édition, Agence de l'eau Rhône-méditerranée-corse, 2002.

- [18] M.Sorensen, J.Weckenmann, Modern cyanide treatment by UV-oxidation Practical examples from installations, Translation from issue Galvanotechnik, 92(2001)10.
- [19] M.Sarla, M.Pandit, D.K.Tyagi, J.C.Kapoor, Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process, J. Hazard. Mater. B116 (2004) 49-56.
- [20] J.F.Blais, Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Rev. Sci. Eau, 12(2000)687-711.
- [21] A.Ramdane, B.Jacquinet, Traitement et valorisation des effluents liquides industriels. Ed. Lavoisier techniques et documentation. Paris 1993.
- [22] B.Volesky, Biosorption and me, Water Res. 41(2007)4017-4029.
- [23] J.Zho, C.J.Lbanks, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, Chemosphere 27(1993)607-620.
- [24] D.W.O'Connell, C.Birkinshaw, T.F.O'Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, Bioresour. Technol. 99(2008)6709-6724.
- [25] J.Cui, L.Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, J. Hazard. Mater. 158(2008)228-256.
- [26] J.Choi, J.Y.Lee, J.-S. Yang, Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida*, J. Hazard. Mat. 161(2008)157-162.
- [27] S.H.Lin, R.S.Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, J. Environmental Management (2008), doi:10.1016/j.jenvman.2008.09.003
- [28] D.Gauthier, Utilisation de biomasse résiduelle pour la décontamination d'effluents. Département de chimie et biochimie, faculté des sciences, université de Moncton. Canada. 2006.
- [29] T.A.Davis, B.Volesky, A.Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, Water Res. 37(2003)4311-4330.
- [30] M.J.Brown, J.N.Lester, 1982. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge. Water Res. 16(1982)1539-1548.
- [31] R.M.P.Silva, A.Á.Rodríguez, J.M.G.Montes De Oca, D.C.Moreno, Biosorption of chromium, copper, manganese and zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 isolated from a site contaminated with petroleum, Bioresour. Technol. 100(2009)1533-1538
- [32] D.Michelot, Les métaux lourds dans les champignons Implications environnementales et toxicologiques. pp1-8, 2000.
- [33] Z.Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochem. 40(2005)997-1026
- [34] B.Volesky, Biosorption of heavy metals. CRC press, Boca Raton. Florida. 1990.
- [35] Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J2 730, pp1-16.

Partie II Etude Expérimentale

Chapitre III

Caractérisation de la biomasse morte basidiomycète : Pleurotus mutilus

Chapitre III Caractérisation de la biomasse morte basidiomycète : *Pleurotus mutilus*

III-1 Introduction

Actuellement, le charbon actif sous forme de grain ou de poudre est l'adsorbant le plus utilisé, car il présente une bonne capacité pour l'adsorption des molécules inorganiques/organiques. Les opérations minières emploient la plupart du temps des adsorbants pour l'élimination et le recyclage du cyanure des effluents [1-3]. Huff et coll. ont examiné la faisabilité d'éliminer le cyanure des eaux usées de raffinerie avec le charbon actif en poudre [2]. Bernardin a effectué une série d'essais utilisant le charbon actif granulaire et les divers métaux. Les métaux étudiés forment avec le cyanure des complexes qui ont une plus grande adsorbance que les métaux seuls ou le cyanure [4].

Le charbon actif sous ces deux formes possède une structure poreuse et se compose d'un réseau de macropores et de mesopores qui fournissent une bonne capacité d'adsorption due à sa superficie élevée [5]. Il est en même temps connu pour être efficace pour l'oxydation du cyanure. Il agit comme adsorbant et comme catalyseur pour l'oxydation du cyanure. Mais reste un adsorbant coûteux pour des opérations de traitement des eaux.

Les processus impliquant la sorption sur des biomasses ont suscité ces dernières années une plus grande attention. Différents chercheurs ont montré que les matériaux biologiques, comme les biomasses, sont capables de fixer des éléments très toxiques et à des faibles concentrations comme les métaux lourds ou les composées cyanurées [6-10]. Les parois extérieures des biomasses microbiennes et végétales se composent essentiellement de divers composés organiques comprenant la chitine, les polysaccharides, les lipides, les acides aminés, les glucanes et d'autres composants cellulaires qui pourraient fournir une prise passive des différents genres de polluants par adsorption, échange ionique, micro-précipitation, complexation, chélation, etc...[11]. Ce processus passif de bioaccumulation (biosorption) a des avantages distincts par rapport aux méthodes conventionnelles: le processus ne produit pas d'autres produits dangereux (c.-à-d. non polluant), il pourrait être fortement sélectif, plus efficace, facile à utiliser et par conséquent rentable pour le traitement de grands volumes d'eaux usagées contenant des faibles concentrations en polluants.

La biosorption des espèces polluantes est affectée par plusieurs facteurs. Ces facteurs incluent la nature chimique du polluant (espèces, taille, charge ionique), la nature de la biomasse, et les conditions opératoires (pH, température, vitesse d'agitation, concentration ionique).

Il y a beaucoup de travaux sur l'élimination adsorptive de KCN, NaCN et des métaux lourds, mais peu de travaux sur l'adsorption des complexes cyanures. Ainsi le mécanisme d'adsorption des complexes métal-cyanure n'est toujours pas bien défini.

Dans ce travail, nous allons présenter les résultats de la caractérisation de la biomasse *Pleurotus mutilus* sous sa forme brute et traitée chimiquement. Les résultats des expériences de

biosorption du fer^{III}-CN dans un système fonctionnant en batch et en colonne de la biomasse *Pleurotus mutilus* seront présentés dans le chapitre IV et le chapitre V.

III-2 Aperçu général sur la biomasse *P.mutilus*

III-2-1 Introduction

La biomasse *Pleurotus mutilus* est un macro mycète, un champignon comestible du genre des pleurotes. Cette biomasse nous a été fournie par le complexe pharmaceutique SAIDAL Médéa, Algérie.

En effet ce complexe l'utilise pour l'extraction de la Pleuromutiline ; antibiotique naturel produit à partir de ce champignon.

III-2-2 Description et aspect morphologique de *P.mutilus*

Cette espèce appartient au règne des champignons basidiomycètes; de l'ordre des tricholomatales, et du genre des Pleurotes [12].

En général, les champignons, en particulier les basidiomycètes, présentent les caractéristiques suivantes [13]:

- Ils sont eucaryotes (organismes possédant des cellules munies d'un noyau)
- Ils sont hétérotrophes vis-à-vis du carbone, qu'ils doivent donc trouver dans leurs environnements immédiats.
- Ils sont absorbotrophes (se nourrissent par absorption).
- Ils développent un appareil végétatif appelé mycélium.
- Ils se reproduisent par les spores.
- Ils ont une paroi cellulaire chitineuse, ce qui les apparente plus aux animaux qu'aux végétaux, dont la paroi est cellulosique.
- La lumière n'est pas indispensable à leur croissance.
- Ils sont des organismes aérobies, l'oxygène est donc indispensable à leur développement.
- Le taux optimal de l'humidité se situe entre 35 et 50 % pour la majorité des champignons.
- La majorité des champignons sont des mésophiles, c'est-à-dire qu'ils se développent autour de 20°C.

Le genre des pleurotes comprend de très nombreuses espèces. Ce sont des champignons qui poussent sur les souches et sur les arbres en décomposition. Leur pied est placé tantôt au centre, tantôt latéralement, sous un chapeau lisse. Ils ont toujours été appréciés des cueilleurs de champignons, ils présentent aussi l'avantage d'avoir une teneur élevée en protéines. Les pleurotes arborent toute une palette de couleurs depuis les tons de blanc, de bleu, gris, jusqu'à des couleurs plus vives comme le brun, le jaune d'or, et le rose. [14].

La description de l'espèce est critique et inclassable puisqu'elle voyage dans de nombreux genres. Le chapeau est de 0.5 à 3 cm, avec un plan convexe, parfois à aspect pétaloïde, et à marge ondulée plus ou moins incisée, il est également lisse, blanc à crème et alors pâtissant en blanc d'aspect soyeux.

Les lames sont décurrentes, moyennement serrées, plus ou moins fourchues et blanches. Le stipe central ou latéral, totalement et très finement pruneux est de 0.5 à 1.5 × 0.2 à 0.4 cm. Il est blanc à chair très mince et fragile, blanche, insipide et inodore. La sporée est blanche. Les spores lamiformes à ovoïdes sont lisses, non amyloïdes et hyalines au microscope. Elles sont de 7 à 9 × 4 à 4.5µm. Les hyphes sont bouclées à tendance acidophile. Leurs habitats sont les Landes et les prairies. C'est un champignon comestible [15].

Le nom courant de l'espèce est *Omphalina mutila* mais différents synonymes de ce genre de champignon sont utilisés en l'occurrence ceux qui sont donnés dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Différents synonymes de l'espèce *Pleurotus mutilus* [16-17]

Nom de l'espèce
Agaricus mutilus
Pleurotus mutilus
Omphalia mutila
Clitopilus scyphoides
Pleurotellus mutilus
Omphalina josserandii
Omphalina mutila
Clitocybe josserandii

La morphologie du champignon, est représentée par la figure III-1.



Taxonomie :

- Règne : fungi
- Classe : basidiomycètes
- Ordre : tricholomatales
- Famille : pleurotaceae
- Genre : *Pleurotus*
- Espèce : *Pleurotus mutilus*

Figure III-1. Aspect morphologique du *Pleurotus mutilus* [17]

III-2-2 Structure de la paroi fongique

Les champignons possèdent une paroi peptidopolysidique épaisse, de composition variable selon les groupes : mannanes, glucanes, chitine, protéines, phospholipides, et une membrane riche en stérols [16].

La paroi fongique du *Pleurotus mutilus* (des basidiomycètes en général), consiste habituellement en des couches de chitine, polysaccharide linéaire, souvent couverte par des glucanes, des polymères ramifiés du glucose et d'autres sucres [18].

III-2-2-1 Chitine

C'est un sucre aminé, polysaccharide, fait de groupes d'acétylglucosamine (N-acétyl-D-glucose-2-amine) reliés entre eux par une liaison de type β (1-4). C'est une molécule souple, élastique, perméable, translucide, et très résistante aux agents chimiques.

La figure III-2 représente la structure de la molécule de chitine.

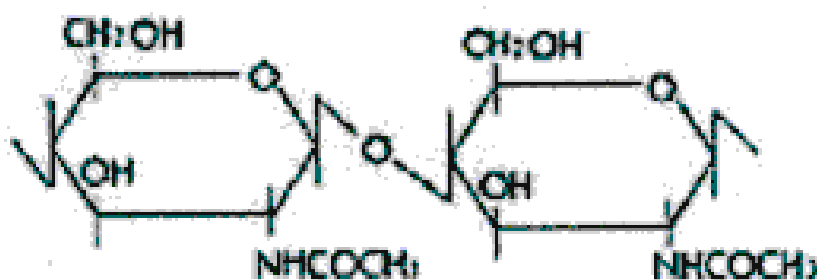


Figure III-2 Structure de la Chitine [19]

La chitine est l'un des constituants de la cuticule des insectes, elle a ainsi un rôle protecteur. Associée à du carbonate de calcium, elle devient très rigide et forme alors l'exosquelette des crustacés et tous les animaux à coquille, tels que les escargots.

Ce composé organique est généralement bien supporté par les tissus biologiques, il est donc utilisé en cosmétique, ou dans le traitement des brûlures. En chirurgie, il est utilisé pour les fils chirurgicaux en raison de sa résistance et de sa flexibilité.

La chitine est également utilisée pour filtrer les eaux usées, elle forme des chaînes ionisables qui permettent de fixer les éléments organiques en suspension [19].

III-2-2-2 Glucanes

Polysaccharides, c'est un polymère d'unités de glucose reliées entre elles par les liaisons β (1-3) ou β (1-6) [20]. Sa structure est donnée par la figure III-3.

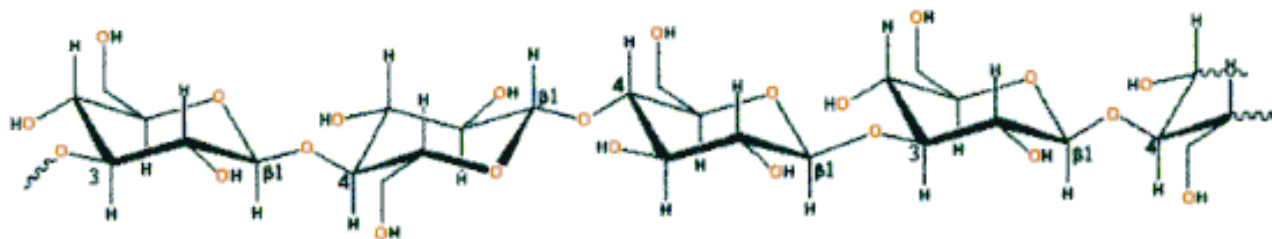


Figure III-3. Structure de la molécule du glucane [19]

III-2-2-3 Glycoprotéines

Les glycoprotéines sont un groupe de protéines conjuguées constituées de protéines et de glucides. Les protéines sont des macromolécules constituées de longues chaînes d'acides aminés (les éléments de base). Un acide aminé est une molécule organique possédant un squelette carboné et deux fonctions : une amine ($-NH_2$) et un acide carboxylique ($-COOH$).

Les glucides famille de molécules dont la formule chimique brute est dans la plupart des cas $C_n(H_2O)_n$, ce qui explique qu'ils sont également nommés hydrates de carbone [20].

III-3 Préparation et méthodes de caractérisation de la biomasse

III-3-1 Préparation de la biomasse

La biomasse brute *Pleurotus mutilus* est collectée au niveau du complexe de production d'antibiotique de Medea (Algérie). La biomasse brute est lavée plusieurs fois à l'eau de robinet puis à l'eau distillée; elle est séchée à l'étuve à $60^\circ C$ (étuve de marque MEMMERT (modèle 600)) pendant 24 h. Par la suite, elle subit un broyage mécanique ensuite un tamisage pendant 10min (Des tamis d'analyse de marque RETSCH[®] de type AS200). On obtient ainsi différentes granulométries de $50-80\mu m$, $100-160\mu m$, $160-200\mu m$, $200-250\mu m$, $250-315\mu m$, $315-400\mu m$, $400-500\mu m$.

Afin de libérer des sites d'adsorption sur la surface du biosorbant, une partie de la biomasse subit un traitement chimique. Pour cela, nous avons utilisé différents agents de traitement NaOH, HCl et CH_3COOH à 0,1N. Une quantité de 100g de biomasse est mise en contact avec la solution (acide/basique) 0,1N sous une agitation de 250 tr/min pendant 30 min. Ensuite, on sépare la biomasse par filtration sur un papier filtre. Après séchage, elle subit comme la biomasse brute un broyage mécanique et un tamisage. On obtient ainsi différents fractions de biomasse :

- Biomasse brute (B-Brute)
- Biomasse traitée par CH_3COOH (B- CH_3COOH)
- Biomasse traitée par NaOH (B- NaOH)
- Biomasse traitée par HCl (B- HCl)

Les différentes fractions de la biomasse sont stockées à température ambiante avant son utilisation pour la caractérisation et les essais de biosorption.

III-3-2 Caractérisation de la biomasse

III-3-2-1 Titrage potentiométrique acide-base

Dans des erlenmeyers de 250ml on met 1,25g de biomasse dans 125 ml d'eau distillée. On ajoute des quantités précises de HCl 0,1N ou de NaOH 0,01N; on laisse le mélange sous agitation à 150 tr/min pendant 12 heures, temps nécessaire pour atteindre la stabilisation du pH. Le pH est mesuré en utilisant un pH-mètre HI 221 (Hanna Instruments, Tanneries, France) équipé d'une électrode HI1131P (Hanna). Les expériences sont réalisées à température ambiante et avec une force ionique constante (0.05M de NaCl). Chaque erlenmeyer est fermé par un para film pour éviter une éventuelle contamination par des agents extérieurs. Le titrage potentiométrique est déterminé en traçant le pH du milieu surnageant en fonction du volume de HCl (+) et du volume de NaOH (-) ajouté.

La charge globale par unité de surface de la biomasse est déterminée en considérant la neutralité électrique du liquide-suspension de la biomasse:

- pH acide (HCl ajouté):

$$Q_x^+ = \frac{F(V_o + V_a)}{mS_p} \left(\frac{N_a V_a}{V_o + V_a} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \right) \quad (\text{III-1})$$

ou Q_x^+ est la charge positive globale par unité de surface de la biomasse, V_o est le volume initial du liquide, N_a et V_a sont respectivement la normalité et le volume de l'acide ajouté, m et S_p sont respectivement la masse et la surface spécifique de la biomasse, $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ respectivement les concentrations molaires des ions protoniques et des ions hydroxydes dans la solution, et F la constante de Faraday.

- pH basique (NaOH ajouté):

$$Q_x^- = \frac{F(V_o + V_b)}{mS_p} \left(\frac{N_b V_b}{V_o + V_b} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \right) \quad (\text{III-2})$$

Où Q_x^- est la charge négative globale par unité de surface de la biomasse, et N_b et V_b sont la normalité et le volume de la base respectivement.

III-3-2-2 Potentiel Zeta

Le potentiel zeta des particules de la biomasse est mesuré à l'aide du Nano-ZS Zetasizer de Malvern (Malvern, UK).

III-3-2-3 Analyse Spectrale par IR

Des disques translucides d'échantillon ont été préparés en encapsulant 1mg des particules finement broyées de biomasse dans 300mg de KBr. Les spectres IR de la biomasse sont obtenus à l'aide d'un spectromètre FTIR 1650 de marque Perkin Elmer, Spectrum one.

III-3-2-4 Humidité, densité apparente et surface spécifique

Le taux d'humidité du biosorbant est calculée à partir de l'équation (III-3) et ce en introduisant une quantité m_0 (g) de biomasse dans un four à 105°C pendant 24 heures :

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (\text{III-3})$$

Où m_1 est la masse de la biomasse sèche (g).

La densité apparente est déterminée par pycnomètre. La densité apparente ρ_{app} est calculée suivant l'équation (III-4):

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (\text{III-4})$$

Où: m est la masse de la biomasse (g).

V est le volume de la biomasse (ml)

La surface effective du biosorbant a été approximativement prise comme étant la surface externe des particules de biomasse. Supposant que les particules de biomasse sont sphériques, leur surface externe par unité de volume de solution d'essai est :

$$S = \frac{6m}{d_p \rho_{app} V_{sol}} \quad (\text{III-5})$$

Où m est la masse du sorbant en suspension dans la solution d'essai, d_p le diamètre moyen des particules de sorbant, et le V_{sol} le volume de la solution.

La surface spécifique de la biomasse S_p , qui représente la surface totale par unité de masse du produit est calculée par l'expression suivante:

$$S_p = \frac{6}{d_p \rho_{app}} \quad (\text{III-6})$$

III-4 Résultats et discussion

III-4-1 Titrage potentiométrique et charge globale de la biomasse

La caractérisation de la biomasse par titrage potentiométrique permet de mettre en évidence la présence de certains groupements dominants existants sur la surface de la biomasse. Ces groupements peuvent jouer un rôle important dans les processus de biosorption.

Cette méthode a été utilisée dans plusieurs travaux et sur différents types de biomasses et ont pu déterminer qualitativement et quantitativement les groupements fonctionnels présents sur la surface [21-24]. A. Esposito et coll. [25] ont montré que suite à la détermination des points d'inflexion de la courbe de titrage de la biomasse *Sphaerotilus natans* Gram négatif que les pH des points équivalents sont autour de 05 et de 8,6 et qui correspondent

respectivement aux pKa des groupements carboxyliques et phosphoriques avec un nombre total de groupement équivaut à 5meq par gramme de biomasse. K.Vijayaraghavan et coll [26] ont trouvé deux valeurs de pKa de 4,3 et de 8,8 sur la biomasse algale *S. wightii*. Ces pKa ont été attribués aux groupements carboxyliques et aux groupements amines (ou thiols saturés). Par ailleurs, ils ont montré que ces groupements sont impliqués dans la biosorption du nickel, par échange ionique pour des pH supérieurs au pKa et par complexation pour des pH inférieur au pKa.

A.D. Andrade et coll [27] ont montré que les pKa sont identiques pour la biomasse vivante et morte de *C.Elegans*. Des valeurs entre 6,6 et 7,3 attribuées aux groupements carboxyliques et entre 8,2 et 10,5 pour les groupements phénols et amines ont été trouvées.

K. Chojnacka et coll [28] ont montré que sur la biomasse algale *Spirulina sp* différents groupements peuvent se manifester suivant le pH du milieu. Ils ont mis en évidence la présence des groupements carboxyliques dont le pKa se situe entre 2.06-3.09, celui des groupements phosphates entre 6.78-7.81 et des groupements hydroxyles ou amines entre 10.77-11.70.

De même, Sung Wook Won et coll [29] ont déterminé les pKa de la biomasse marine *Corynebacterium glutamicum* ; Ils ont montré l'existence des groupements carboxyliques (pKa entre 3,5 et 5,0), des groupements phosphate (pKa 6,9) et les groupements amines (pKa entre 08 et 10).

Le tableau III-2 nous donne les groupements fonctionnels présents sur les différents types de biomasses ainsi que les pKa correspondants.

La courbe de titrage de nos biomasses brute et traitée (figure III-4) montre l'existence de plusieurs points d'inflexions qui correspondent au volume d'équivalence et aux valeurs de pKa des groupements fonctionnels prédominants sur la surface du biosorbant étudié.

Tableau III-2. Les groupements fonctionnels des différents types de biomasse déterminés à l'aide du titrage potentiométrique.

Biomass type	pK _a	Groups	Ref.
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	3.5-5.0	carboxylic	29
Gram-positive soil bacterium	6.9	phosphate	
	8-10	amine	
<i>Sphaerotilus natans</i>	5	carboxylic	25
Gram-negative wastewater bacterium	8.6	phosphate	
<i>Spirulina sp.</i>	2.1-3.1	carboxylic	28
blue-green freshwater microalga	6.8-7.8	phosphate	
(cyanobacterium)	10.8-11.7	hydroxyl, amine	
<i>Chaetophora elegans</i>	6.6-7.3	carboxylic	27
green freshwater alga	8.2-10.5	amine, phenol	
<i>Sargassum wightii</i>	4.3	carboxylic	26
marine brown alga	8.8	amine	

Ces points d'inflexion sont déterminés quand la première dérivée de la fonction pH atteint la valeur maximale et la valeur minimale respectivement pour les points d'équivalence et de demi-équivalence (pKa) [30].

Une évaluation précise de ces points d'inflexion est difficile mais elle est légèrement facilitée en recherchant les valeurs nulles de la deuxième dérivée du pH en fonction du volume titrant, qui correspondent aux valeurs maximum et minimum de la première dérivée (fig. III-5). La détermination de ces points est réalisée grâce à l'utilisation du logiciel SigmaPlot 10.0.

Selon cette détermination graphique, trois principaux points d'inflexion ont pu être distingués sur les courbes de titrage, correspondant à l'ionisation des principaux groupements fonctionnels participant à la fixation des ions.

Le premier point a été localisé entre le pH = 4.8 et le pH = 5.4 et qui correspond aux groupements carboxyliques dont les valeurs de pKa s'étendent entre 2 et 5 selon qu'il s'agit d'un caractère aliphatique ou aromatique de la fonction carboxylique [23].

Le deuxième point d'inflexion, entre pH = 8.6 et pH = 9.4, est celui des groupements phosphate.

Enfin, à pH 9.1-10.6, des valeurs de pKa entre 9,1 et 10,6 et qui représentent les groupements amines des protéines et des polypeptides et les groupements d'acides phénoliques [31].

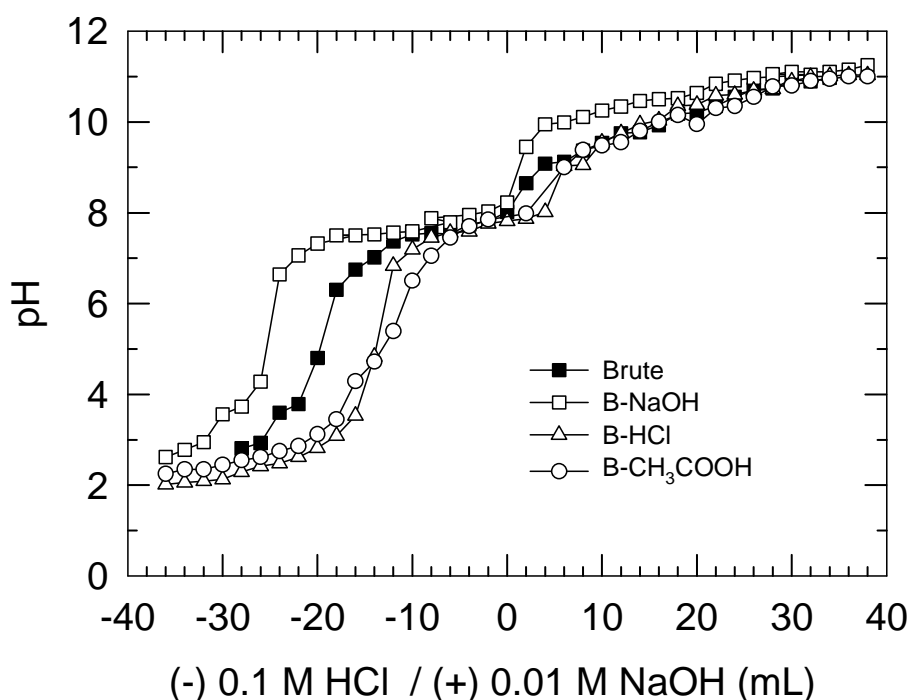


Figure III-4 Titrage potentiométrique acide-base de la biomasse *Pleurotus mutilus* brute et prétraitée avec une granulométrie des particules de 50-80µm

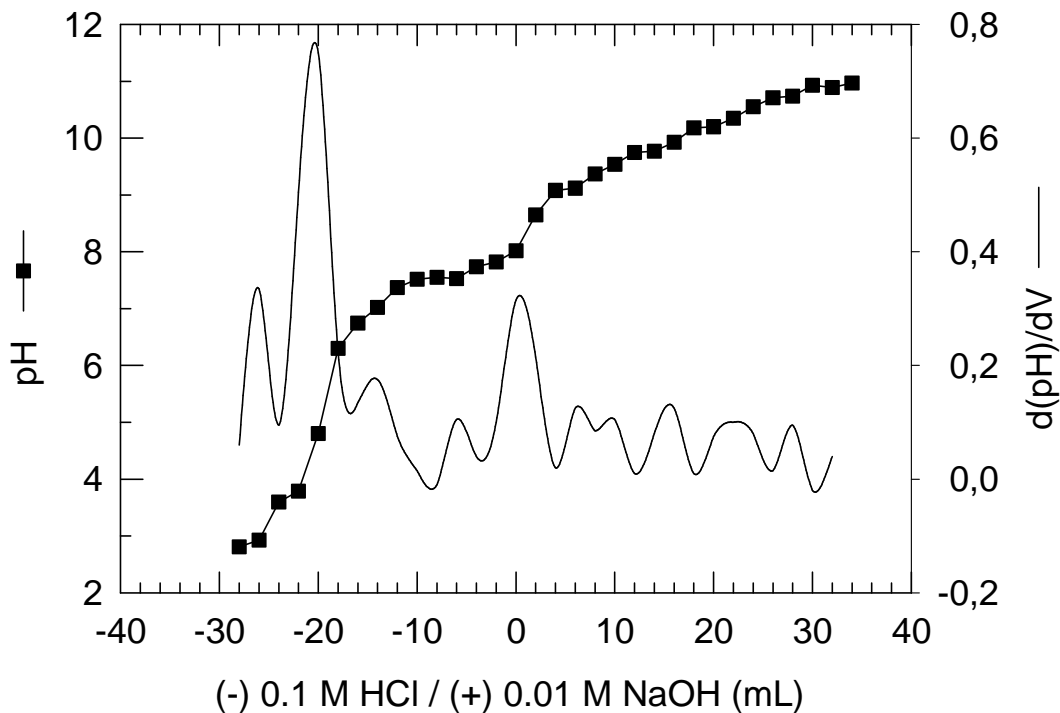


Figure III-5 Détermination des fonctions acides de la biomasse et utilisant la seconde dérivée de la courbe pH en fonction du volume titrant. Exemple de la biomasse brute

La figure III-6 montre la dépendance entre le pH et la charge globale de la biomasse calculée en utilisant les équations (III-1) et (III-2). Nous constatons que la charge globale portée par la biomasse diminue en fonction du pH, ainsi :

- Pour des pH acides, les fonctions existant sur la surface de la biomasse sont protonées ce qui entraîne une charge globale positive. Cette charge est due essentiellement à la capture des ions H^+ par des groupements amines présents sur la biomasse.
- Pour les pH basiques les ions OH^- sont prédominants sur la surface ce qui entraîne une apparition d'une charge globale négative par suite de la neutralisation des ions hydroniums des groupements acides. Cette charge est conférée à la présence essentiellement des groupements carboxyliques.
- On observe aussi l'existence d'un point isoélectrique autour de pH huit (08) et qui correspond à une charge globale nulle.

Nous constatons, par ailleurs, que la charge absolue globale à pH3 est trois fois plus élevée qu'à celle à pH11 pour la biomasse brute ce qui peut confirmer que la quantité des groupements amines présente sur la surface de la biomasse est élevée par rapport aux groupements carboxyliques. A noter qu'à pH3 les groupements amines issus des protéines sont chargés positivement, les groupements carboxyliques sont neutres ou partiellement chargé

négativement, par contre à pH11 les groupements carboxyliques et les groupements phosphates sont chargés négativement.

Le potentiel Zeta de la particule de la biomasse diminue en fonction du pH dans un intervalle de pH de 3-8 (figure III-7). Le potentiel Zeta est le potentiel électrique sur la surface de la particule. C'est une caractéristique de la charge de la particule ainsi que de la nature des groupements présents sur la surface de la biomasse. Cette diminution du potentiel Zeta en fonction de pH a été observée dans plusieurs types de biosorbants, nous citons en l'occurrence les bactéries [32], cyanobactéries [33], levures [34], champignons [35], lichens [36], matières végétales aquatiques [37] et terrestres [38]. La diminution du potentiel zéta de la biomasse traitée par NaOH est la plus importante en fonction du pH, ce qui montre que le traitement chimique par NaOH entraîne une ionisation plus importante particulièrement ceux des groupements carboxyliques.

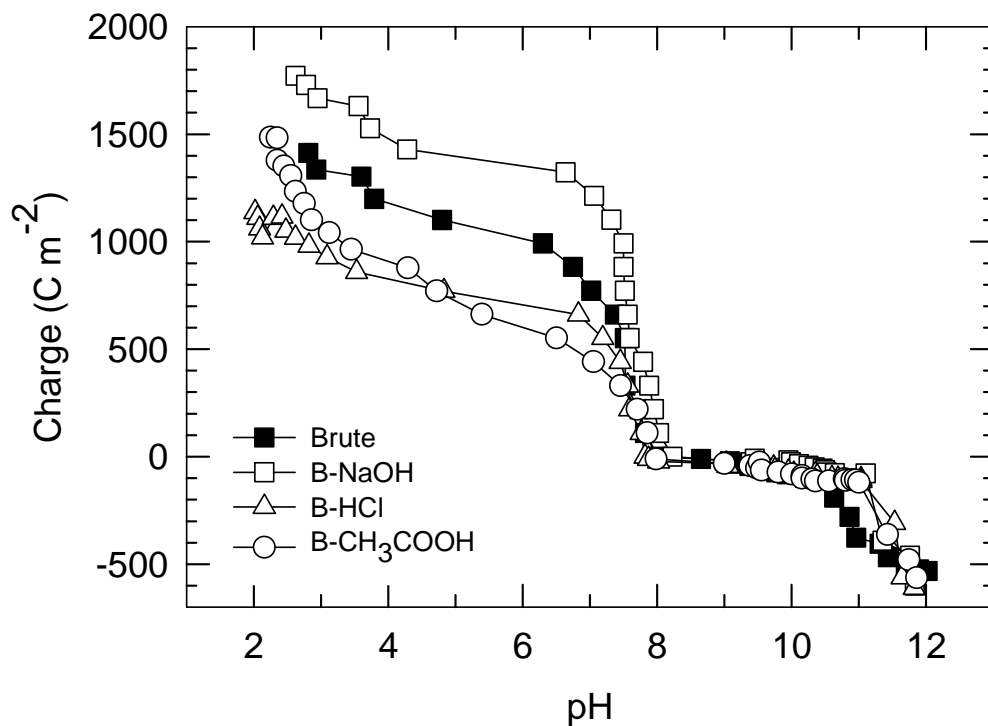


Figure III-6. Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH initial du milieu
(Diamètre des particules entre 50-80 μ m)

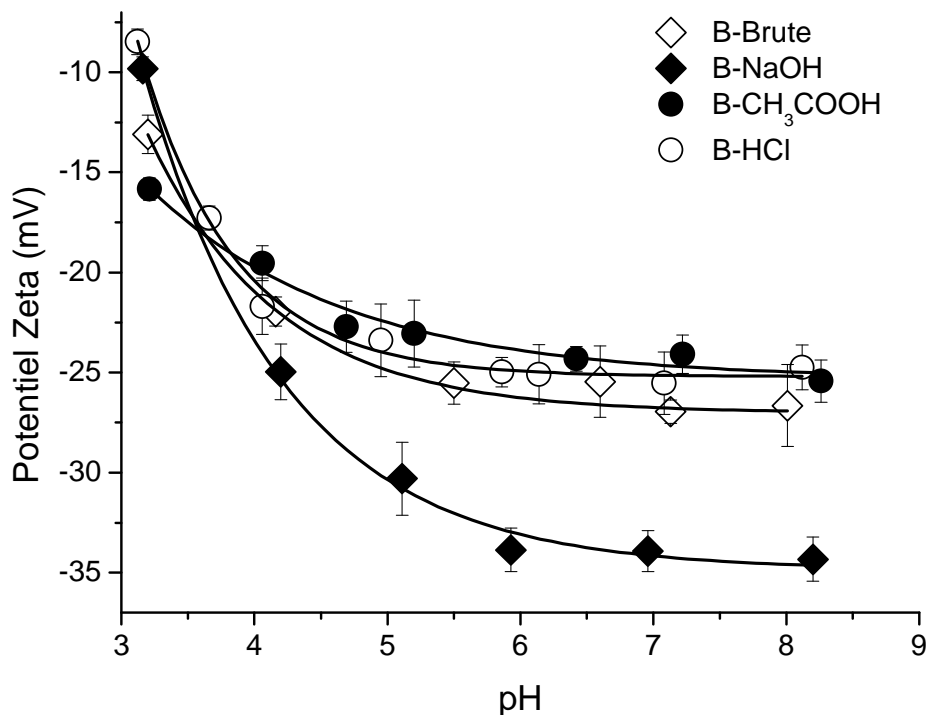


Figure III-7. Evolution du potentiel Zeta de la biomasse brute et traitée en fonction du pH initial du milieu

(Particules de diamètre 50-80 μ m \diamond B-Brute \blacklozenge B-NaOH \bullet B-CH₃COOH \circ B-HCl)

III-4-2 Spectroscopie Infra-rouge

La présence des différents groupements sur la biomasse brute peut être confirmée par l'analyse IR (figure III-8). L'étude des spectres de la biomasse *Pleurotus mutilus* montre l'apparition des bandes caractéristiques en l'occurrence ceux des groupements amines (acides aminés, protéines, glycoprotéines, etc.), des groupements carboxyliques (acides gras, lipopolysaccharides, etc.), sulfonates et des phosphates (tableau III-3).

Les bandes d'absorption caractéristiques des groupements hydroxyles et amines sont identifiées à 3434, 2918 et 2851 cm^{-1} correspondant aux vibrations valence de OH, NH et de CH₂, le groupement C=O provenant soit de la protonation des groupements carboxyliques ou à des groupements esters est caractérisé par le nombre d'onde 1742 cm^{-1} . Les bandes qui apparaissent dans la région 1630-1650 cm^{-1} sont attribuées à >C=N, >C=C et C=O. 1419-1412 cm^{-1} correspond aux déformations du O-H et C-H, du groupement phénolique et des carboxylates, la bande 1230 cm^{-1} est la vibration de l'acide carboxylique, 1082 cm^{-1} est la vibration de C-O-C et O-H des polysaccharides. Les bandes < 800 cm^{-1} , peuvent être attribuées aux groupements fonctionnels de phosphates et de soufre. Ces groupements fonctionnels ont été observés pour les différentes fractions de biomasse avec néanmoins des différences en ce qui concerne l'absorbance ou la transmittance relative aux groupements présents sur la surface de la biomasse.

Bien qu'on ait observé de légers changements sur certaines fréquences d'absorption, Il est difficile de proposer une interprétation précise de ces modifications mineures qui probablement sont dues aux groupements carboxyliques (tableau III-3) dont les niveaux de protonation/estérification peuvent être modifiés par le traitement chimique. Ces résultats prouvent que la biomasse brute et la biomasse traitée contiennent une série de groupements fonctionnels qui peuvent se manifester séparément ou simultanément pendant le processus de biosorption et ce suivant la nature de l'adsorbant et les conditions opératoires.

III-4-3 Caractère amphotère de la biomasse

L'étude que nous avons menée a montré que la biomasse dispose de plusieurs groupements fonctionnels, ces groupements se manifestent différemment suivant qu'il s'agit d'un milieu acide ou d'un milieu basique. L'étude du comportement de la biomasse brute est réalisée en suivant l'évolution du pH d'équilibre (final) et du nombre d'équivalent échangé par unité de masse de la biomasse en fonction du pH initial (figure III-9).

Nous constatons que pour des pH inférieurs à 8 la biomasse se comporte comme une base, c'est-à-dire qu'elle a tendance à capter des ions H^+ ou à céder des ions OH^- , par contre pour des pH supérieurs à 8, elle se comporte comme un acide, c'est-à-dire qu'elle a tendance à céder des ions H^+ ou à capter des ions OH^- . Cette caractéristique est très importante à prendre en considération suivant qu'il s'agit d'un adsorbât cationique ou un anionique. L'adsorption de la biomasse est liée étroitement au pH du milieu ou une compétition entre les ions H^+ , les ions OH^- et l'adsorbât détermine en fin de compte sa capacité de rétention et la nature du régénérant à utiliser pour désorber et recycler la biomasse.

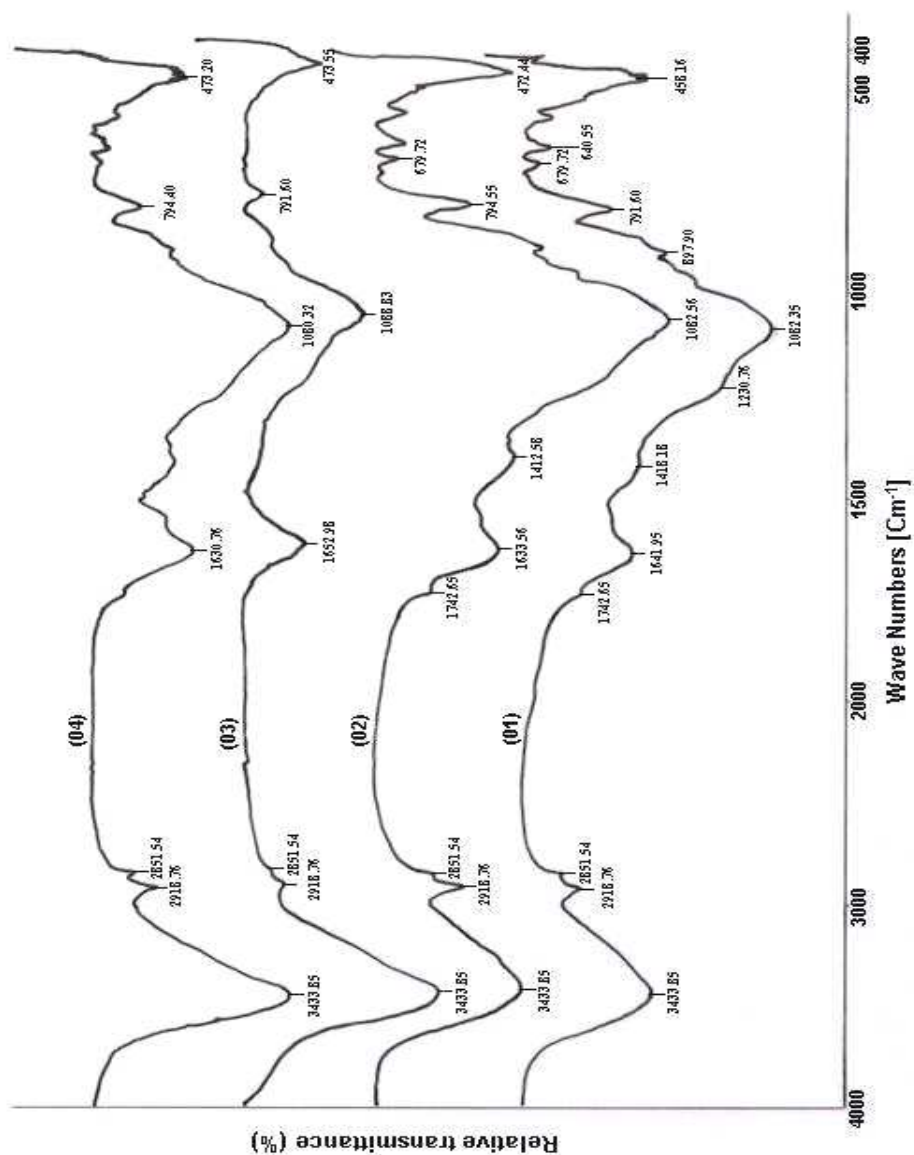


Figure III-8. Les spectres infrarouge de la biomasse brute et de la biomasse prétraitée (Diamètre des particules 50-80 μm . Biomasse (1)brute, (2)traitée par NaOH, (3)traitée par HCl, (4)traitée par CH_3COOH)

Tableau III-3 Les bandes d'adsorption Infrarouge et les groupements correspondants possibles.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Band intensity ^a	Assignment	
		Functional groups	Bonds
3434	S (broad)	Amide, amine	N—H valence
		Alcohol	O—H valence
2919	S (narrow)	Carboxylic acid	O—H valence
		Alkane	C—H valence
1743	W	Carboxylic acid , ester	C=O valence
1642	A	Amide	C=O valence
		Amine	N—H déformation
		Alkene	C=C valence
1418	A	Sulphate	S=O valence
		Alkane	C—H bending
		Phenol	O—H bending
		Carboxylic acid	C=O bending
1231	W	Carboxylic acid, ester, anhydride	C—O stretching
1082	S (broad)	Ether, alcohol, ester	C—O stretching
898	A	Alkene	C—H bending
<800	A	Phosphate, sulfonate, sulfide	

^aS, strong; A, average; W, weak.

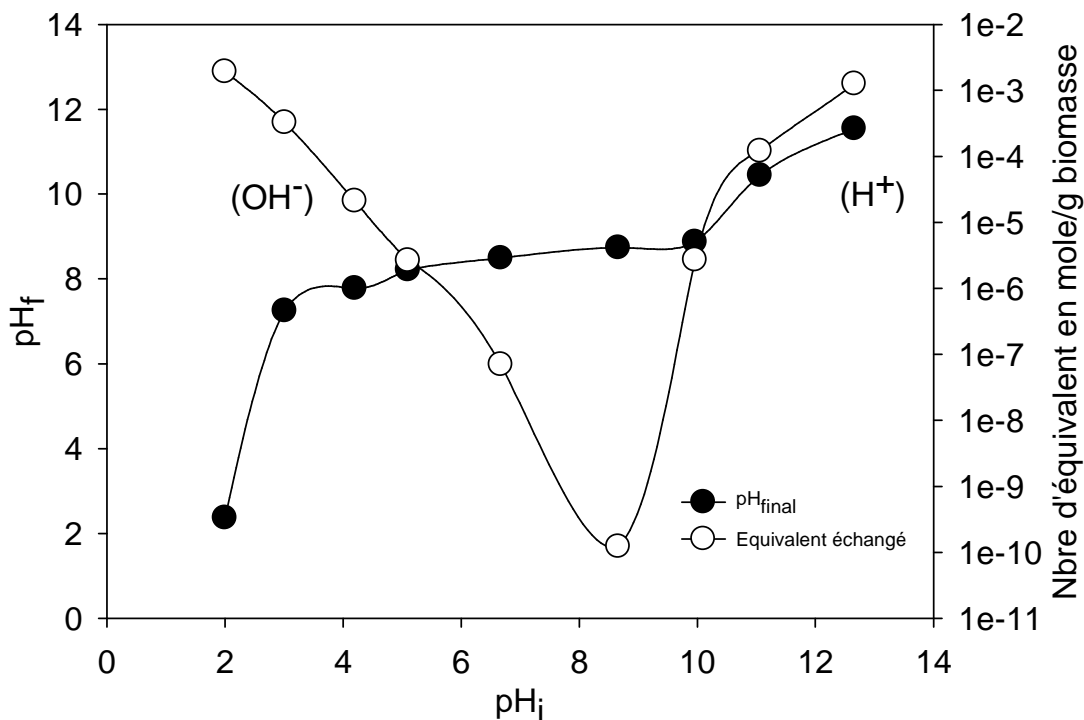


Figure III-9. Comportement de la biomasse brute en fonction du pH initial du milieu
(Particules de diamètre 50-80 μm)

III-5 Conclusion

A partir des résultats de l'étude de la caractérisation de la biomasse *Pleurotus mutilus* nous pouvons faire les remarques suivantes:

- La biomasse dispose d'un point isoélectrique autour de pH 8. Pour des pH inférieurs au point isoélectrique la charge globale portée par la biomasse est positive, pour des pH supérieurs à 8 la charge globale est négative,
- Nous constatons aussi que la charge sur la surface de la biomasse est négative dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 8,
- Le prétraitement chimique de la biomasse par NaOH a pour effet d'augmenter la charge négative sur la surface de la biomasse à l'inverse du traitement par HCl et CH_3COOH .
- La biomasse dispose d'un caractère amphotère,
- L'analyse spectroscopique infrarouge a permis l'identification des groupements fonctionnels constituant la biomasse et qui sont en parfaite conformité avec la composition chimique donnée par la littérature. Les principaux groupements sont les groupements hydroxyles, méthyles, carboxyles, amines et les groupements phosphates.

Chapitre IV

**Biosorption du complexe anionique hexacyanoferrate (III)
sur une biomasse morte basidiomycète *Pleurotus mutilus* :
Essais en batch**

Chapitre IV Biosorption du complexe anionique hexacyanoferrate (III) sur une biomasse morte basidiomycète *Pleurotus mutilus* : Essais en batch

IV-1 Introduction

Suite à la caractérisation de notre biosorbant, celui-ci peut jouer un rôle prépondérant dans l'élimination des polluants minéraux. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à cet aspect, en étudiant la biosorption de l'ion complexe fer(III)-CN et de l'ion cyanure sur une biomasse brute et une biomasse prétraitée, selon le protocole expérimental indiqué au paragraphe III-2-3-1. Dans un système fonctionnant en batch. L'effet des paramètres physico-chimiques régissant la biosorption, la cinétique et l'équilibre de biosorption a été étudié et développé. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

IV-2 Test de biosorption

Les essais de biosorption ont été réalisés dans un système fonctionnant en batch à la température ambiante et sous agitation magnétique. Une quantité connue de solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, préparée avec $(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$, pureté 99%, marque Merck), a été ajoutée à la biomasse suspendue dans 500ml d'eau distillée, la mise en contact est assurée jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption ait été atteint. Les solutions de cyanure sont préparées avec du KCN (pureté 99%, marque Merck).

Le pH initial du milieu d'essai a été ajusté sur des valeurs définies avec HCl (0.1M) et NaOH (0.1M) avant l'addition de la solution d'ion en métal complexe et/ou en ion cyanure.

Des concentrations résiduelles des ions de Fe(III)-CN dans l'eau sont mesurées en utilisant la méthode iodométrique [A-19]. Les échantillons, avant analyse, sont préalablement filtrés sur papier filtre de porosité 8- μm . La méthode ionométrique (électrode spécifique de type SCN WTW R502) est utilisée pour la détermination de la concentration en ions cyanures. Le manganèse est déterminé par Absorption atomique (Perkin Elmer).

Les concentrations du fer(III)-cyanure et du manganèse dans la phase solide à l'instant t (q_t) sont calculées comme suit :

$$q_t = (C_o - C_t)/X_b \quad (\text{IV-1})$$

Où C_o et C_t sont les concentrations de l'ion complexe/ion manganèse à l'instant 0 et à l'instant t , respectivement, et X_b est la concentration de la biomasse en suspension ($X_b = m/V_{\text{sol}}$).

La détermination de l'isotherme d'adsorption pour les différentes concentrations utilisées de l'ion complexe est réalisée après 48heures, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La concentration de l'ion complexe dans la phase solide (q_e) est calculée comme suit :

$$q_e = (C_o - C_e)/X_b \quad (\text{IV-2})$$

IV-3 Théorie

IV-3-1 Cinétique d'adsorption

Deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles de connaissance des phénomènes qui prédominent les processus d'adsorption des systèmes soluté-sorbant en l'occurrence les composés d'ions métalliques et des biosorbants naturels : Les équations de pseudo premier ordre et de second pseudo ordre proposées initialement par Lagergren [40] et Ho [41] respectivement.

IV-3-1-1 Modèle cinétique pseudo premier ordre (équation de Lagergren's)

La cinétique de pseudo premier ordre est représentée par l'équation (IV-3):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (IV-3)$$

q_t : Capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) au temps t .

k_1 : Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1}).

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

Après l'intégration de l'équation (IV-3) entre $t=0$ et $t=t$; on obtient les équations (IV-4) :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (IV-4)$$

Si le modèle cinétique est du premier ordre, l'équation (IV-4) nous donne une droite linéaire dont la pente représente la valeur de k_1 .

IV-3-1-2 Modèle cinétique de pseudo second ordre (équation Ho's)

La cinétique de pseudo second ordre est représentée par l'équation (IV-5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (IV-5)$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre.

Après l'intégration de l'équation (IV-5) entre $t=0$ et $t=t$, on obtient:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = k_2 t + \frac{1}{q_e} \quad (IV-6)$$

Si le modèle cinétique est du second ordre, l'équation (IV-6) nous donne une droite linéaire dont la pente représente la valeur de k_2 .

IV-3-2 Modèles de diffusion

Les étapes (2) (diffusion externe) et (3) (diffusion intraparticulaire) (voir § II-6-1) sont susceptibles de contrôler la cinétique de sorption et diverses équations cinétiques ont été proposées pour modéliser ces étapes.

Les modèles qui font l'objet de notre étude sont ceux de Spahn et Schlunder [42] d'une part et de Morris et Weber [43], et Urano et Tachikawa [44] d'autre part et ont été choisis pour décrire respectivement la diffusion externe (étape(2)) et la diffusion intraparticulaire (étape (3)).

IV-3-2-1 Diffusion externe

Modèle de Spahn et Schlunder

$$dC / dt = -k_L S (C - C_s) \quad (IV-7)$$

Où C_s est la concentration de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (solide). Le coefficient k_L est déterminé quand la concentration à la surface du solide est négligeable et qui correspond au premier instant du processus de biosorption ($t=0$). Dans ces conditions la concentration C est égale à C_o . Ainsi l'équation (IV-7) peut être simplifiée à :

$$\left[\frac{d(C/C_o)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -k_L S \quad (IV-8)$$

L'intégration de l'équation (IV-8) donne :

$$\ln(C/C_o) = -k_L S t \quad (IV-9)$$

la valeur de k_L peut être obtenue par la pente de la droite $\ln(C/C_o)$ en fonction du temps pour des faibles valeurs de t .

IV-3-2-2 Diffusion Intraparticulaire

Modèle de Morris et Weber et de McKay et Poots :

Ce modèle décrit la diffusion par :

$$C_o - C_t = k_i t^{1/2} \quad (IV-10)$$

Où k_i est le coefficient de diffusion intraparticulaire.

Modèle d'Urano et de Tachikawa :

La cinétique de sorption est modélisée par l'équation suivante :

$$f(q_t/q_e) = \ln(1 - (q_t/q_e)^2) = \frac{-4\pi D_i}{d_p^2} t \quad (IV-11)$$

Où q_t et q_e sont les concentrations du soluté dans le solide (biomasse) respectivement à t et à l'équilibre, d_p est le diamètre de la particule et D_i est le coefficient de diffusion dans le solide.

La valeur de D_i peut être déterminée par la pente de la droite $\ln[1 - (q_t/q_e)^2]$ en fonction du temps.

IV-3-3 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent les interactions soluté-sorbant.

IV-3-3-1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir correspond à l'équation (IV-12) [45]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (IV-12)$$

Où C_e et q_e sont la concentration du soluté dans la phase liquide (solution) et dans la phase solide (sorbant) à l'équilibre, q_m est la quantité maximum de l'ion adsorbée par poids spécifique de biomasse sèche et b est une constante de stabilité de Langmuir.

La forme linéaire de l'équation (IV-12) est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (IV-13)$$

Les valeurs de q_m et b peuvent être obtenues par la détermination de la pente C_e/q_e en fonction de C_e .

IV-3-3-2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique utilisé dans le cas d'une adsorption sur une surface hétérogène. Le modèle de Freundlich correspond à l'équation (IV-14) [46]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (IV-14)$$

La forme logarithmique de l'équation (IV-14) est :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (IV-15)$$

Où C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbant et K_F et n sont des constantes de Freundlich. K_F est une constante qui indique la capacité d'adsorption du sorbant et $1/n$ reflète l'intensité d'adsorption.

Les constantes de Freundlich sont déterminées en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

IV-4 Etude de biosorption

IV-4-1 Biosorption d'une eau contenant à la fois de l'ion cyanure et du complexe fer(III)-cyanure

La figure IV-1 montre l'évolution de la concentration du complexe ferIII-CN et de l'ion cyanure au cours du temps pour des particules de biomasse de diamètre 50-80µm. On remarque qu'en passant d'une concentration de biomasse de 0,3 à 3g.L⁻¹, l'abattement du complexe ferIII-CN passe de 28 à 76%, pour la biomasse brute. Pour ce qui est de l'ion cyanure, on note une faible variation de sa concentration et ce quelque soit la granulométrie et le mode de traitement chimique imposé à la biomasse. Ces observations ont été notées pour des valeurs initiales de pH de 10.4 et 11.5. Probablement, la répulsion électrostatique entre la surface de la biomasse, chargée négativement dans cet intervalle de pH, et l'anion cyanure est peut être une des raisons qui ont fait que ce dernier ne s'adsorbe pas sur la biomasse.

Ces observations nous conduisent à étudier le comportement de la biomasse vis-à-vis du complexe cyanuré sous différentes conditions opératoires et de déterminer le mécanisme d'échange adsorbât-adsorbant.

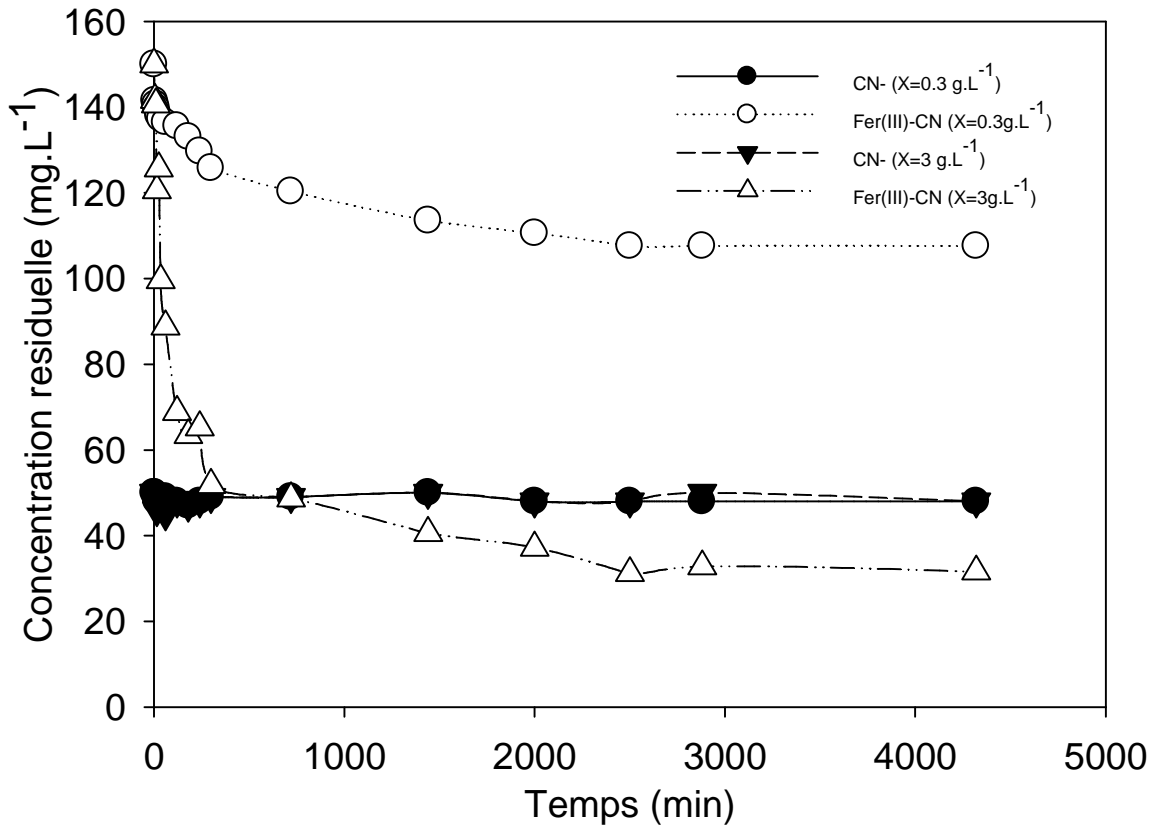


Figure IV-1 Evolution de la concentration résiduelle de l'ion cyanure et du complexe fer-cyanure pour la biomasse brute à $X=0,3$ et 3g.L^{-1}

(Diamètre des particules $50-80\mu\text{m}$, 250rpm , concentration initiale du complexe 150mg.L^{-1} , concentration initiale de l'ion cyanure 50mg.L^{-1} $\text{pH}12,5$)

IV-4-2 Biosorption du ferIII-CN sur la biomasse

IV-4-2-1 Détermination des conditions opératoires optimales de biosorption

Pour optimiser l'efficacité de biosorption de la biomasse *Pleurotus mutilus*, des expériences de biosorption ont été réalisées la première fois dans des conditions variables de fonctionnement concernant l'adsorbant (pré-traitement chimique de la biomasse, concentration et granulométrie), l'adsorbant (concentration de l'hexacyanoferrate) et le milieu d'essai (pH initial, vitesse d'agitation).

1- Effet du pH initial et du prétraitement de la biomasse

La figure IV-2A montre la cinétique de biosorption des ions hexacyanoferrates par la biomasse brute de *P.mutilus* dans un pH acide et un pH basique. Aux deux pH, la prise de l'ion complexe par la biomasse fongique est lente en comparaison avec les données rapportées sur l'adsorption de l'ion manganèse libre (figure IV-2B). Un temps minimum de contact d'environ 24 h est nécessaire pour réaliser l'équilibre de sorption de l'ion complexe. Par contre pour l'ion Mn^{2+} , quelque minute de contact suffisent pour atteindre l'équilibre de sorption.

En contradiction avec le profil pH-charge de la biomasse, la capacité de biosorption du complexe est largement inférieure au pH acide qu'à un pH élevé. L'efficacité de biosorption de toutes les fractions de biomasse, brute ou traitée, sont faibles aux pH acide ou neutre et augmentent rapidement aux pH supérieurs à 11 (figure IV-3). Un effet très semblable du pH initial sur l'efficacité du biosorbant à l'équilibre a été rapporté par Aksu et coll. en utilisant la biomasse *Rhizopus arrhizus* pour la biosorption des ions de fer(III)-cyanure [47]. Aucune explication d'une façon convaincante de ce comportement n'a été donnée par ces auteurs. Divers mécanismes sont proposés pour essayer d'expliquer l'adsorption d'un complexe négatif sur une surface chargée négativement, en particulier en ce qui concerne l'adsorption de l'or-cyanure et de l'argent-cyanure sur le charbon actif dans des gammes de pH faiblement acides et alcalins. Puisque l'adsorption électrostatique des ions complexes est exclue, l'adsorption peut procéder par des interactions chimisorptives, probablement aux centres actifs non chargés [48]. L'adsorption impliquant les paires d'ion, dont la formation mène à la neutralisation des charges des espèces adsorbantes, et l'adsorption des ions non appariés impliquant des interactions fortes adsorbât-adsorbant qui dépassent la répulsion électrostatique, sont les deux théories le plus largement admises ([49] et références citées par 49).

En ce qui concerne l'adsorption de l'ion manganèse, nous constatons que la capacité d'adsorption est liée au pH du milieu. Plus le pH augmente plus il y'a des groupements négatifs qui apparaissent sur la surface de la biomasse et plus l'adsorption est meilleure dans la limite de saturation du métal. Les mêmes observations ont été notées dans plusieurs travaux pour différents systèmes adsorbât-adsorbant [51-56]. Ainsi, la biosorption d'un complexe métallique est différente de celle de l'ion métallique libre.

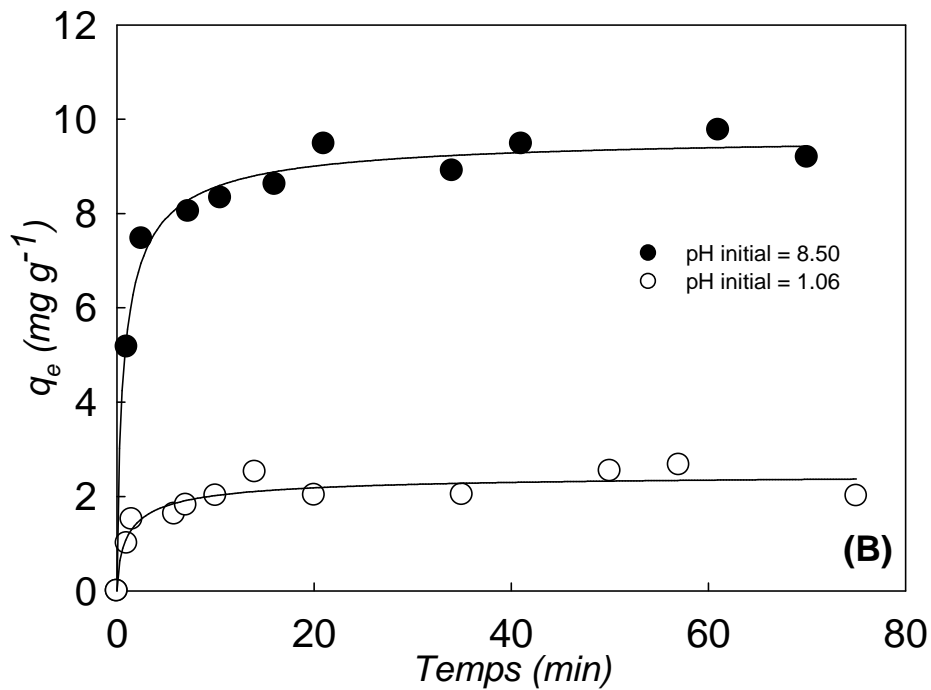
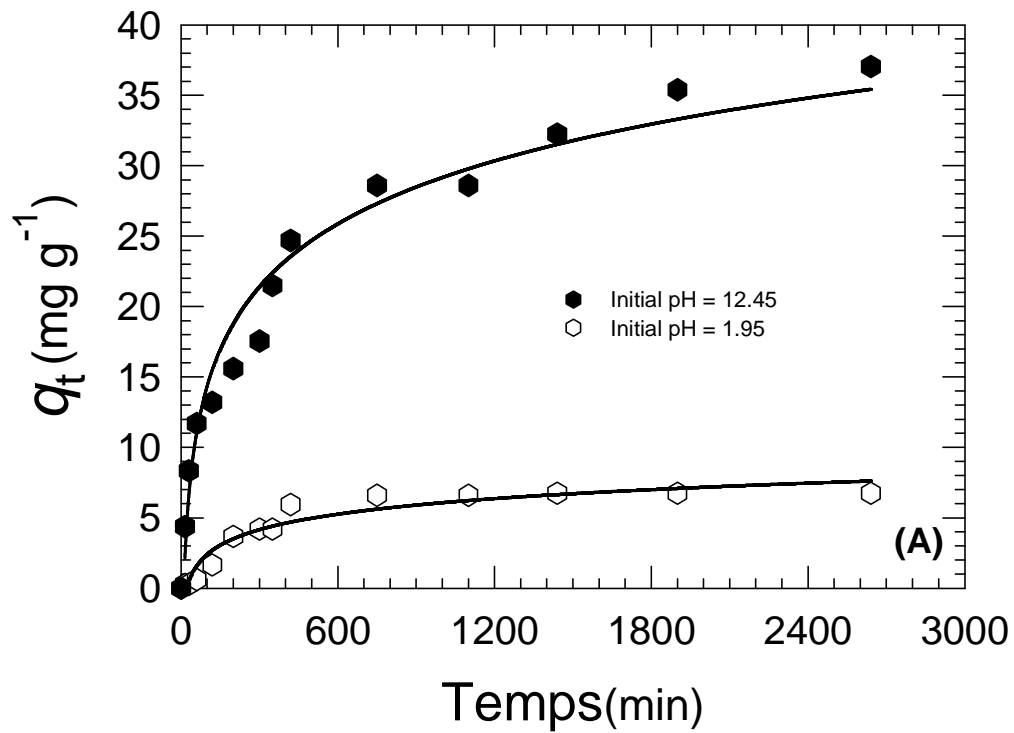


Figure IV-2. Cinétique de biosorption de l'anion hexacyanoferrate (A) et de l'ion Mn²⁺ (B) par la biomasse *Pleurotus mutilus* dans un milieu acide et un milieu basique (Diamètre des particules 50-80 μ m)

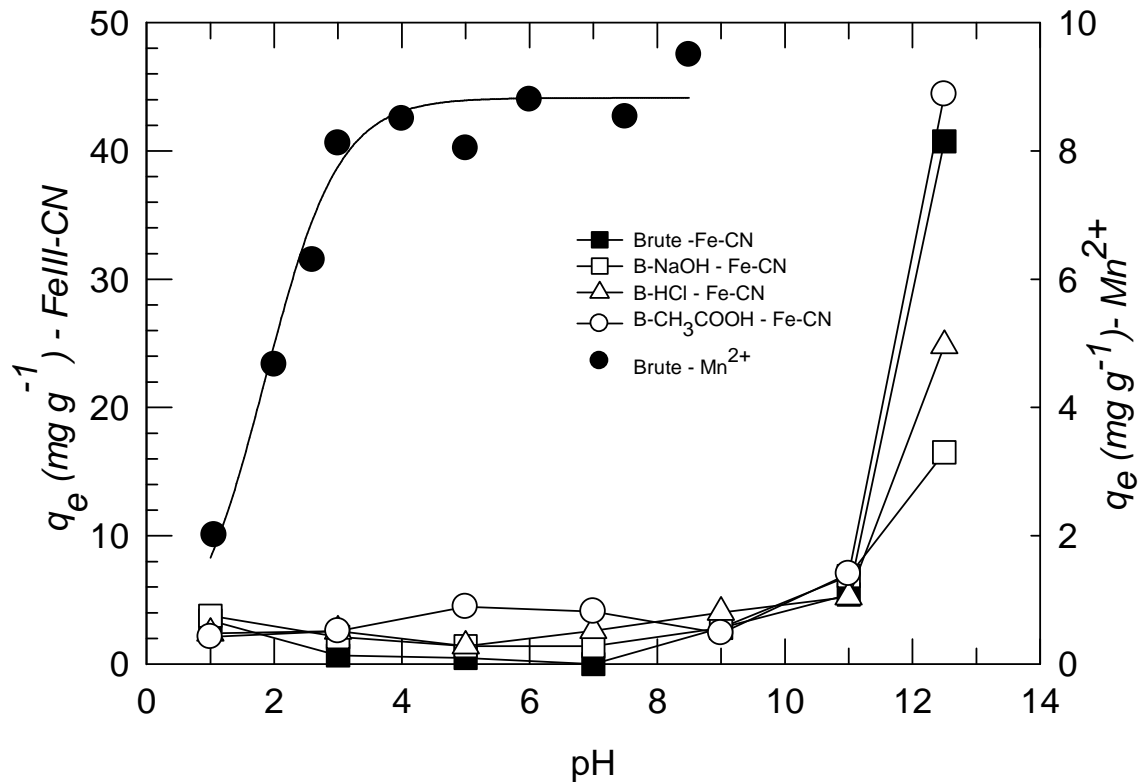


Figure IV-3. Capacité d'adsorption de *P. mutilus* en fonction du pH initial
(Diamètre des particules 50-80 μ m, Concentration de biomasse = 3.0gL⁻¹)

Les résultats obtenus montrent que l'élimination du complexe cyanuré est efficace en milieu basique. Dans ces conditions, les ions métalliques tel que le fer ferrique ou ferreux, le nickel, le cuivre se trouvent dans leurs totalités sous forme de précipité d'hydroxyde du fait que leurs constantes de solubilité sont relativement faibles et par conséquent les effluents issus par exemple des industries minières ou de traitement de surface ne peuvent contenir que les cyanure libres ou complexes (métaux cyanurés). Le traitement par biosorption sur *Pleurotus mutilus* de ces effluents industriels peut être très avantageux surtout sur le plan écologique sachant que l'ion cyanure est un polluant très instable et volatil en milieu acide et que son traitement ne peut être effectué qu'en milieu basique.

A pH 12,5, les particules de la biomasse brute et de la biomasse traitée par CH₃COOH présentent une capacité de sorption similaire et qui est élevée que celles des biomasses traitées avec NaOH et HCl. Cependant, l'influence du prétraitement acide/base sur la capacité de biosorption est faible par rapport à ce qui est obtenu dans d'autres systèmes adsorbât-adsorbant [50].

Par conséquent, un pH initial fortement alcalin de 12.5 est retenu pour les prochains essais de biosorption réalisés sur la biomasse.

2- Influence de la concentration de la biomasse et de l'hexacyanoferrate

La concentration en biomasse est un paramètre très important dans la rétention du polluant. En étudiant l'influence de la concentration de la biomasse sur la capacité de biosorption pour quatre concentrations du complexe ferIII-CN (figure IV-4), nous constatons que la capacité de biosorption augmente jusqu'à atteindre un maximum autour de 0,3g/L de biomasse puis diminue pour se stabiliser autour de 79, 63, 12 et 12 mg g⁻¹ respectivement pour des concentrations en complexe de 975, 580, 150 et 100 mg/L. Cette diminution de q_t en fonction de l'augmentation de la concentration des particules de la biomasse a été observée dans plusieurs travaux [29,32,34,47]. Elle peut être due partiellement à une agrégation des particules entraînant une diminution de la surface spécifique du biosorbant. Pour ce qui du taux d'élimination du complexe, il dépend à la fois de la concentration du complexe et de la concentration de la biomasse. Plus la quantité de biomasse est élevée, plus le taux d'élimination du complexe est élevé.

À une concentration initiale indiquée de biomasse, en particulier à la concentration optimale de 0.3g/L, la valeur de q_e est une fonction de l'augmentation de la concentration initiale des ions complexes (figure IV-4). Cependant, le pourcentage de l'hexacyanoferrate adsorbé est sensiblement plus important pour une valeur modérée de Co, atteignant 24% à Co=150mg/L comparé à 7% à Co=975mg/L. Par conséquent, des concentrations initiales de 0.3g/L de biomasse et de 150 mg/L d'hexacyanoferrate ont été choisies pour les prochaines expériences.

3- Influence de la vitesse d'agitation

La biosorption est affecté aussi par la vitesse d'agitation de la suspension en particules de biomasse (figure IV-5). Nous constatons que la valeur optimale de la capacité de biosorption q_e est obtenue pour une vitesse d'agitation de 150 tr min⁻¹. Une probabilité plus élevée de collision entre les ions adsorbants et les particules d'adsorbats, ainsi qu'une diminution de la résistance de transfert de masse externe pourraient expliquer cet effet de turbulence. Au delà de 150 tr min⁻¹ l'homogénéité de la suspension des particules de biomasse est affectée suite à l'apparition des phénomènes de vortex ce qui rend l'adsorption du complexe difficile. Une vitesse d'agitation de 150 tr mn⁻¹ a été choisie parmi ces résultats.

4- Influence de la taille des particules de la biomasse

L'étude de l'influence de la taille des particules de la biomasse sur la capacité de biosorption du complexe est montrée sur la figure IV-6. Nous constatons que quelque soit le mode de traitement chimique subit par la biomasse, la capacité de biosorption augmente en général avec le diamètre de la particule. Cette augmentation est plus accentuée pour des diamètres importants. Cette évolution est en contradiction avec plusieurs travaux qui montrent l'effet bénéfique de la diminution du diamètre des particules sur la rétention des cations métalliques suite de l'augmentation de sa surface spécifique. Ceci est dû probablement à la résistance

qu'offrent les particules de faible diamètre de la biomasse à la diffusion intraparticulaire. Plus le diamètre de la particule est important plus il y'a des possibilités de piégeage du complexe à l'intérieur des pores de la biomasse.

Nous constatons par ailleurs que le traitement par CH_3COOH donne des meilleures capacités de rétention du complexe ferIII-CN dans un système fonctionnant en batch. Le traitement de la biomasse par HCl et par NaOH n'entraîne pas une amélioration de la performance de biosorption de l'ion complexe cyanuré.

De ces résultats préliminaires, les conditions suivantes ont été employées pour des expériences cinétiques et d'équilibre de biosorption : biomasses brute et traitée par CH_3COOH ; pH initial, 12,5 ; concentration de l'adsorbant, 0,3 g/L ; concentration initiale de l'hexacyanoferrate, 150 mg/L (expériences cinétiques) ; vitesse d'agitation, 150 tr mn^{-1} . En outre, deux diamètres des particules de biomasse ont été utilisés, c.-à-d. les particules les plus fines résultant du broyage de la biomasse (50-80 μm) et le plus grand diamètre de la biomasse qui a donné une efficacité optimale de sorption (315-400 μm). Certaines caractéristiques physiques des deux fractions de biomasse choisies sont données dans le tableau IV-1.

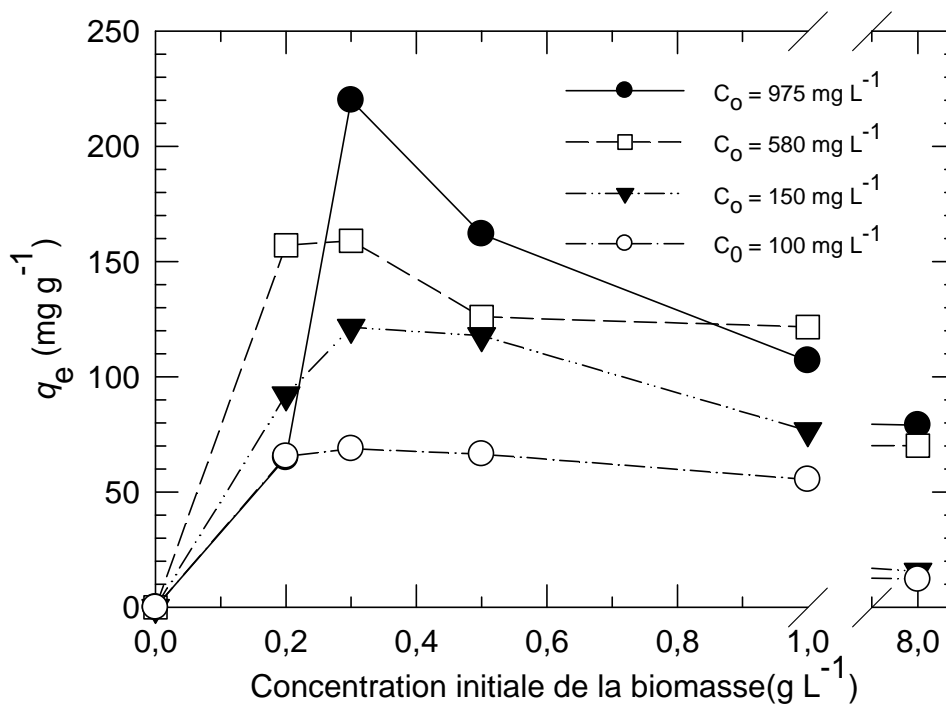


Figure IV-4 Influence de la concentration de la biomasse sur la capacité d'adsorption
(Diamètre des particules de la biomasse brute 50-80 μm ; pH initial=12,5). Différentes concentrations initiales de l'ion hexacyanoferrate sont utilisées

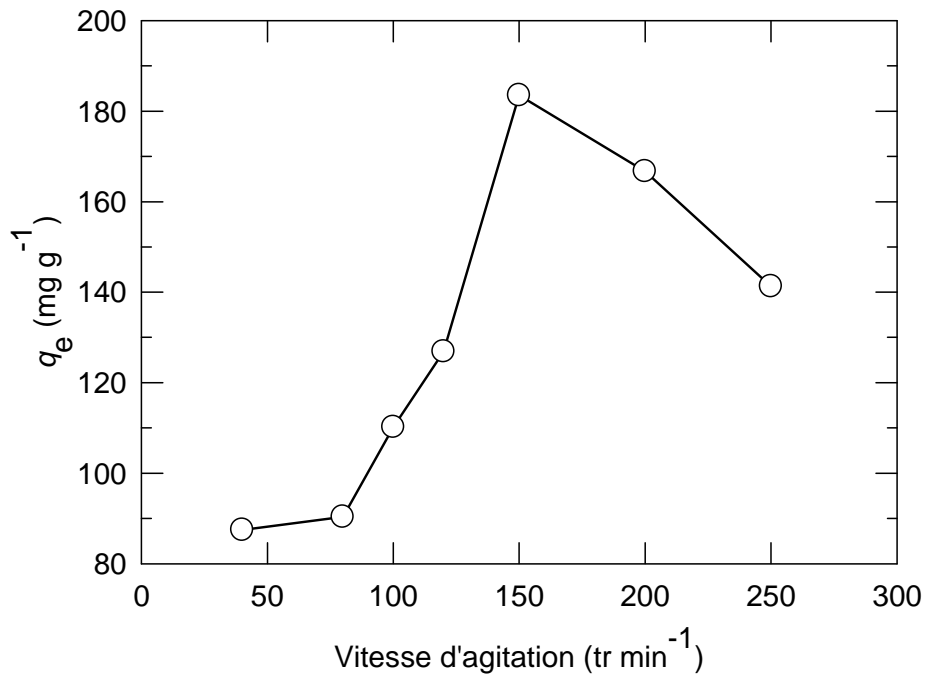


Figure IV-5. Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption
 (Diamètre des particules de la biomasse brute 50-80 μm ; pH initial=12,5; concentration en biomasse=0,3g.L⁻¹)

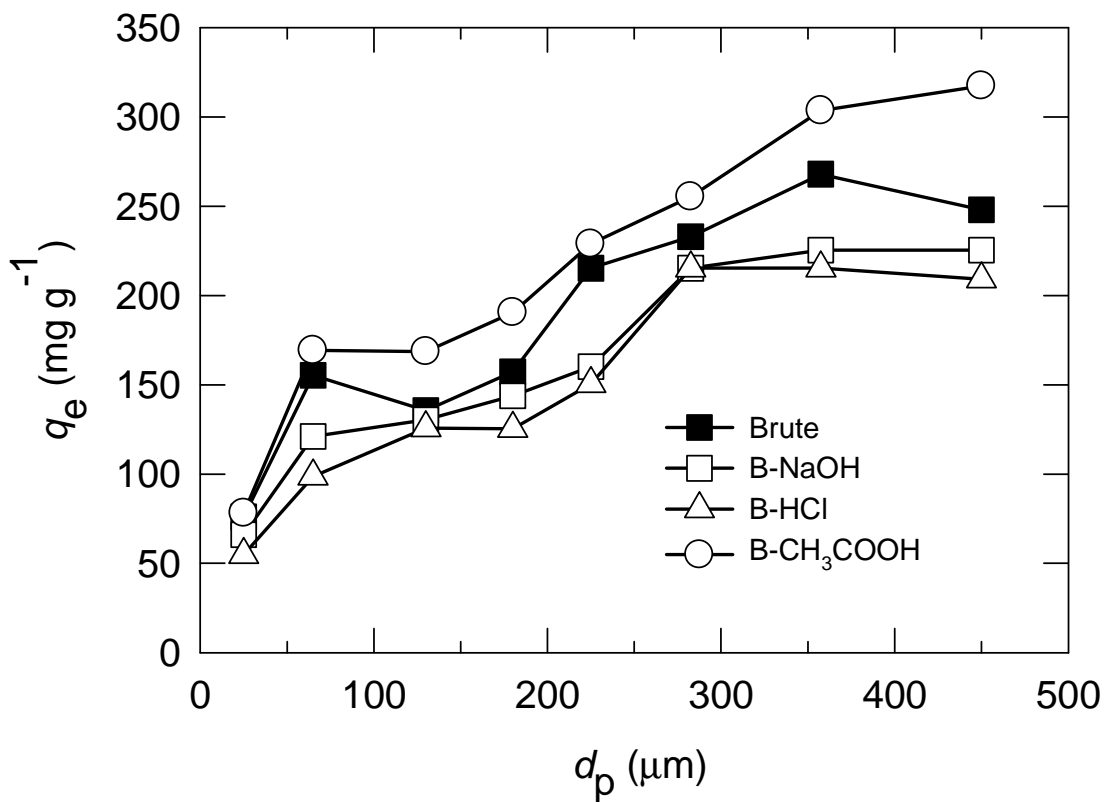


Figure IV-6. Influence du diamètre de la particule de biomasse sur la capacité d'adsorption (pH initial=12,5 ; concentration en biomasse=0,3g.L⁻¹)

Tableau IV-1. Caractéristiques physiques de la biomasse

Type de biomasse	Dimension de la particule d_p (μm)	Humidité (%)	Densité apparente ρ_{app} (g cm^{-3})	Surface spécifique ^a S_p ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Brute	50-80	3.70	0.66	0.14
Traitée par CH_3COOH		1.81	0.60	0.15
Brute	315-400	2.50	0.52	0.03
Traitée par CH_3COOH		2.60	0.55	0.03

^aAn average value of d_p was used for calculations.

IV-4-2-2 Cinétique d'adsorption et modélisation

Les cinétiques de biosorption de l'ion hexacyanoferrate par les particules de la biomasse *P.mutilus* dans les conditions opératoires optimales (§ IV-4-2-1) sont montrées dans la figure IV-7. Nous constatons que la cinétique est très lente et que l'équilibre est atteint au bout de 24 heures avec une capacité maximale de 183.5, 205.5, 311 et 335 mg.g^{-1} pour une concentration initiale de 150ppm respectivement pour la biomasse brute et traitée par CH_3COOH de granulométrie 50-80 μm et de 315-400 μm . Par ailleurs, on observe que 50% de la capacité maximale est atteinte au bout de cinq heures de contact et qui représente le 1/5 du temps de saturation. La morphologie de la biomasse, son taux de gonflement qui peut atteindre 300% en absence de polluant ainsi que la mobilité du complexe sont probablement les causes de la faible vitesse de rétention du complexe. Les modèles cinétiques standards de sorption vont nous permettre de clarifier le mécanisme qui contrôle le processus de biosorption de l'ion complexe cyanuré.

1- Modèles de pseudo premier et de pseudo second ordre

Les figures IV-8 et IV-9 représentent respectivement l'évolution de la fonction $\log_{10}(q_{\text{eq}}-q_t)$ [équation IV-4] et de la fonction $1/(q_{\text{e}}-q)$ [équation IV-6] en fonction du temps de sorption. Le tableau IV-2 nous donne la constante de vitesse ainsi que le coefficient de corrélation en application des modèles de pseudo premier et second ordre pour les biomasses brute et traitée par CH_3COOH .

Nous constatons au vu des valeurs des coefficients de corrélation que la cinétique de biosorption du complexe est plus proche du modèle cinétique de pseudo second ordre pour la biomasse brute et la biomasse traitée par CH_3COOH pour les granulométrie de 50-80 μm et de 315-400 μm .

Les constantes k_1 et k_2 diminuent à mesure que les dimensions des particules augmentent et comme conséquence le prétraitement de la biomasse par l'acide acétique. Les modèles du premier et du second ordre supposent que la biosorption est proportionnelle au nombre du site inoccupé sur la surface du biosorbant. Une augmentation des constantes de vitesses avec la diminution des dimensions des particules à été fréquemment observée et qui est attribuée à la surface d'échange importante qu'offrent les particules de petites dimensions [57].

Selon ces modèles, le prétraitement de la biomasse a réduit le nombre de sites libres sur la surface de particules : puisque la meilleure efficacité de biosorption a été obtenue pour des particules de grande dimension, la biosorption des ions hexacyanoferrates par la biomasse *P.mutilus* n'est très probablement pas limitée seulement à la surface de particules.

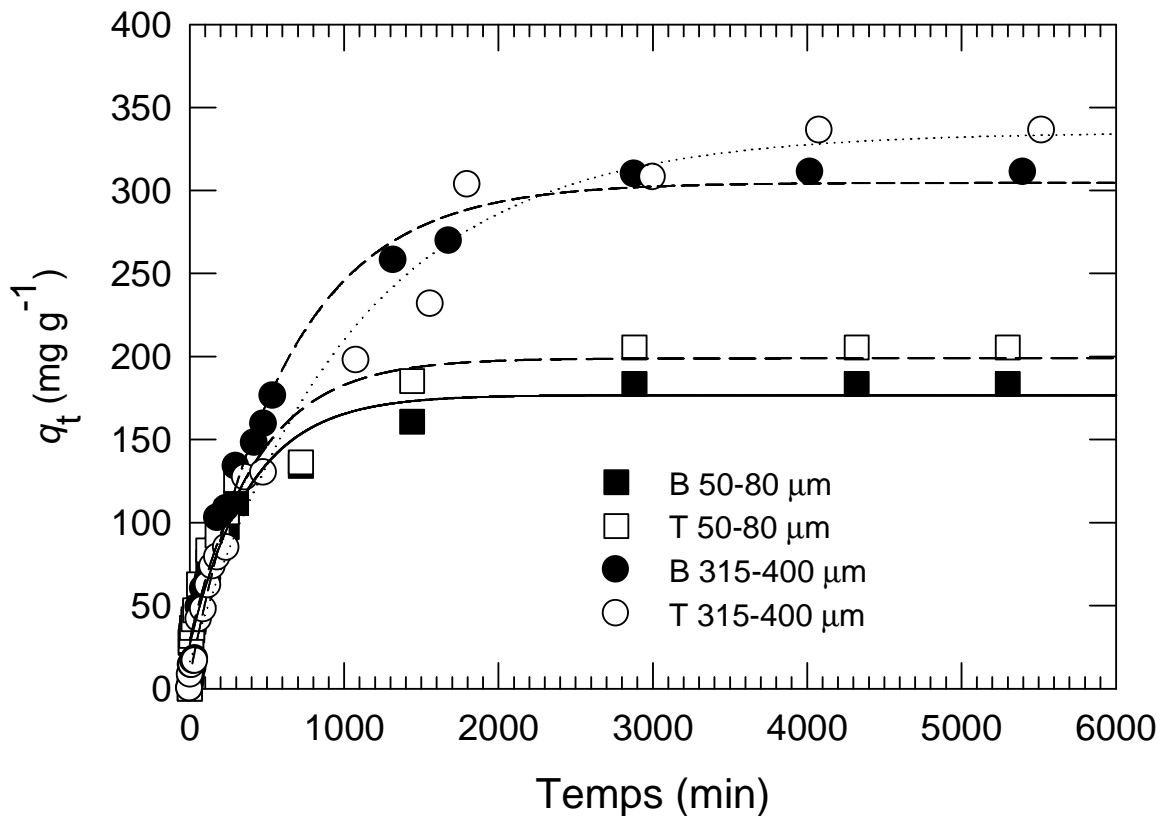


Figure IV-7. Cinétique d'adsorption de l'anion hexacyanoferrate par les particules de biomasse dans les conditions opératoires optimales

($pH_{initial}$, 12.5; concentration en biomasse, 0.3 g L^{-1} ; vitesse d'agitation, 150 rpm. Biomasses brute et traitée par CH_3COOH pour des diamètres des particules de 50-80 μm ou 315-400 μm sont utilisées)

2- Modèle de transfert de masse externe (Diffusion du film)

Le coefficient de transfert de masse k_L obtenu en déterminant la pente de la courbe $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps pour les faibles valeurs de t (figure IV-10) croit avec l'augmentation du diamètre de la particule de la biomasse (tableau IV-3). Par conséquent, l'utilisation de grandes particules a favorisé le transfert de masse externe. Les valeurs de k_L sont faibles en comparaison avec ceux données dans la littérature pour différents systèmes ion métal et biosorbant, tel que l'ion métallique V(VI) et chitosane [58], l'ion chromique Cr(VI) et chitine [59], ou les ions Cu(II) et les déchets de la pulpe de betterave [60].

Tableau IV-2 Constantes des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre

Type de Biomasse	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
	k_1 (min ⁻¹) × 10 ³	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) × 10 ⁵	R^2
Brute 50-80 μm	2.66	0.957	2.51	0.985
Traitée 50-80 μm	2.57	0.959	1.58	0.993
Brute 315-400 μm	1.24	0.983	1.21	0.977
Traitée 315-400 μm	0.79	0.990	0.41	0.995

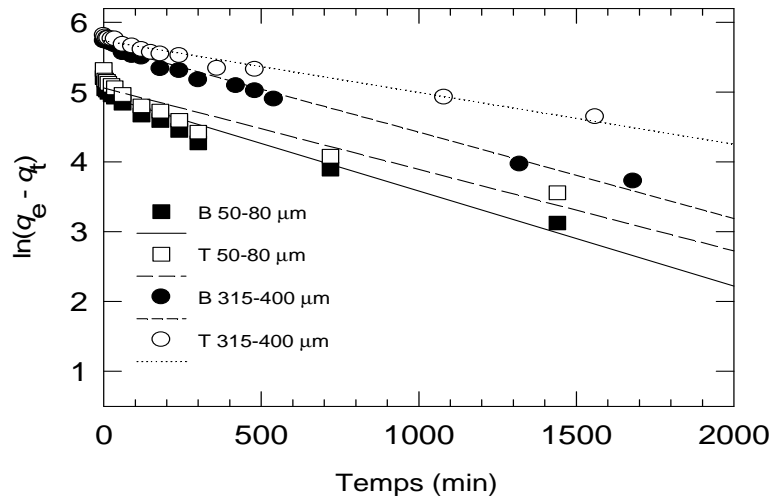


Figure IV-8 Modèle cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren) appliqué à l'adsorption de l'ion complexe sur les particules de la biomasse brute et la biomasse prétraitée.

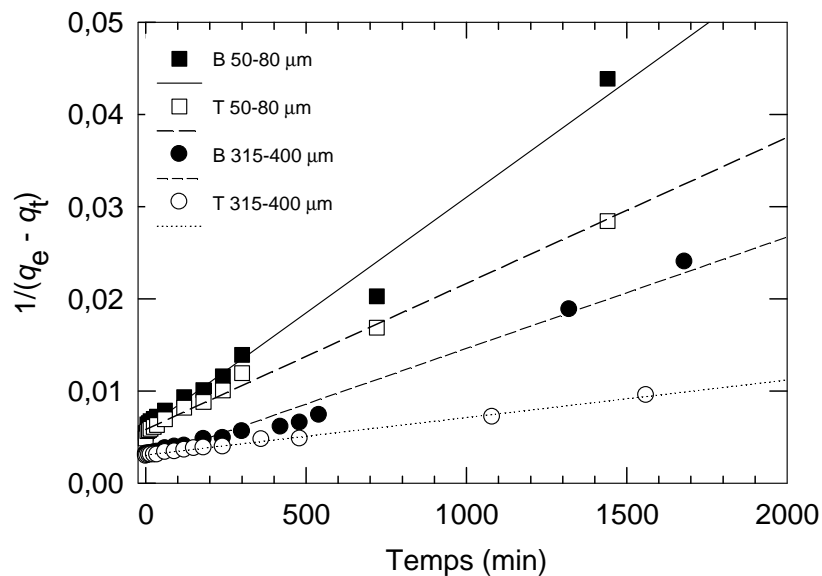


Figure IV-9. Modèle cinétique de pseudo second ordre (Ho) appliqué à l'adsorption de l'ion complexe sur les particules de la biomasse brute et la biomasse prétraitée.

3- Diffusion intraparticulaire

En accord avec un certain nombre de travaux (données éditées) [61-63], les courbes de diffusion intraparticulaire selon le modèle de Weber et de Morris (équation IV-10) ont présenté deux régions linéaires successives, la première ligne droite montrant une pente plus raide que la seconde (figure IV-11). Cette relation linéaire entre l'efficacité de sorption des particules de biomasse et la racine du temps de contact indiquent que l'étape prédominante de la biosorption de l'ion complexe est essentiellement régie par la diffusion intraparticulaire. Les bilinéarités des courbes peuvent être attribuées à l'existence de deux classes différentes de pores dans la structure du biosorbant, c.-à-d. des macropores et des micropores. Les valeurs des constantes de diffusion intraparticulaire k_{i1} et k_{i2} (tableau IV-3) sont dans la gamme [62,64] ou, fréquemment, supérieures [61,63,65-67] à celles données par une série de couples adsorbant-adsorbant.

Les constantes k_{i1} et k_{i2} caractérisant la diffusion des ions complexes dans les particules de biomasse de diamètres 315-400 μm sont légèrement supérieures que celles déterminées pour les plus petits diamètres. En outre, la biosorption par diffusion sur des micropores s'est produite plus rapidement dans les particules fines de biomasse (50-80 μm) que dans les plus grandes particules. Ceci peut indiquer l'accessibilité réduite des ions adsorbés aux macropores du biosorbant et/ou l'obstruction des macropores par des particules de diamètre supérieur.

Une distribution assez linéaire des données expérimentales de biosorption a été également obtenue en appliquant le modèle d'Urano et de Tachikawa (équation IV-9, fig. IV-12). Les valeurs de D_i sont sensiblement supérieures pour des particules de biomasse de grand diamètre que pour les plus fines, mais sont demeurées très basses comparées au coefficient de diffusion des ions hexacyanoferrates dans l'eau, dont la valeur se situe autour de $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [68,69].

Des valeurs plus élevées de k_i et de k_L pour un pH basique par rapport à celles obtenues à pH acide indiquent que la diffusion intra-particulaire et le transfert de matière externe peuvent être sensiblement augmentés suivant la nature du milieu réactionnel. Ces résultats montrent que la désorption ou la régénération du biosorbant peut être effectuée par un diluant acide. Du fait que la cinétique de biosorption contrôlée essentiellement par la diffusion intra-particulaire vers des micro et/ou macropores parfois difficilement accessibles, est lente, il peut y avoir plus tard des interférences dans la régénération des adsorbants.

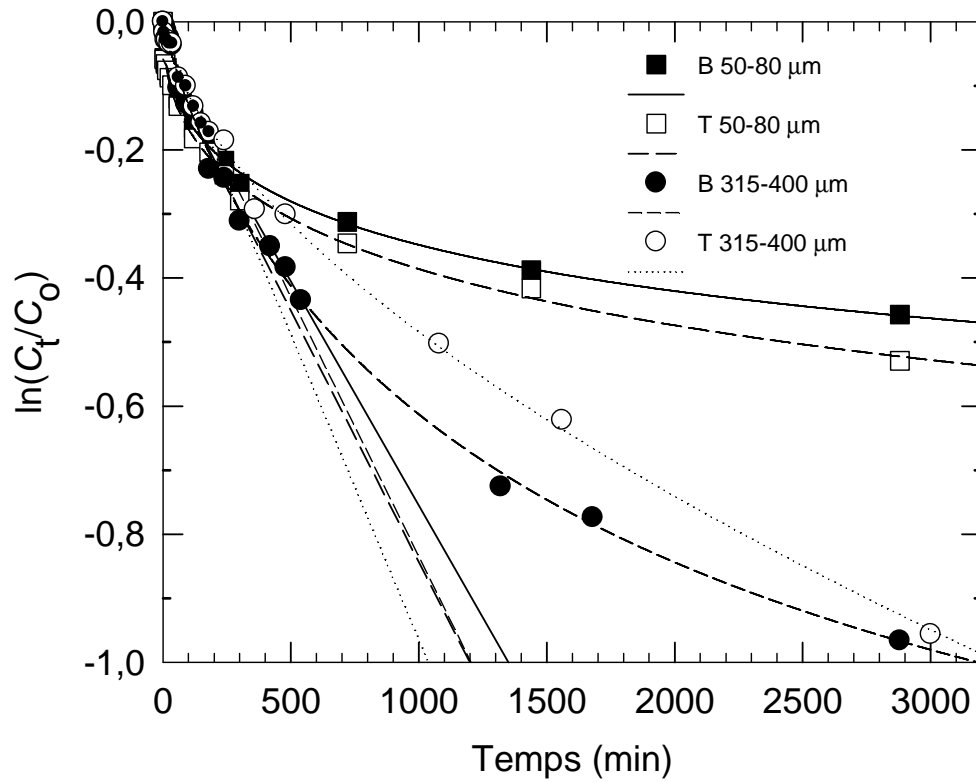


Figure IV-10. $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps pour la détermination du coefficient de transfert de masse de l'ion complexe (Diffusion externe)

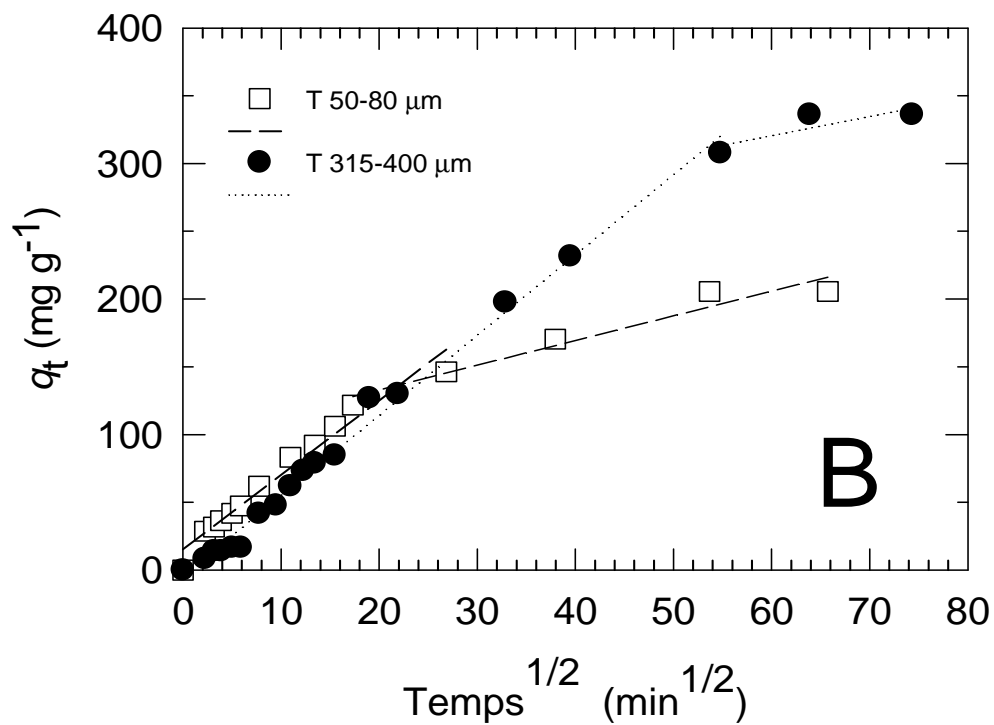
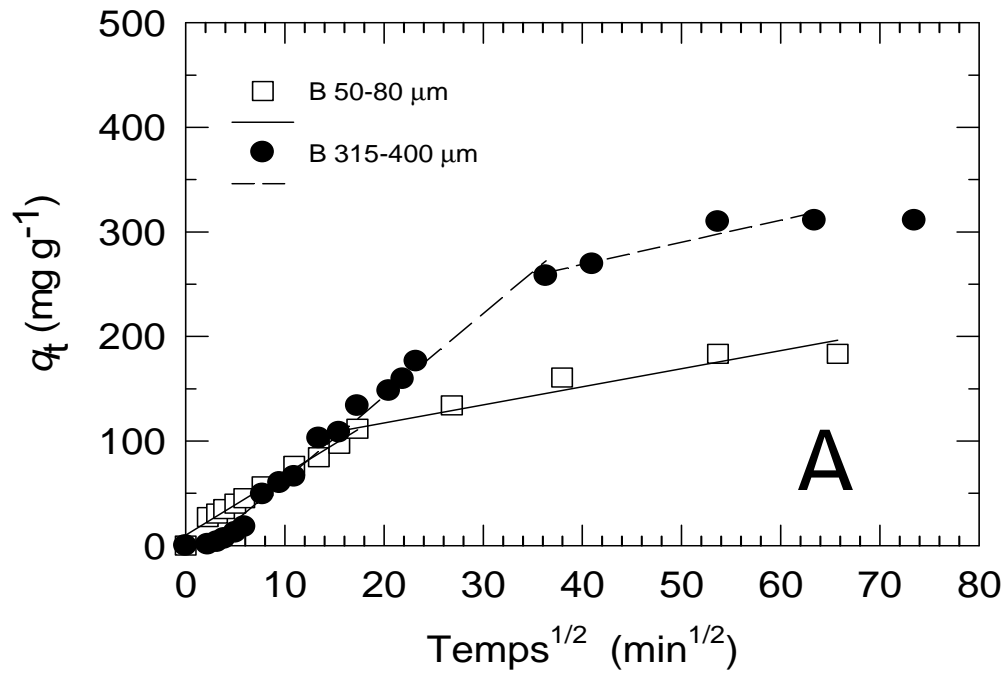


Figure IV-11. Cinétique de diffusion intraparticulaire de la biosorption de l'ion complexe sur les particules de biomasse brute (A) et prétraitée (B) selon le modèle de Weber et Morris

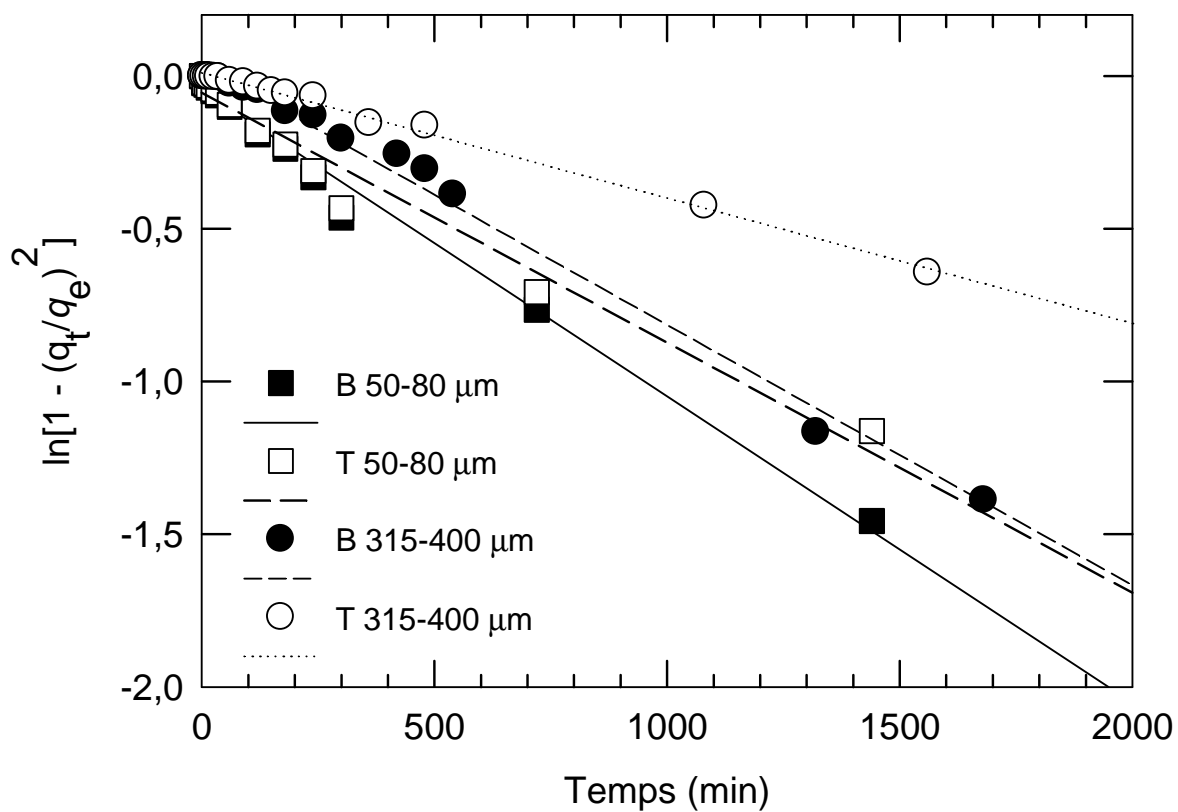


Figure IV-12. Courbe de diffusion intraparticulaire selon le Urano et Tachikawa

Tableau IV-3 Coefficients de diffusion externe et intraparticulaire

Type de biomasse (B, Brute; T, Traitée)	Diffusion externe			Diffusion intraparticulaire				
	<i>Initial liquid-film mass transfer coefficient</i>			<i>Intraparticle diffusion rate constant</i>			<i>Average diffusion coefficient</i>	
	$k_L S$	k_L	R^2	k_i (mg g ⁻¹ s ^{-0.5})			D_i	R^2
	(s ⁻¹) × 10 ⁵	(m s ⁻¹) × 10 ⁷		k_{i1}	k_{i2}	R^2	(m ² s ⁻¹) × 10 ¹⁵	
B 50-80 μm	1.16	2.8	0.917	0.75		0.986	1.8	0.989
					0.22	0.917		
T 50-80 μm	1.31	2.9	0.924	0.71		0.964	1.5	0.971
					0.24	0.944		
B 315-400 μm	1.35	15.0	0.960	1.03		0.984	46.0	0.992
					0.27	0.907		
T 315-400 μm	1.59	17.6	0.977	0.76		0.992	22.2	0.996
					0.18	0.716		

IV-4-2-3 Isothermes d'adsorption

La détermination de la capacité d'adsorption maximale de la biomasse est réalisée en portant la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du complexe cyanuré (figure IV-13).

Les résultats montrent que la capacité maximale pour les deux types de biomasse est obtenue pour une concentration initiale autour de 1200mg.L^{-1} . Elle est de 543 mg.g^{-1} et 616mg.g^{-1} pour la granulométrie $315\text{-}400\mu\text{m}$ et de 363.7mg.g^{-1} et $407,3\text{mg.g}^{-1}$ pour la granulométrie $50\text{-}80\mu\text{m}$ respectivement pour la biomasse brute et traitée.

Les isothermes de Freundlich et de Langmuir déterminés pour un pH initial de 12,5 et une température ambiante sont illustrées respectivement dans les figures IV-14 et IV-15. Les constantes de l'adsorption évaluées à partir des modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir pour les biomasses brute et traitée par CH_3COOH avec des particules de diamètres $50\text{-}80\mu\text{m}$ et $315\text{-}400\mu\text{m}$ sont données dans le tableau IV-4.

A partir du tableau IV-4, on voit l'importance des valeurs de K_F et de n ; la constante de Freundlich K_F montre que la biomasse de granulométrie $315\text{-}400\mu\text{m}$ présente une capacité adsorptive plus élevée que celle de $50\text{-}80\mu\text{m}$ particulièrement pour celle traitée par CH_3COOH . La valeur de n supérieure à l'unité indique que les forces d'interaction sur la surface de la biomasse sont répulsives bien que le complexe cyanuré a été favorablement adsorbée par la biomasse *Pleurotus mutilus*.

La capacité maximum q_{max} déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir représente la capacité d'adsorption totale des ions complexes par la biomasse. Les valeurs du tableau IV-4 montrent également qu'elle est plus importante pour la granulométrie supérieure. Une grande valeur de b pour la granulométrie $315\text{-}400\mu\text{m}$ indique que l'énergie de liaison par biosorption des ions complexes à la biomasse est relativement plus forte.

Nous pouvons remarquer que l'isotherme de type Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène de biosorption du complexe par la biomasse. En effet, le coefficient de corrélation est légèrement supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich bien que les deux modélisations donnent des résultats tout à fait acceptables. Nous pouvons dire que la fixation du complexe s'effectue en monocouche sur des sites spécifiques. Les mêmes conclusions ont été rapportées avec la biomasse *R. arrhizus* ou le modèle d'adsorption de Langmuir a donné les meilleurs résultats sur le même complexe ferIII-CN avec une capacité de 612 mg.g^{-1} à pH13. [47] et de $98,0\text{ mg.g}^{-1}$ à pH2 [9].

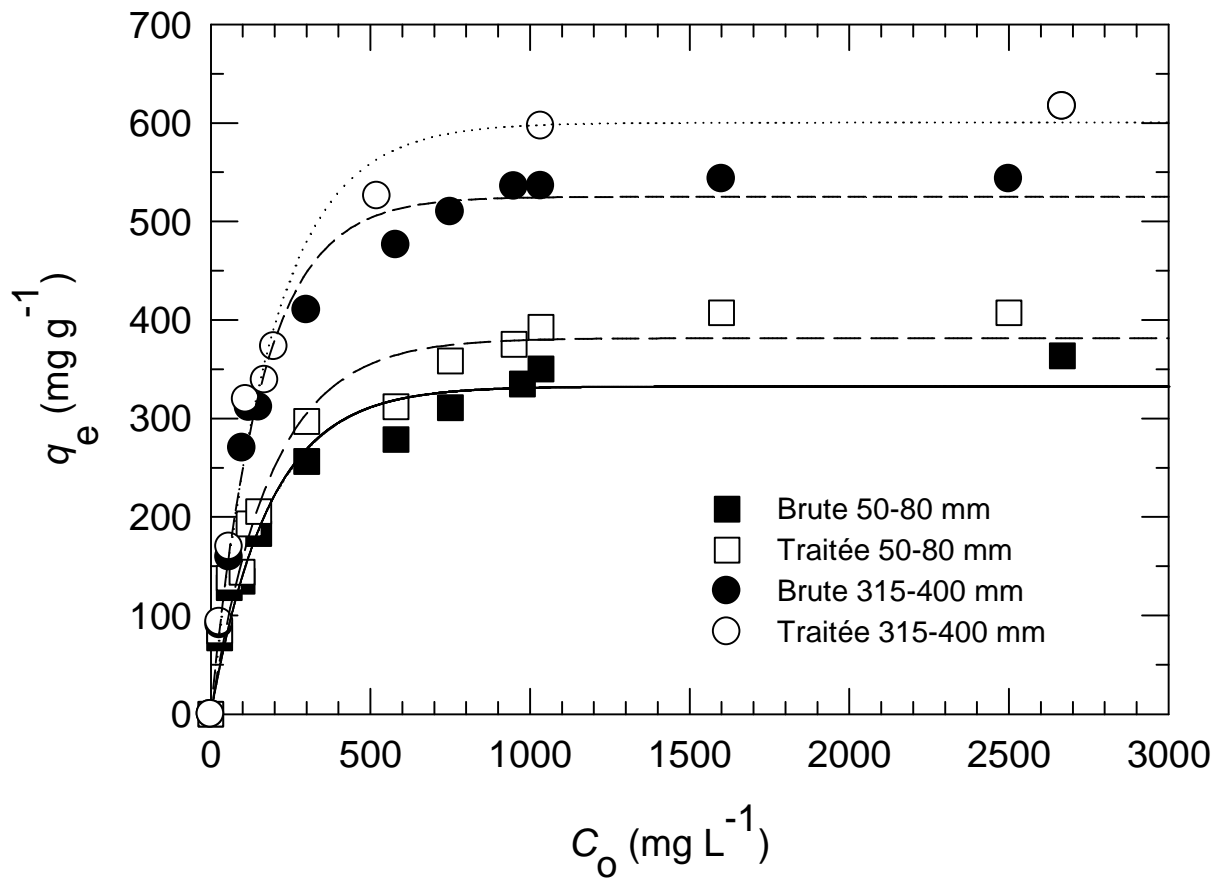


Figure IV-13. Effet de la variation de la concentration initiale de l'ion hexacyanoferrate sur la capacité de biosorption de la biomasse *P. mutilus*

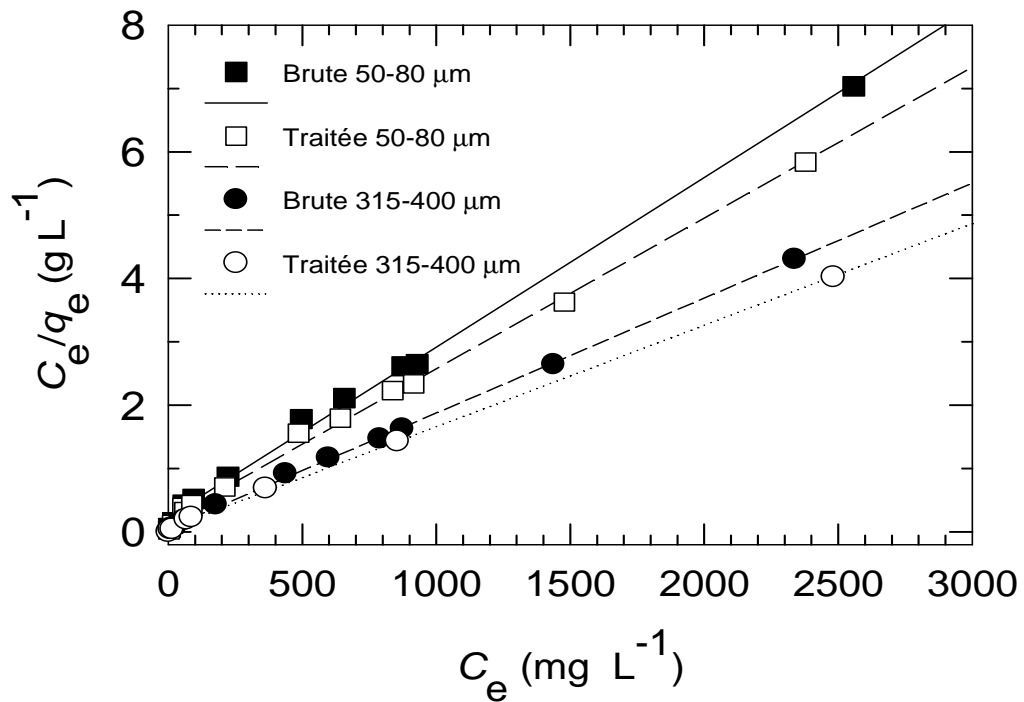


Figure IV-14 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption de l'ion complexe fer(III)-cyanure par les particules de biomasse selon le modèle de Langmuir

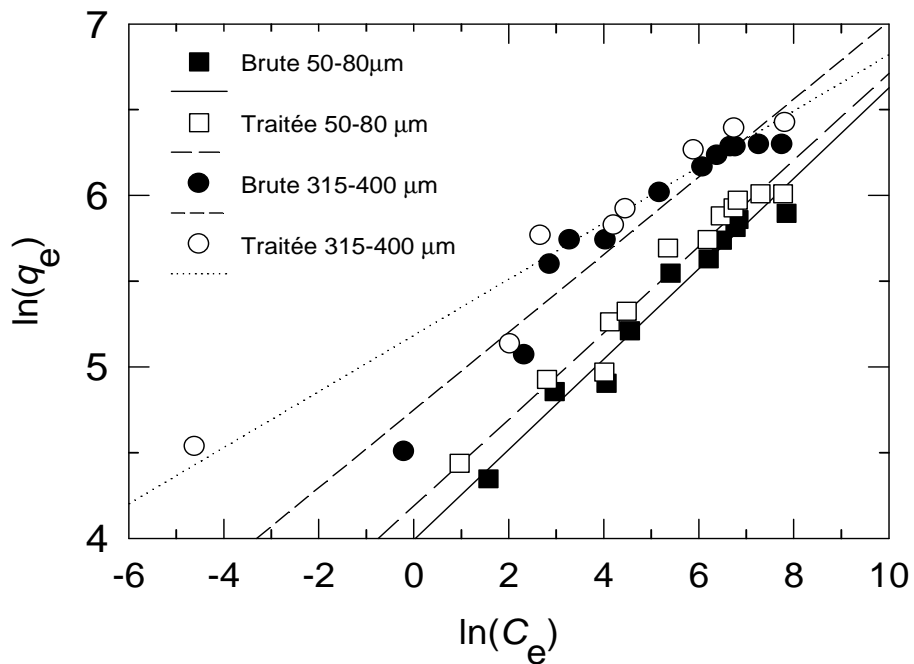


Figure IV-15 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption de l'ion complexe fer(III)-cyanure par les particules de biomasse selon le modèle de Freundlich

Les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont représentés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 Coefficients de l'isotherme de sorption des modèles de Langmuir et de Freundlich

Type de biomasse	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	R^2
Brute 50-80 µm	373.2	0.0113	0.997	54.1	3.79	0.966
Traitée 50-80 µm	420.0	0.0125	0.997	66.0	3.97	0.964
Brute 315-400 µm	550.8	0.0308	0.999	115.5	4.41	0.928
Traitée 315-400 µm	623.8	0.0282	0.999	178.6	6.11	0.932

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour prédire l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbât et ce en utilisant un facteur de séparation R_L défini comme suit [70]:

$$R_L = 1 / (1 + bC_o) \tag{IV-16}$$

Le tableau IV-5 nous donne les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir suivant les valeurs du facteur de séparation R_L . Les valeurs R_L correspondant à l'adsorption de l'ion complexe sur la biomasse (figure IV-16) indiquent que la sorption est plus favorable pour des concentrations initiales élevées de l'ion complexe.

Tableau IV-5. Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir

Facteur de séparation, R_L	Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

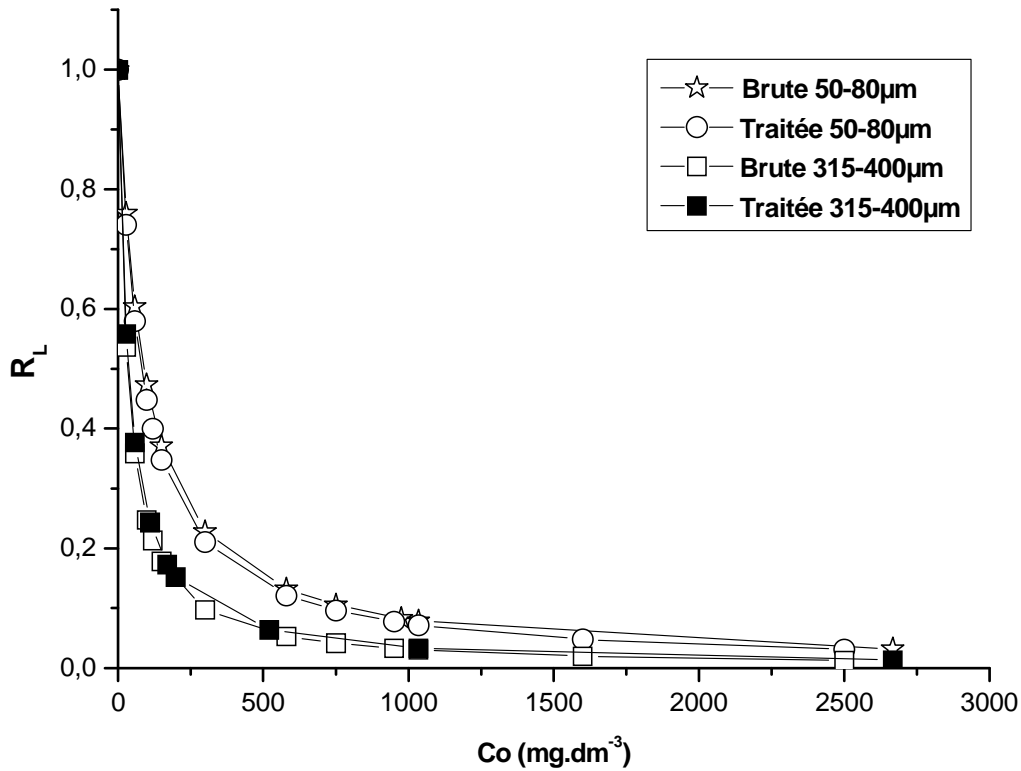


Figure IV-16 Facteur de séparation des ions complexes absorbés sur différents types de biomasse

IV-4-2-4 Conception de système de sorption en batch en utilisant les données de l'isotherme

Le modèle de l'isotherme de Langmuir est utilisé pour concevoir un système d'absorbant fonctionnant à plusieurs étages et pour l'optimisation de la biomasse. Le diagramme de multi étape est schématisé dans la figure IV-17.

La solution à traiter contient V (l) de solution de fer(III)-CN de concentration initiale C_0 (mg/L). La concentration de fer(III)-CN doit être réduite de C_{n-1} à C_n (mg/L). X (g) de biomasse d'une capacité initiale q_0 est utilisé pour réduire la concentration du complexe dans la phase liquide et par conséquent l'augmenter dans la biomasse de q_0 à q_n (mg g⁻¹). Le processus de rétention du complexe peut être représenté par une équation de bilan de matière (Equation IV-17):

$$V(C_{n-1} - C_n) = X(q_n - q_o) \quad (IV-17)$$

Quand à chaque étape du processus on utilise une biomasse fraîche, la quantité du complexe adsorbée par unité de masse du biosorbant pour un taux d'élimination du complexe peut être obtenue en réarrangeant l'équation (IV-17):

$$q_n = \frac{V}{X}(C_{n-1} - C_n) \quad (IV-18)$$

Si le processus de biosorption du complexe suit l'isotherme de Langmuir, la concentration du complexe dans la phase solide pour un taux d'élimination donnée peut être évaluée en utilisant l'équation (IV-19):

$$q_n = \frac{q_m b C_n}{1 + b C_n} \quad (IV-19)$$

En combinant l'équation (IV-18) et l'équation (IV-19), la quantité de biomasse exigée pour l'élimination d'une certaine quantité de complexe est déterminée en utilisant l'équation (IV-20):

$$X = \frac{V(C_{n-1} - C_n)}{(1 + b C_n)(b q_m C_n)} \quad (IV-20)$$

L'équation (26) peut être utilisée pour déterminer la quantité de biomasse exigée à une concentration initiale donnée et un taux d'élimination du complexe souhaité pour un système à n étages.

L'objectif de conception est de traiter 100 dm³ de solution à une concentration initiale de 150 mg/L en fer(III)-CN dans la première étape. Une série de concentration d'équilibre en complexe de 150 à 01 mg/L avec une décroissance égale à la concentration initiale du complexe (150 mg/L) sur le nombre d'étape de sorption a été considérée dans les différentes étapes d'un système de sorption. Le schéma de conception qui élucide la quantité de biomasse requise dans les différents systèmes de sorption pour *P.mutilus* est montré dans la figure IV-17. L'axe des abscisses dans la figure IV-17 représente la concentration d'équilibre dans la première étape du système de sorption basé sur une différence de concentration d'équilibre en complexe de 150/N mg/L, où N est le nombre d'étape du système de sorption.

Dans le système de sorption (a), l'objectif de la conception est de ramener la concentration initiale du complexe de 150 à 01 mg/L. De même, dans le système de sorption (b), par exemple pour N égal à 10, l'objectif est de réduire la concentration initiale en complexe dans chaque étape de 150 à 135, à 120, à 105, à 90, à 75, à 60, à 45, à 30, à 15 et jusqu'à 01 mg/L, respectivement. La figure IV-18 donne l'évolution de la quantité de biomasse nécessaire pour ramener la concentration du complexe du 150 à 01 mg/L dans un

système fonctionnant en N étapes de biosorbant. La quantité de la biomasse nécessaire pour atteindre l'objectif pour chaque étape est calculée en utilisant l'équation IV-20.

Nous observons à partir des données de la figure IV-18 que le système à dix étapes permet de réduire de 80 % la dose de biomasse comparativement au système de sorption à étape simple pour une biomasse brute de granulométrie 50-80 μm et de 90% pour une biomasse brute de 315-400 μm .

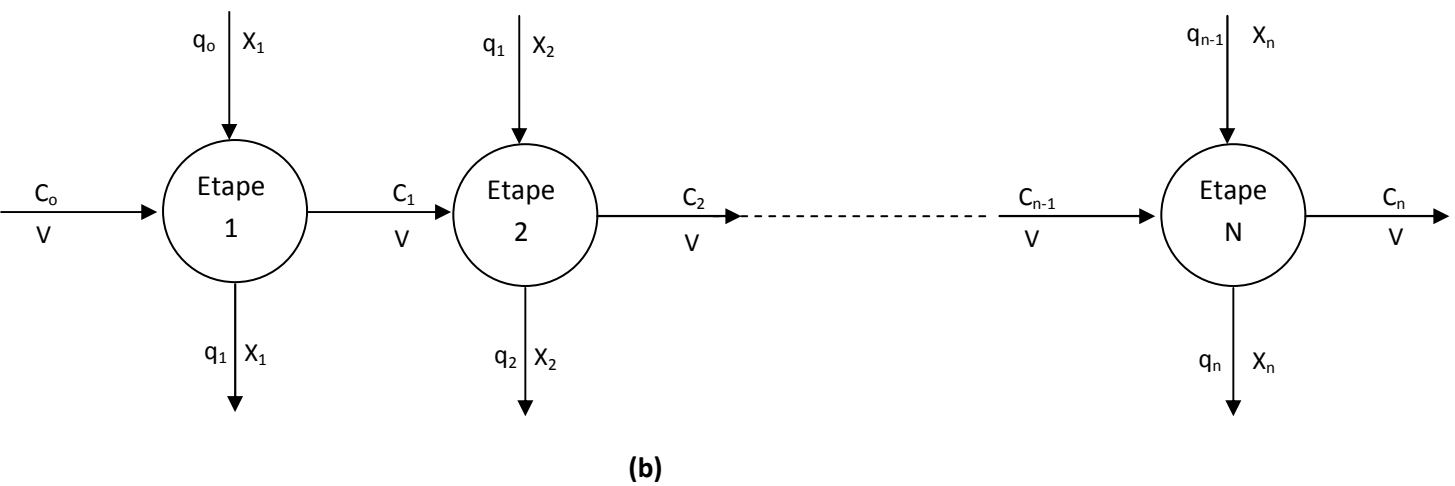
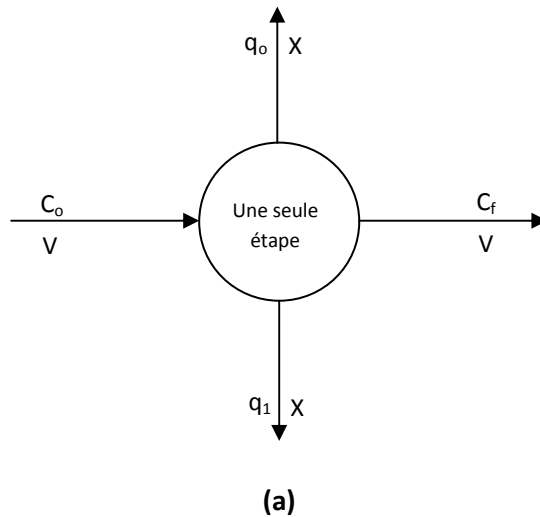


Figure IV-17. Schéma d'un système de sorption en batch

(a) Simple (b) Multi étage

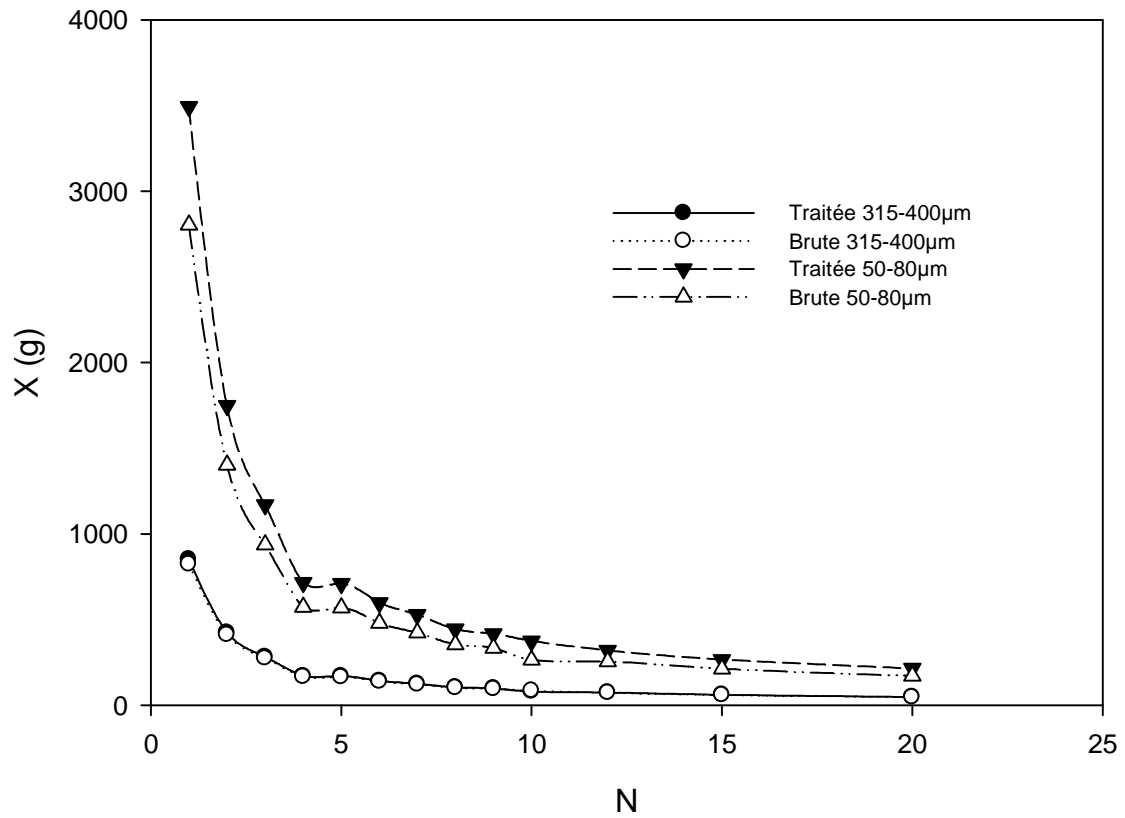


Figure IV-18. Quantité de biomasse utilisée en fonction du nombre d'étape de biosorption

IV-5 Conclusion

Les expériences réalisées en fonction des paramètres opératoires à savoir le pH, la concentration initiale du complexe de fer(III)-CN, de la quantité et du type de traitement chimique de l'adsorbant, ont montré que la biomasse a un potentiel considérable pour la rétention des eaux chargées en ions complexes cyanurés. Bien que la paroi cellulaire de cette biomasse contient en effet des groupements anioniques ($-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_4^-$) et des groupements cationiques ($-\text{NH}_2$) lui conférant une charge positive en milieu acide et une charge négative en milieu basique, les meilleurs résultats de biosorption du complexe anionique sont obtenus pour des pH autour de 12 pour les différents types de biomasse utilisée, avec une capacité maximale de l'ordre de 615mg/g pour la biomasse traitée par l'acide acétique de granulométrie comprise entre 315-400 μm avec une cinétique de biosorption du complexe relativement lente contrôlée essentiellement par l'étape de diffusion intraparticulaire.

On peut conclure que la biomasse *Pleurotus mutilus* peut être employée avec succès pour l'adsorption des ions complexes de fer(III)-cyanure en raison du pH de l'eau usagée. Elle peut être efficace pour le traitement des effluents contenant les complexes cyanurés sans qu'il y est des incidences d'émanation des ions cyanures libres dans un milieu alcalinisé et également en enlevant d'autres espèces nocives ou indésirables telles que les ions métalliques qui peuvent être présents dans les effluents industriels.

La biosorption peut être considérée comme une alternative à des méthodes plus coûteuses telles que le traitement biologique, l'adsorption par le charbon actif et l'oxydation chimique pour l'élimination et la récupération des complexes cyanurés des eaux issues des différentes industries.

Cette étude a été approfondie et suivie par des essais supplémentaires dans un système continu dans le but de confirmer l'intérêt technique et économique de cette solution par rapport aux procédés classiques.

Chapitre V

Biosorption de l'ion hexacyanoferrate (III) sur la biomasse Pleurotus mutilus sur colonne à lit fixe

Chapitre V Biosorption de l'ion ferricyanure sur la biomasse *Pleurotus mutilus* sur colonne à lit fixe

V-1 Introduction

Nous avons montré que l'adsorption en batch du fer(III)-cyanure sur la biomasse fongique de *P.mutilus* est influencée par divers paramètres expérimentaux comprenant le prétraitement chimique de la biomasse, le diamètre des grains et le pH initial de la solution de l'ion complexe. Nous avons montré que la capacité d'adsorption a été peu modifiée par les traitements chimiques comparée à la biomasse brute et que l'efficacité maximum a été atteinte pour un pH alcalin avec une capacité de plus de 600mg.g^{-1} .

Le système continu (réacteur en colonne) est un mode de fonctionnement plus efficace par rapport à un traitement en batch. Par conséquent il y a nécessité de réaliser des études en colonne. Le coût de production de la biomasse est un facteur qui détermine la convenance d'une biomasse pour des applications industrielles de biosorption. Il serait évidemment efficace d'employer la même biomasse pour des cycles multiples de sorption-désorption.

L'objectif de la présente étude est d'adsorber l'hexacyanoferrate (III) par *P.mutilus* avec des particules de diamètre entre $400\text{-}500\mu\text{m}$ en utilisant une colonne à lit fixe. Les paramètres les plus importants de conception tels que la taille de lit de colonne, le débit de la solution de l'ion complexe, le prétraitement chimique de la biomasse et la concentration initiale du complexe ont été étudiés. Les profils des courbes de percée pour l'adsorption de l'ion complexe ont été analysés en utilisant les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et modifié dose-réponse. La colonne a été régénérée et réutilisée après l'adsorption de l'ion complexe pour un certain nombre de cycles.

V-2 Dispositif expérimental

Les essais de biosorption ont été réalisés dans un système fonctionnant en colonne à la température ambiante. Le dispositif expérimental réalisé est représenté sur la figure V-1. Il est constitué des éléments suivants :

- (1) Un réservoir d'alimentation
- (2) Une pompe d'alimentation qui permet de fixer un débit et une vitesse de circulation dans le lit de biosorption
- (3) Un support de lit en forme de tamis qui permet de supporter le lit et de garder une quantité constante de la biomasse
- (4) Un tamis de diamètre 2mm pour éviter les problèmes de colmatage au cours du temps.
- (5) La biomasse, *P. mutilus* avec des grains de diamètre entre 400 et $500\mu\text{m}$.
- (6) Une colonne en verre de 24cm de hauteur et de 1.6cm de diamètre.
- (7) Un réservoir de récupération

La circulation du liquide à l'intérieur du réacteur est assurée de bas en haut pour éviter l'emprisonnement des bulles d'air à l'intérieur de la colonne.

Le tableau V-1 nous donne les caractéristiques et les paramètres opérationnelles de la colonne d'expérimentation.

Tableau V-1 Caractéristiques et les paramètres opérationnelles de la colonne d'expérimentation

Debit (ml.min ⁻¹)	5 à 50
Hauteur de la colonne (cm)	24
Diamètre interne (cm)	1.6
Section de la colonne (cm ²)	2.01
Matériel de la colonne	Verre Pyrex
Taille du lit (cm)	6 à 12
Volume total du lit pour H=12cm (cm ³)	24.12
Masse de l'adsorbant (g)	5 à 10
Diamètre des particules (µm)	400-500
pH	12.5
Concentration de l'ion complexe (mg.dm ⁻³)	100 at 1250
Mode d'écoulement	Contre courant

V-3 Théorie

La biosorption des ions complexes sur la colonne à lit fixe peut être décrite par la méthode de la zone d'échange (EZM) (Exchange Zone Method) qui a été développée pour la fixation des cations par échange ionique [71] et pour la fixation des cations par adsorption sur colonne à lit fixe [72].

Ce modèle est basé sur une méthode simple d'interprétation des données cinétiques dans un lit fixe, qui est représenté par une courbe caractéristique S qui porte le nom de courbe de percée (figure V-2).

Le suivi du processus de biosorption ainsi que ses performances peuvent être évalués par plusieurs paramètres de caractérisation déterminés à partir de la courbe de percée et par l'intégration graphique des équations V-1 et V-2 :

$$X_s = \int_0^{V_s} \frac{(C_0 - C)dV}{m} \quad (V-1)$$

$$X_p = \int_0^{V_p} \frac{(C_0 - C)dV}{m} \quad (V-2)$$

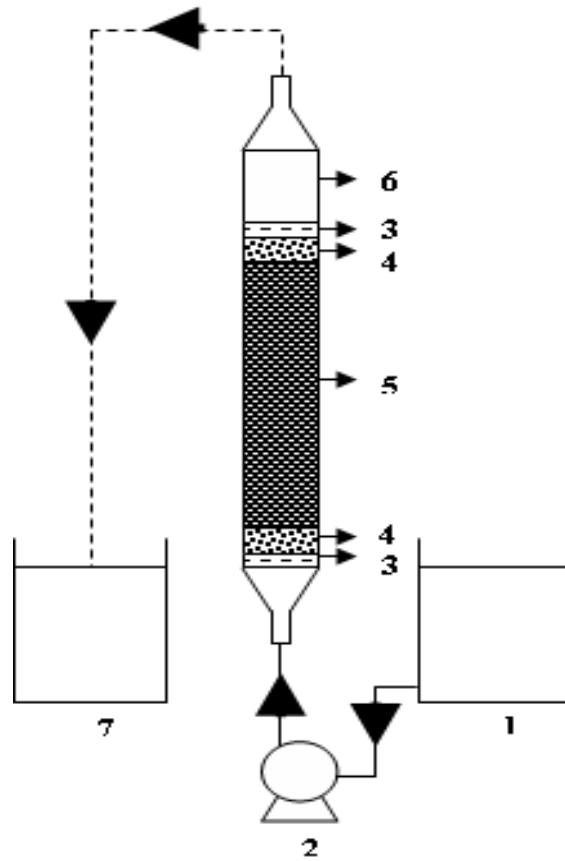


Figure V-1 Dispositif expérimental de la colonne à lit fixe

- (1) Bac d'alimentation (2) Pompe d'alimentation (3) Support
- (4) Tamis (5) Biomasse (6) Colonne en verre
- (7) Bac de récupération

Les capacités d'adsorption au point de percée (X_p) et au point de saturation (X_s) de la colonne à lit fixe peuvent être utilisées pour interpréter les performances de la colonne de biosorption. X_p et X_s sont définies comme étant la quantité du soluté adsorbée par la masse de la biomasse (m) respectivement pour les volumes de percée et de saturation.

La capacité fractionnaire du lit (F) est définie par le rapport entre la quantité de l'adsorbât éliminée expérimentalement et la quantité éliminée théoriquement entre le point (P) et le point (S). Le paramètre F est calculé par l'équation V-3 :

$$F = \frac{Q}{Q_{max}} = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0(V_s - V_p)} \quad (V-3)$$

La hauteur H_z de la zone de transfert de matière (Z.T.M) (cm) est calculée en utilisant l'équation V-4. Plus la hauteur H_z est petite et plus l'échange est meilleur.

$$H_z = \frac{H(t_s - t_p)}{t_s + F(t_s - t_p)} \quad (V-4)$$

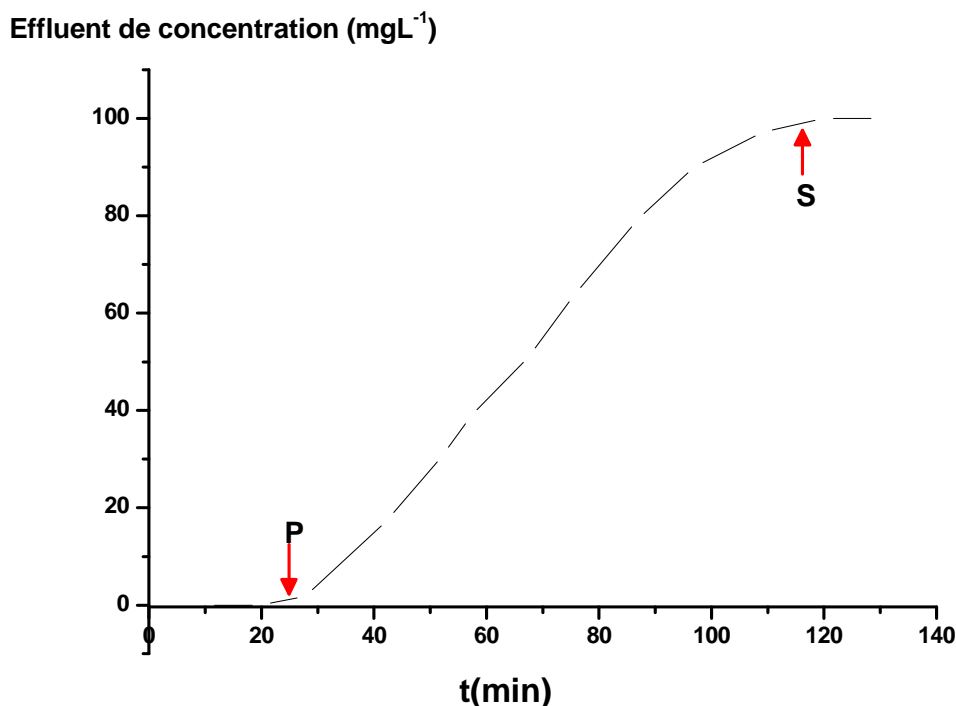


Figure V-2 Courbe de percée pour lit fixe avec le point de percée (p) et point de saturation (s)

Afin de faciliter la conception de la colonne d'adsorption à lit fixe avec comme matériel adsorbant la *P.mutilus*, il est souhaitable de prévoir la courbe de prévision pour l'élimination du complexe cyanuré. En soi, il est donc nécessaire d'adapter les données d'adsorption en utilisant des modèles établis et de déterminer plus tard les paramètres liés à ces modèles tout en étudiant leur influence pour l'optimisation du processus d'adsorption à lit fixe. La modélisation des courbes de percée a été effectuée en utilisant trois modèles, à savoir, les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et Modifié dose -réponse (MDR). Le modèle le plus cité dans la littérature est celui de Thomas, il a été employé pour caractériser l'adsorption à lit fixe des

composés organiques et inorganique [6,11,73]. En plus de la prévision du profil concentration-temps ou de la courbe de percée pour l'effluent, le modèle de Thomas donne également une idée au sujet de la capacité maximum d'adsorption de l'adsorbant. Le modèle de Thomas est décrit par l'équation V-5:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{I}{1 + \exp \left[\frac{K_{th}}{D} (q_0 X - C_0 V_{eff}) \right]} \quad (V-5)$$

La forme linéaire du modèle est donnée par l'équation V-6:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - I \right) = \frac{K_{th} q_0 X}{D} - \frac{K_{th} C_0}{D} V_{eff} \quad (V-6)$$

où K_{th} est la constante de Thomas, q_0 la capacité maximale en phase solide du corps dissout, D le débit volumétrique et m la quantité d'adsorbant dans la colonne. La pente et l'intersection de la droite de $\ln(C_0/C-1)$ en fonction V_{eff} (ou t) a été utilisé pour déterminer les valeurs de K_{th} et de q_0 .

Récemment, Yoon et Nelson [74] ont développé un modèle relativement simple s'adressant à l'adsorption et à la percée des adsorbats vapeurs ou gaz sur le charbon actif. Le modèle de Yoon et Nelson est non seulement moins compliqué que d'autres modèles, mais n'exige également aucune donnée détaillée au sujet des caractéristiques des adsorbats, le type d'adsorbant, et les propriétés physiques du lit d'adsorption. Ce modèle peut être employé pour prévoir le comportement dynamique des composants des systèmes simple et binaire. Le modèle pour un système à composant simple est exprimé par l'équation V-7:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})} \quad (V-7)$$

La forme linéaire du modèle est donnée par l'équation V-8:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - I \right) = \tau . k_{YN} - \frac{k_{YN}}{D} . V_{eff} \quad (V-8)$$

où le k_{YN} est la constante de Yoon-Nelson, τ le temps correspondant à 50% d'élimination du soluté. La pente et l'intersection de la droite $\ln(C_0/C-1)$ en fonction de V_{eff} a été utilisé pour déterminer les valeurs de k_{YN} et de τ .

Le modèle modifié dose-réponse [75] est également utilisé pour décrire les données de biosorption en colonne. Yan et coll. [75] ont observé que l'utilisation de ce modèle réduit au minimum les erreurs résultant de l'utilisation du modèle de Thomas, particulièrement aux faibles et aux grandes durée de la courbe de percée. Vijayaraghavan et coll. a utilisé le modèle modifié dose-réponse (MDR) pour décrire la cinétique de la biosorption du métal par la biomasse de *Sargassum wightii* sur une colonne à lit fixe [76]. Le modèle de MDR est donnée par l'équation V-9:

$$\frac{C}{C_0} = I - \frac{I}{1 + (V_{eff} / b_{mdr})^{a_{mdr}}} \quad (V-9)$$

La forme linéaire du modèle est donnée par l'équation V-10:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = -a_{mdr} \cdot \ln V_{eff} + a_{mdr} \ln b_{mdr} \quad (V-10)$$

Ces trois modèles ont été employés pour décrire la biosorption du complexe cyanuré sur colonne à lit fixe en utilisant comme adsorbant la biomasse *P. mutilus*.

V-4 Résultats et discussion

V-4-1 Influence des conditions opératoires

V-4-1-1 Effet de la taille du lit

L'effet de la taille de lit sur les caractéristiques de biosorption du fer(III)-cyanure a été examiné à pH 12.5 en faisant varier la taille du lit de 06 à 12 cm tandis que le débit et la concentration du complexe ont été maintenus constant à 10 ml.min⁻¹ et à 100 mg.L⁻¹ respectivement. La figure V-3 montre l'évolution du rapport C/C₀ en fonction du temps (courbe de percée) à différentes tailles de lit. Différentes quantité de biomasse de 5.1, 6.7, 8.4 et 10g ont été mis dans la colonne pour avoir différentes tailles du lit de 6, 8, 10 et 12cm respectivement. Généralement on a observé des courbes de percée relativement plates pour toutes les tailles du lit examinées. Pendant la biosorption des ions de fer(III)-cyanure, la diffusion intraparticulaire joue habituellement un rôle significatif, qui est dû à l'existence de deux classes différentes des pores dans la structure du biosorbant, c.-à-d., les macropores et les micropores. Par conséquent, la sorption devient un processus à multi-étapes, avec un long retard entre le temps de percée et le temps d'épuisement (saturation) de la colonne, ayant comme conséquence des courbes de percée plates. Le temps de percée et temps de saturation croit avec l'augmentation de la taille de lit. La pente de la courbe-S entre t_p et t_s (dC/dt) diminue avec l'augmentation de la taille du lit de 06 à 12cm, indiquant que la courbe de percée devient plus raide avec la diminution de la taille de lit.

Comme prévu, une grande taille de lit a comme conséquence un grand volume d'eau traitée et un pourcentage d'élimination élevé du complexe. Nous avons observé pour la biomasse *P.mutilus* d'excellentes capacité de biosorption et efficacité d'élimination des ions de fer(III)-cyanure; 21.74 mg.g⁻¹ et 46%, respectivement pour une taille de lit de 12 cm. Par ailleurs, nous avons observé une performance de biosorption inférieure avec des tailles de lit inférieures, la performance de biosorption dépend habituellement de la quantité de l'adsorbant disponible pour la sorption [77].

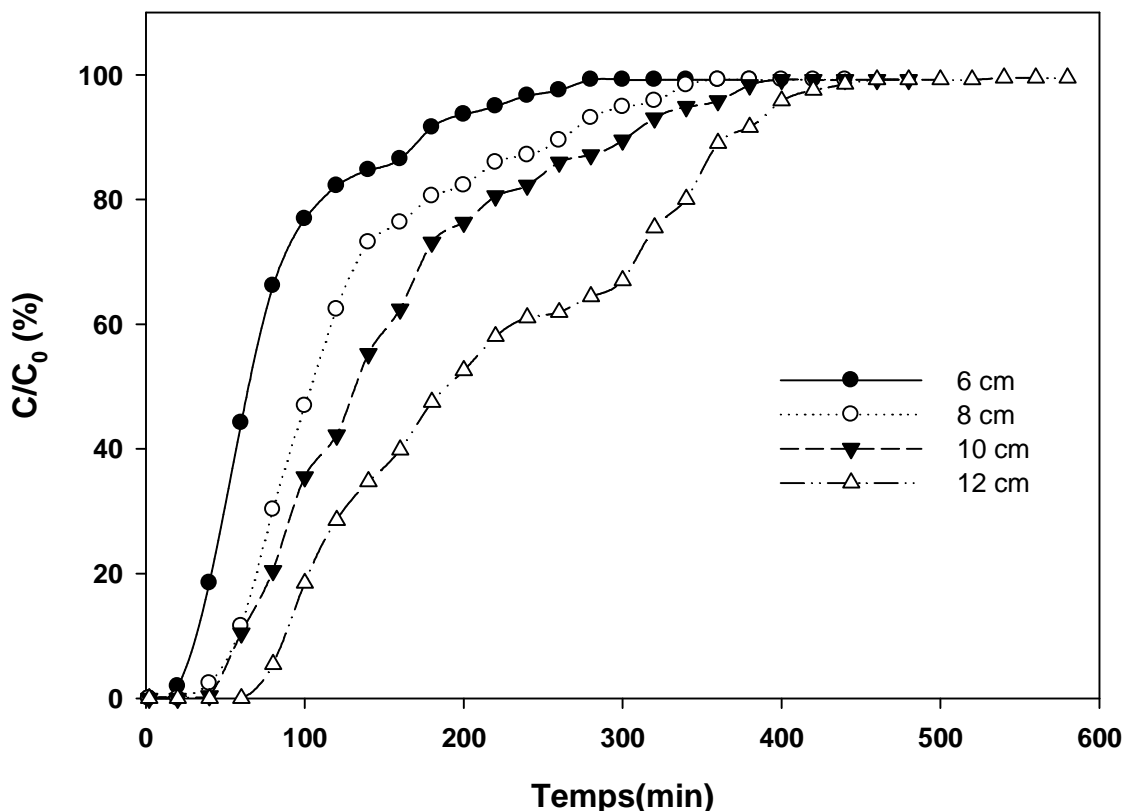


Figure V-3. Courbes de percée de la biosorption de l'anion hexacyanoferrate sur la biomasse *P.mutilus* à différentes tailles du lit

($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=12.5$, Biomasse brute, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$, Débit $D= 10\text{ml.min}^{-1}$, $\square H=6\text{cm}$ $\square H=8\text{cm}$ $\square H=10\text{cm}$ $\Delta H=12\text{cm}$)

V-4-1-2 Influence du mode de traitement de la biomasse

L'évolution de la concentration du complexe à la sortie de la colonne à lit fixe en fonction du temps pour les différentes fractions de biomasse est représentée sur la figure V-4. Nous constatons que le temps de percée pour la biomasse traitée par CH_3COOH est le plus important. Il est de 38mn, de 44mn, de 77mn et de 79mn respectivement pour la biomasse traitée par NaOH, HCl, CH_3COOH et la biomasse brute. Ces résultats peuvent être attribués à un facteur qui fait que les biomasses brute et traitée par CH_3COOH sont des adsorbants plus importants que les autres fractions de biomasse ce qui suppose une pénétration en profondeur des ions complexes dans les particules de biomasse pour atteindre des sites d'échanges internes. Les valeurs de la capacité d'adsorption au temps de percée (X_p), au temps de saturation (X_s) et à la capacité fractionnelle pour les différentes fractions de la biomasse sont indiquées dans le tableau V-2. Nous voyons, à travers ses résultats, que la biomasse brute et la biomasse traitée par CH_3COOH donnent les meilleures capacités de biosorption comparées aux autres fractions de la biomasse. Par conséquent, le mode de traitement chimique apporté à la biomasse n'apporte pas une amélioration significative de ses performances en colonne

comparé à ce que nous avons obtenu en système de batch pour l'élimination du complexe fer(III)-cyanure. Ceci peut s'expliquer par le fait que la cinétique de biosorption du complexe est lente et donc, les échanges entre adsorbant et adsorbât sont conditionnés par la vitesse d'écoulement du fluide à travers le lit de la biomasse.

Tableau V-2 Capacité d'adsorption aux temps de percée et de saturation pour différents types de biomasse

Type de Biomasse	B-NaOH	Biomasse brute	B-CH ₃ COOH	B-HCl
Capacité d'adsorption au point de percée (mg.g ⁻¹)	3,88	7,69	7,73	4,40
Capacité d'adsorption au point de saturation (mg.g ⁻¹)	12,95	21,37	17,42	15,30
Capacité fractionnaire (%)	32,99	41,20	33,41	37,33

V-4-1-3 Effet de la concentration du complexe sur la capacité de rétention

Des expériences ont été également entreprises à différentes concentrations en fer(III)-cyanure pour examiner la performance de la biosorption en continue de la biomasse *P.mutilus*. Les courbes de percée obtenues en faisant varier la concentration en fer(III)-cyanure de 100 à 1250mg/L pour un lit de taille de 12cm et de débit 10ml.min⁻¹ sont illustrées dans la figure V-5. En observant les courbes de percée, on constate que les temps de percée et de saturation diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en ions de fer(III)-cyanure, car une concentration élevée mène à la saturation rapide de la biomasse ce qui mènera à des courbes de percée plus raides. Toutefois, nous notons que la capacité maximale du fer(III)-cyanure est obtenue avec des concentrations élevées en fer(III)-cyanure. En passant d'une concentration de 100 à 1250 mg/L, les temps de percée et de saturation passent de 79 à 4 min et 411 à 168 min, soit une réduction de 95% et de 60% respectivement. Nous notons que plus la concentration du complexe de fer(III)-cyanure augmente et plus la capacité de biosorption au point de saturation X_s est meilleure (Fig.V-6).

Cependant, il convient de noter que le pourcentage d'élimination du fer(III)-cyanure a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale en fer(III)-cyanure. A des basses concentrations en complexe, les sites d'adsorption dans le biosorbant peuvent être suffisants pour l'ensemble des ions complexes. Avec l'augmentation de la concentration dans le corps dissous, le nombre d'emplacements disponibles pour la sorption deviennent moins comparés aux moles de fer(III)-cyanure présent. En ce qui concerne la capacité d'adsorption à la saturation X_s, nous notons qu'elle augmente avec la concentration du complexe pour atteindre une valeur qui correspond à une capacité d'adsorption maximale de 70mg.g⁻¹ pour un débit de 10ml.min⁻¹.

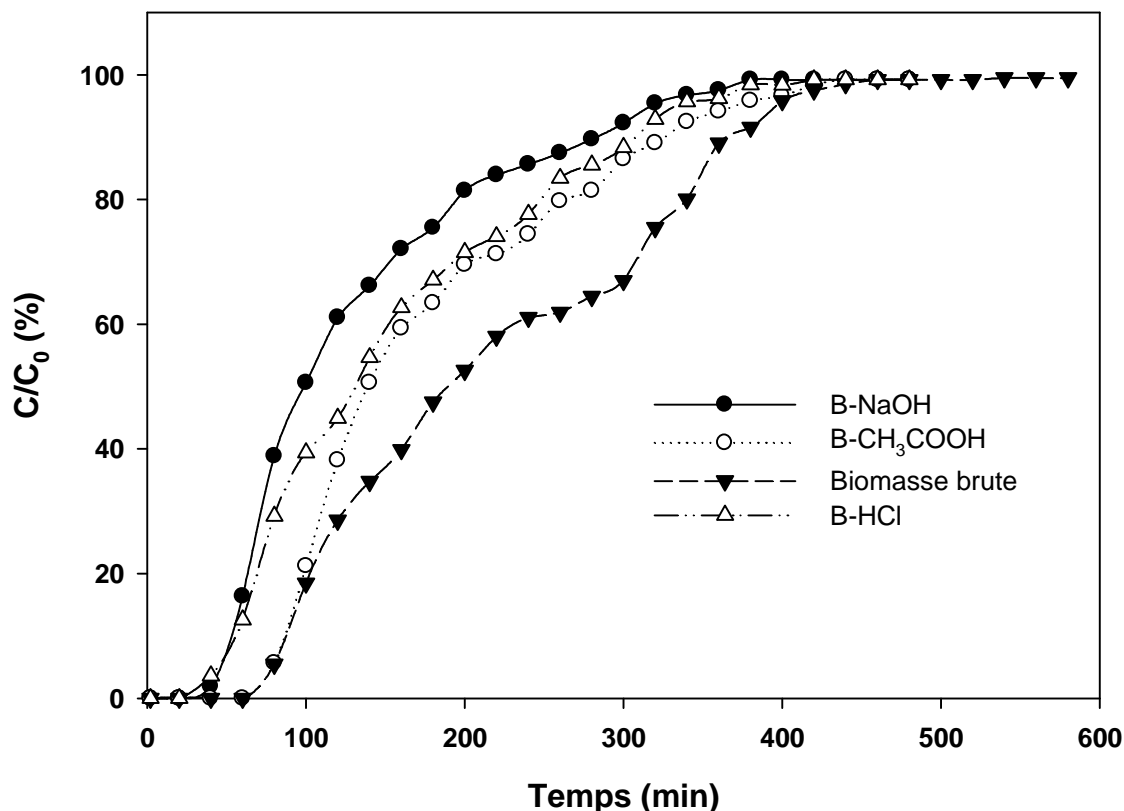


Figure V-4 Courbes de percée des différentes fractions de la biomasse pour la biosorption de l'ion fer(III)-CN en fonction du temps

($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=12.5$; $D=10 \text{ ml.min}^{-1}$, Diamètre des particules $400\text{-}500 \mu\text{m}$, $m=10 \text{ g}$, $H=12 \text{ cm}$; ● B-NaOH ○ B-Brute ▼ B-CH₃COOH △ B-HCl)

Cette valeur représente approximativement un dixième de la valeur de la capacité d'adsorption maximale obtenue dans un système fonctionnant en batch. La capacité fractionnelle de la biomasse dépend de la concentration initiale du complexe. Nous voyons à travers le Figure V-7 que la capacité fractionnelle de la biomasse augmente jusqu'à une concentration autour de 450 mg.L^{-1} , au delà de cette concentration la capacité fractionnelle diminue. Par contre, la hauteur de transfert de matière augmente avec l'augmentation de la concentration.

Nous pouvons dire que le traitement en colonne donne des résultats tout à fait comparables à ceux obtenus en batch pour un même temps de contact adsorbant-adsorbât. Par exemple pour une concentration de 1250 mg.L^{-1} , la capacité d'adsorption au point de saturation est de 67 mg.g^{-1} pour un temps de passage de 168min, un temps qui correspond approximativement au 1/10 du temps d'équilibre pour une même concentration en complexe réalisé dans un système en batch.

V-4-1-4 Influence du débit d'alimentation

Le débit est une caractéristique importante affectant la performance d'un biosorbant en mode continu. La figure V-8 montre les courbes de percée obtenues aux différents débits ($5\text{-}50 \text{ ml.min}^{-1}$) tandis que la taille de lit et la concentration en fer(III)-cyanure ont été maintenues constantes à 12cm et à 120 mg.L^{-1} respectivement. Les résultats de la figure V-8 montrent que

la biosorption du fer(III)-cyanure sur le *P.mutilus* dépend du débit. On relève qu'au plus bas débit ($5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$), nous obtenons la courbe de percée sous sa forme typique S. A des débits plus élevés, nous observons une percée et un épuisement (saturation) qui apparaissent plus tôt dus au temps de séjour insuffisants des ions complexes [78].

Le temps de séjour à l'intérieur de la colonne est un paramètre important dans la conception d'un procédé biosorption en colonne. Le transfert de masse externe ainsi que la diffusion intraparticulaire commandera le processus quand le débit est très bas; réciproquement, des débits plus élevés sont moins favorables à des systèmes de diffusion intraparticulaire. Avec des débits élevés, les ions complexes dans la solution n'auront pas tous un temps suffisant pour pénétrer et réagir avec les groupements fonctionnels, d'où des temps de percée

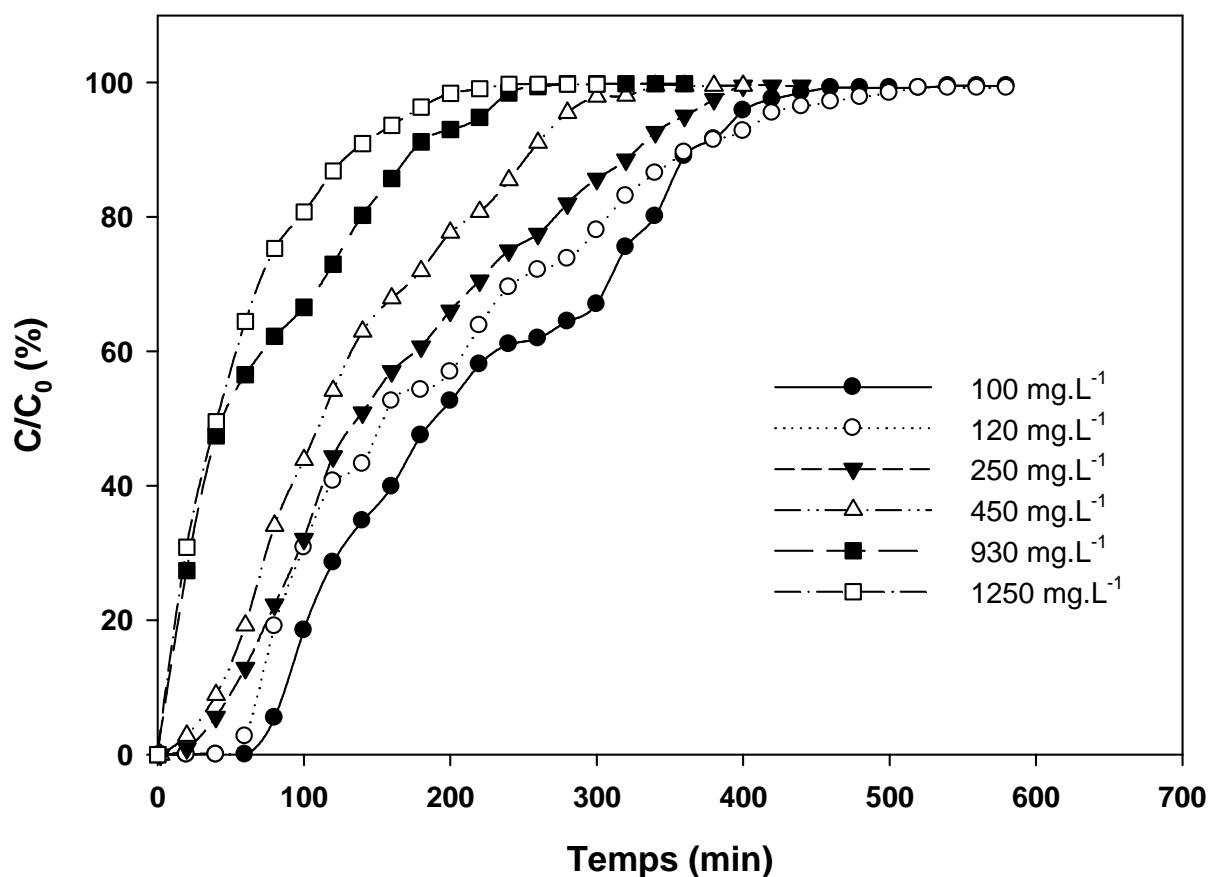


Figure V-5 Courbes de percée à différentes concentrations de l'ion fer(III)-CN en fonction du temps

($D=10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{pH } 12.5$, Biomasse brute, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$, $m=10\text{g}$, $H=12\text{cm}$;

● $\text{Co}=100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ○ $\text{Co}=120\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ▼ $\text{Co}=250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ▲ $\text{Co}=450\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ■ $\text{Co}=930\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
□ $\text{Co}=1250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

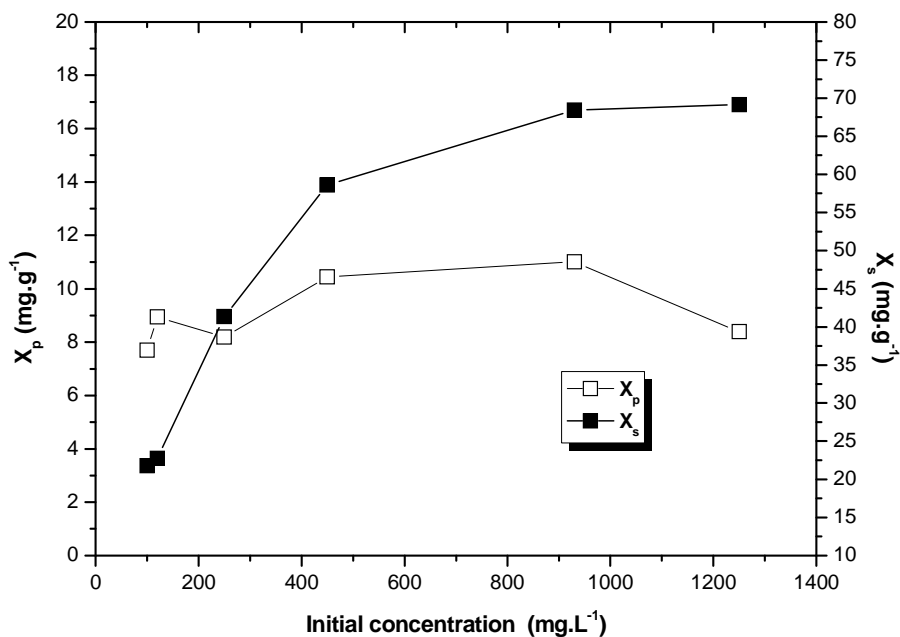


Figure V-6. Evolution de la capacité de biosorption aux temps de percée et de saturation en fonction de la concentration initiale de l'ion fer(III)-CN
(□ X_p, ■ X_s)

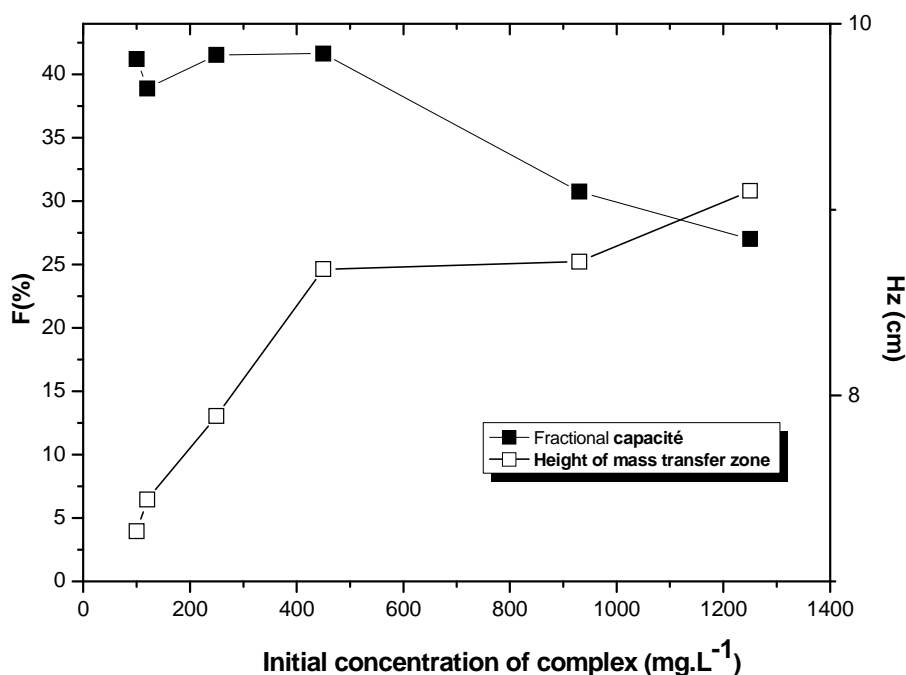


Figure V-7. Evolution de capacité fractionnaire et de la hauteur de la zone de transfert de masse en fonction de la concentration initiale du fer(III)-CN
(■ Fractional capacity, □ Height of mass transfer zone)

très court. Toutefois, le profil de vitesse de passage du fluide qui est étroitement lié aux conditions hydrodynamiques, peut être un autre paramètre à prendre en considération dans le dimensionnement de la colonne; ainsi par exemple pour des faibles débits, un chemin préférentiel peut se créer à travers le lit de la biomasse rendant une partie de la biomasse non opérationnelle. De ce fait, le débit devient un paramètre à optimiser dans le cas des procédés de traitement en colonne.

Ainsi, en passant d'un débit de $5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ à $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, le temps de percée et le temps de saturation passent, respectivement, de 117min à 6min et de 674min à 69min, avec une réduction respective de 95% et de 90%. Mais en ce qui concerne le volume de percée et le volume de saturation, ils atteignent un maximum autour d'un débit de $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (Fig.V-9). Les mêmes conclusions ont été notées avec les capacités d'adsorption aux temps de saturation et de percée (Fig.V-10). En passant d'un débit de $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ à $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant respectivement à une charge hydraulique de $1.66\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et $4.1\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, la capacité d'adsorption au temps de saturation diminue de plus de 57%, et inversement en passant de 5 à $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, une augmentation de 52% est observée. Ceci démontre particulièrement l'importance et la prédominance des phénomènes qui régissent le transfert de matière, à savoir le transfert de masse externe et la diffusion intraparticulaire, en fonction des conditions hydrodynamiques à travers le lit de la biomasse.

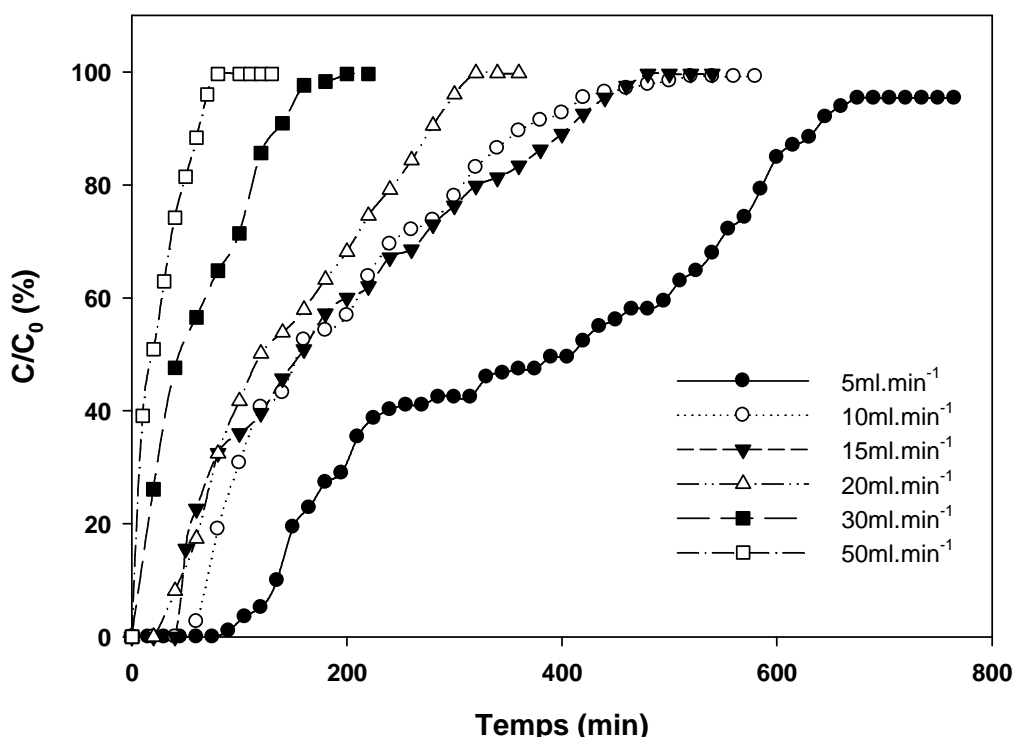


Figure V-8 Courbes de percée à différents débits pour la biosorption de l'ion fer(III)-CN par la biomasse *P. mutilus* en fonction du temps

($C_0=120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=12.5$, $m=10\text{g}$, $H=12\text{cm}$, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$; ● $5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; ○ $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; ▼ $15\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; △ $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; ■ $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; □ $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

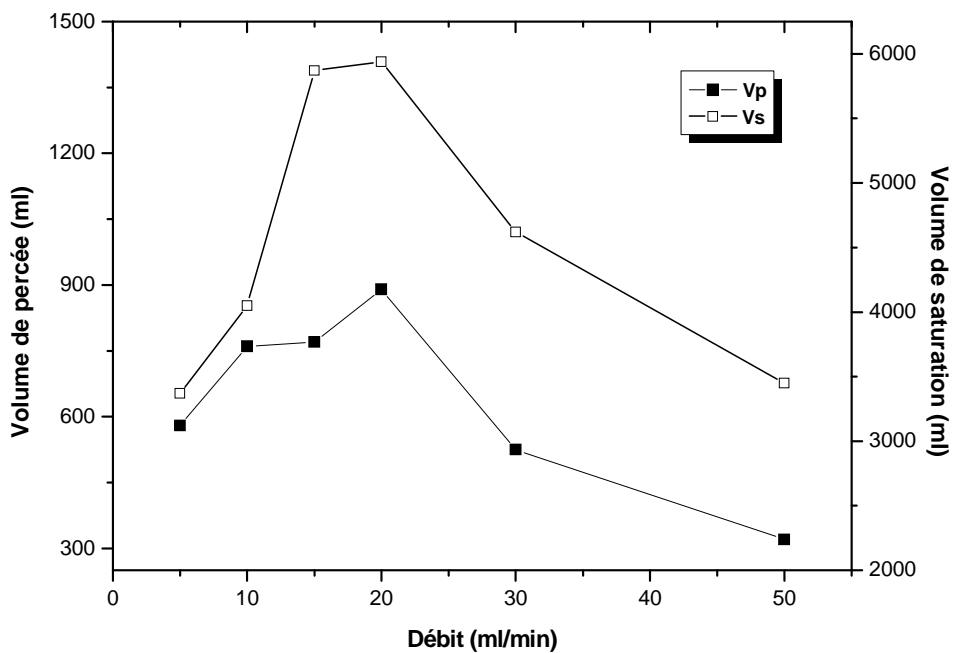


Figure V-9. Evolution des volumes de percée et de saturation en fonction du débit d'alimentation
(■ V_p , □ V_s)

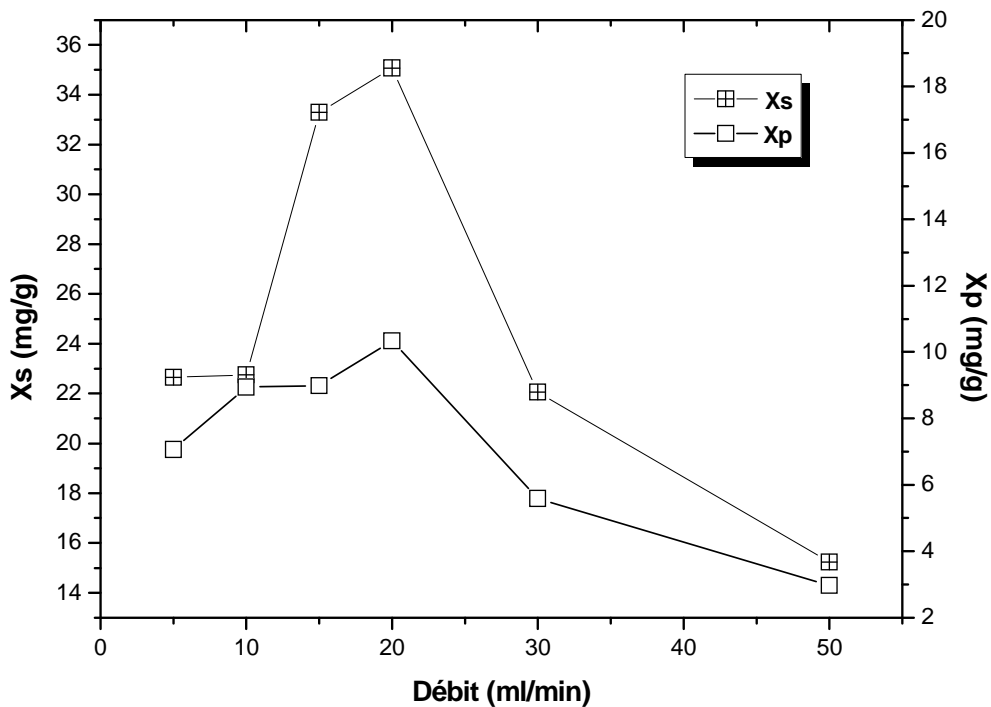


Figure V-10. Evolution des capacités de biosorption aux temps de percée et de saturation
(□ X_p , ■ X_s)

V-4-2 Modèle mathématique

Les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson aboutissent à des courbes de percées pour toutes les conditions examinées avec des coefficients de corrélation très élevés. La constante (k_{Th}), qui caractérise le taux de transfert du corps dissout à partir du liquide à la phase solide, augmente en général avec la diminution de la taille du lit de la biomasse, l'augmentation du débit du fluide et la décroissance de la concentration initiale en complexe. Inversement, les valeurs maximales de la capacité d'adsorption de la colonne (q_0) augmentent jusqu'à atteindre un maximum autour de $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ puis diminuent. Cette tendance indique que le transfert de masse externe et la diffusion intraparticulaire règnent ensemble sur la cinétique d'adsorption et la prédominance de l'un sur l'autre se réalise selon les conditions hydrodynamiques du système d'adsorption.

Dans toutes les conditions expérimentales (hauteur du lit, débit, concentration initiale en fer (III)-cyanure), le modèle prévoit une capacité d'adsorption (q_0) qui est du même ordre de grandeur que celle déterminée expérimentalement. Par exemple, pour une concentration du complexe de 100 mg/l et un débit de $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, le modèle de Thomas envisage une capacité d'adsorption maximale de $21,28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ comparée à la valeur expérimentale de $21,37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Pour un débit de $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ et une concentration de 120 mg/l , le modèle donne une capacité maximum de $34,53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour une capacité expérimentale de $35,05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. La comparaison des courbes de percée obtenues expérimentalement avec ceux prévue en utilisant le modèle de Thomas et le modèle de MDF dans les conditions de taille de lit (12 cm), de débit ($10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) et de la concentration en fer(III)-cyanure ($930 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) sont montrées respectivement dans les figures V-11 et V-12. Les valeurs des paramètres du modèle k_{YN} (constante) et de τ déterminées à partir de la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées de la droite $\ln[C/(C_0 - C)]$ en fonction du temps (t) pour différentes profondeurs de lit, de concentrations en fer(III)-cyanure et de débits sont présentés dans le tableau V-3. La constante cinétique dans le modèle de Yoon-Nelson (k_{YN}) suit la même tendance que celle de la constante cinétique dans le modèle de Thomas (k_{Th}). Le temps requis pour la percée de 50% d'adsorbat (τ) obtenue à partir du modèle de Yoon-Nelson est en accord avec les données expérimentales pour les conditions opératoires examinées.

Les constantes du modèle MDR (a_{mdr} et b_{mdr}) sont données dans le tableau V-3. Nous notons que le coefficient de corrélation pour le modèle MDR est en général inférieur à ceux des modèles de Thomas et de Yoon-Nelson.

V-4-3 Régénération du biosorbant

La réutilisation de l'adsorbant est d'une importance cruciale dans l'industrie de traitement et de récupération des polluants dans les eaux usées. Il est donc souhaitable d'étudier la désorption de l'adsorbat et la régénération du biosorbant pour un autre cycle [79]. Le choix du

régénérant doit reposer sur un certains nombre de critères, il doit être non destructif de la biomasse, non polluant et à des coûts raisonnables [80].

Le lit de la biomasse saturé doit être régénéré et réutilisé. L'étude de la régénération est réalisée pour trois cycles de sorption à $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et de désorption à $5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La colonne est remplie avec 10g de biomasse *P.mutilus* correspondant à une hauteur initiale du lit de 12cm.

Après saturation du lit de la biomasse par une solution de $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de complexe, nous avons comparé l'efficacité de plusieurs régénérants sur la quantité du polluant relargué par la biomasse mais réalisé dans un système fonctionnant en batch sous une vitesse d'agitation de $150\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous avons travaillé avec des concentrations du régénérant ne dépassant pas 1N car au-delà, il peut se produire une destruction excessive de la matière biologique contenu dans la biomasse.

L'évolution de la concentration des ions du complexe cyanuré $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en fonction de la concentration du régénérant est représentée sur la figure V-13. Nous notons que la meilleure désorption du complexe est obtenue en milieu acide avec une concentration de 0,5N de HCl. La désorption du complexe par NaCl est très faible. Ces résultats sont prévisibles puisque dans notre cas, nous avons constaté qu'une meilleure biosorption du complexe cyanuré s'est produit en milieu alcalinisé dans un système réalisé en batch.

Le lit de la biomasse saturé a été régénéré sur colonne à contre courant avec HCl comme éluant à une concentration de 0.5N pour des débits de 5, 8 et $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. L'évolution de la concentration du complexe désorbée, pour une régénération à contre-courant, au cours du temps est représentée par la figure V-14 pour les différents débits d'alimentation.

Tableau V-3 Les paramètres des modèles de Thomas, Yoon-Nelson et de MDF

(a) Pour les différentes concentrations initiale du complexe (Biomasse brute)

H (cm)	Débit (ml.min ⁻¹)	Co (mg.L ⁻¹)	Modèle de Thomas			Modèle de Yoon-Nelson			Modèle MDR		
			k _{Th}	q _o	R ²	k _{YN}	τ	R ²	a _{mdr}	b _{mdr}	R ²
12	10	100	1,38.10 ⁻⁴	21,28	0,922	0,014	212,7	0,922	2,86	1,90	0,918
12	10	120	1,10.10 ⁻⁴	22,94	0,895	0,013	191,1	0,895	2,68	1,65	0,945
12	10	250	0,60.10 ⁻⁴	41,67	0,953	0,015	166,7	0,953	2,39	1,38	0,976
12	10	450	0,42.10 ⁻⁴	58,12	0,958	0,019	129,2	0,958	2,45	1,09	0,966
12	10	930	0,19.10 ⁻⁴	53,57	0,984	0,018	57,6	0,984	1,55	0,47	0,914
12	10	1250	0,19.10 ⁻⁴	52,40	0,988	0,024	41,9	0,988	1,79	0,38	0,956

(b) Pour les différents débits (Biomasse brute)

H (cm)	Débit (ml/min)	Co (mgL ⁻¹)	Modèle de Thomas			Modèle de Yoon et Nelson			Modèle MDR		
			k _{Th}	q _o	R ²	k _{YN}	τ	R ²	a _{mdr}	b _{mdr}	R ²
12	5	120	0,59.10 ⁻⁴	22,18	0,884	0,007	369,9	0,884	2,34	1,65	0,843
12	10	120	1,10.10 ⁻⁴	22,94	0,895	0,013	191,1	0,895	2,68	1,65	0,945
12	15	120	0,82.10 ⁻⁴	31,06	0,974	0,010	172,6	0,974	1,82	2,11	0,929
12	20	120	1,43.10 ⁻⁴	34,53	0,947	0,017	143,8	0,947	2,32	2,42	0,929
12	30	120	2,49.10 ⁻⁴	19,64	0,951	0,030	54,6	0,951	1,95	1,31	0,834
12	50	120	4,70.10 ⁻⁴	12,03	0,972	0,056	20,1	0,972	1,67	0,86	0,854

(c) Pour les différents traitements chimique de la biomasse (Hauteur du lit 12cm)

Biomass	Flow rate (ml.min ⁻¹)	Co (mg.L ⁻¹)	Thomas model			Yoon-Nelson model			MDR model		
			k _{Th}	q _o	R ²	k _{YN}	τ	R ²	a _{mdr}	b _{mdr}	R ²
B-Raw	10	100	1,38.10 ⁻⁴	21,28	0,922	0,014	212,9	0,922	2,86	1,90	0,918
B-NaOH	10	100	1,50.10 ⁻⁴	16,39	0,824	0,018	136,6	0,824	2,78	1,17	0,955
B-CH ₃ COOH	10	100	1,29.10 ⁻⁴	20,65	0,912	0,015	172,2	0,912	3,19	1,58	0,962
B-HCl	10	100	1,38.10 ⁻⁴	18,75	0,912	0,017	156,3	0,912	2,58	1,31	0,974

(d) Pour les différentes hauteurs du lit (Biomasse brute)

H (cm)	Débit (ml.min ⁻¹)	Co (mg.L ⁻¹)	Modèle de Thomas			Modèle Yoon-Nelson			Modèle MDR		
			k _{Th}	q _o	R ²	k _{YN}	τ	R ²	a _{mdr}	b _{mdr}	R ²
6	10	100	2,15.10 ⁻⁴	6,83	0,908	0,022	68,3	0,908	2,46	0,67	0,986
8	10	100	1,66.10 ⁻⁴	11,61	0,990	0,017	116,2	0,990	2,79	1,10	0,980
10	10	100	1,56.10 ⁻⁴	14,62	0,956	0,016	146,2	0,956	2,80	1,31	0,990
12	10	100	1,38.10 ⁻⁴	21,28	0,922	0,014	212,7	0,922	2,87	1,90	0,918

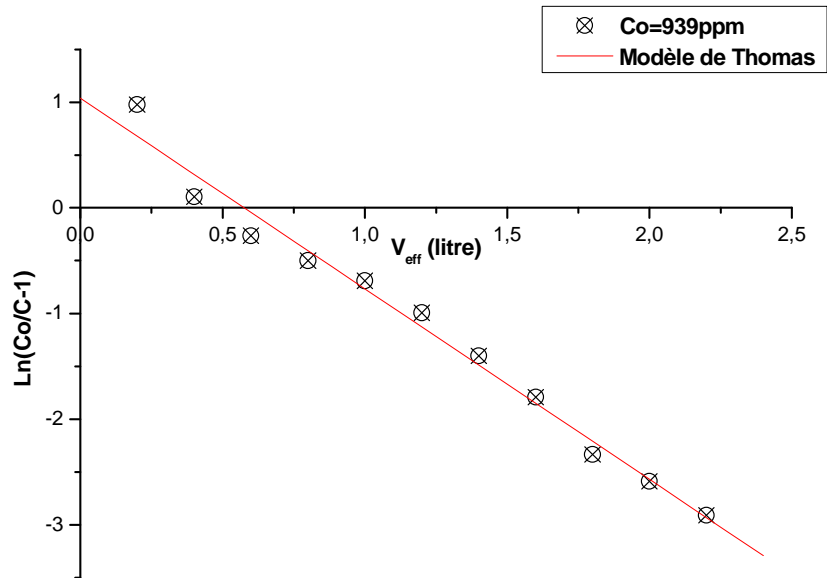


Figure V-11 Comparaison entre les données expérimentales et les données des modèles de Thomas
 ($D=10ml.min^{-1}$, $Co= 930mg.L^{-1}$, $H=12cm$)

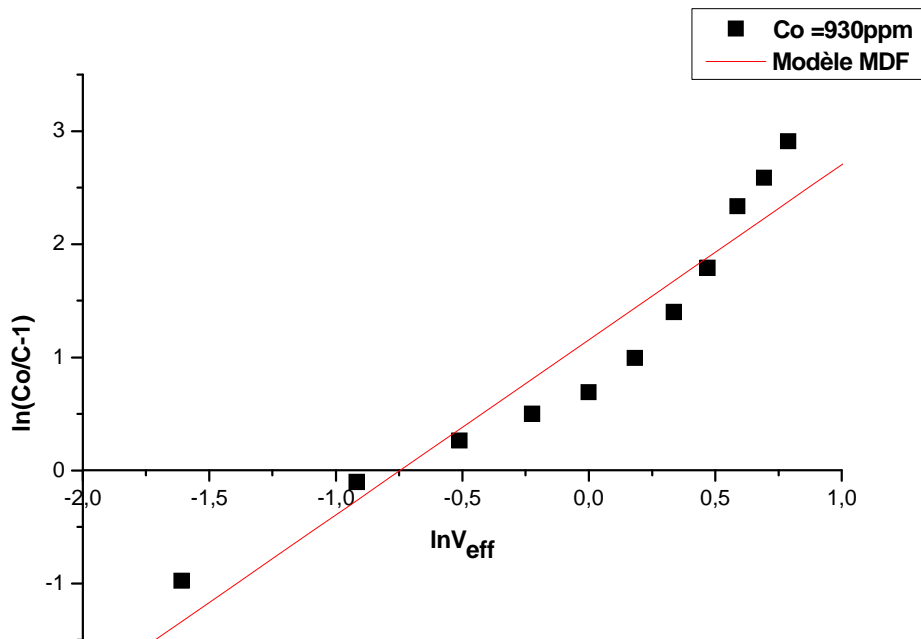


Figure V-12 Comparaison entre les données expérimentales et les données des modèles de MDF
 ($D=10ml.min^{-1}$, $Co= 930mgL^{-1}$, $H=12cm$)

Les courbes d'élution observées dans le premier cycle ont montré une tendance semblable ; une hausse forte au début, suivi d'une diminution progressive. Le procédé d'élution a été suivi avec un débit de $5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une moyenne de 80min, comparée à 400min pour le processus de sorption, ce qui a eu comme conséquence les solutions fortement concentrées de complexe avec seulement un petit volume d'éluant.

Par exemple, dans le premier cycle à $t=10\text{min}$, la concentration du complexe dans l'effluent est de $600\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Le facteur de concentration [81], qui peut être utilisé pour évaluer le succès global du processus de biosorption, peut être défini comme étant le rapport du volume de l'effluent traité (dans le processus de sorption) à celui d'éluant utilisé (dans le procédé de désorption). Le facteur de concentration global pour le premier cycle est autour de 10.

Les courbes de percée et d'élution pour l'ensemble des trois cycles sont présentées respectivement dans la figure V-15A et la figure V-15B. Nous notons une diminution considérable de la capacité d'adsorption du complexe dans le deuxième et troisième cycle. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption au point de saturation pour le premier, le deuxième et le troisième cycle passe respectivement de 21.74 à 10.52 et à $9.31\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ce qui correspond à un abattement de plus de 50% de la capacité de la biomasse.

A la fin du troisième cycle, nous avons observé une diminution de 16% du poids sec du biosorbant. Nous avons observés au cours de la progression du cycle de régénération une diminution du temps de saturation et du temps de percée qui peut avoir comme conséquence un rétrécissement de la zone de transfert de matière. L'usage continu du lit de la biomasse peut entraîner sa détérioration [82], dû probablement à la nature pâteuse de la biomasse et à l'acidité du régénérant.

Cette observation a clairement précisé que les dommages de la biomasse et l'inaccessibilité aux sites accepteurs dans les cycles postérieurs peuvent être responsables de ce résultat. Egalement, la capacité d'adsorption de la biomasse est fortement liée à l'étape précédente d'élution, puisque l'élution prolongée peut détruire les sites accepteurs ou l'élution insatisfaisante peut permettre aux ions complexes de rester emprisonner dans les sites de la biomasse.

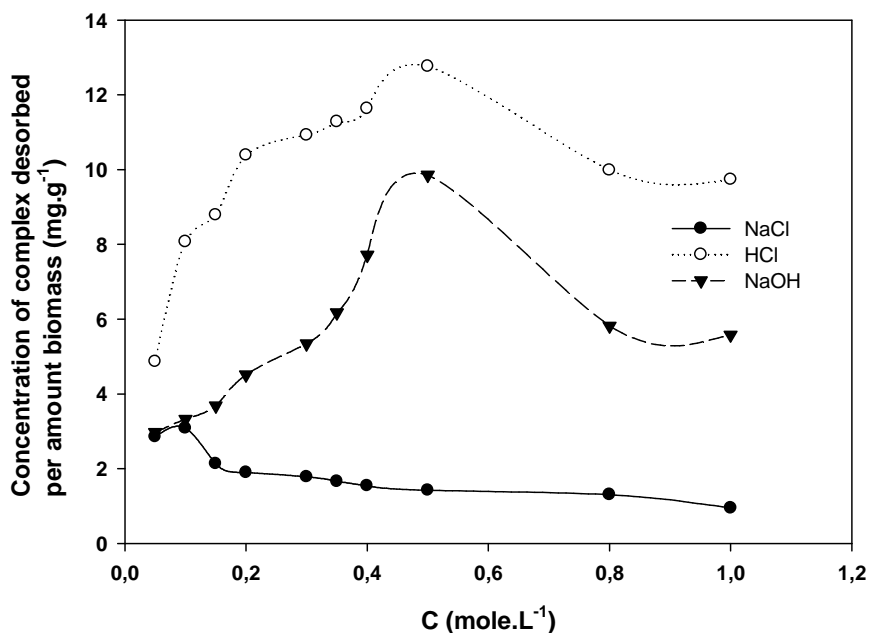


Figure V-13. Evolution de concentration du complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ relargué en fonction de la concentration des éluants dans un système en batch

(Biomasse brute, Diamètres des particules 400-500 μm , Vitesse d'agitation 150rpm, \bullet NaCl; \circ HCl; \blacktriangledown NaOH désorbant)

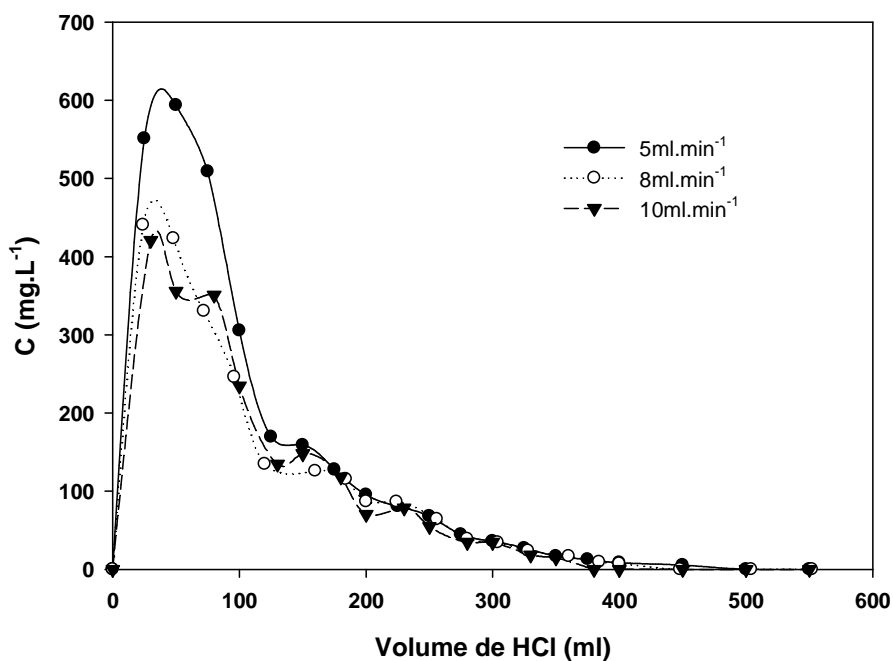


Figure V-14 Evolution de la concentration du complexe ferIII-CN en fonction du volume du régénérant pour différents débits de circulation

(Biomasse brute, Diamètre des particules 400-500 μm , 0,5N HCl desorbent. Débit \bullet 5ml.min⁻¹; \circ 8ml.min⁻¹; \blacktriangledown 10ml.min⁻¹)

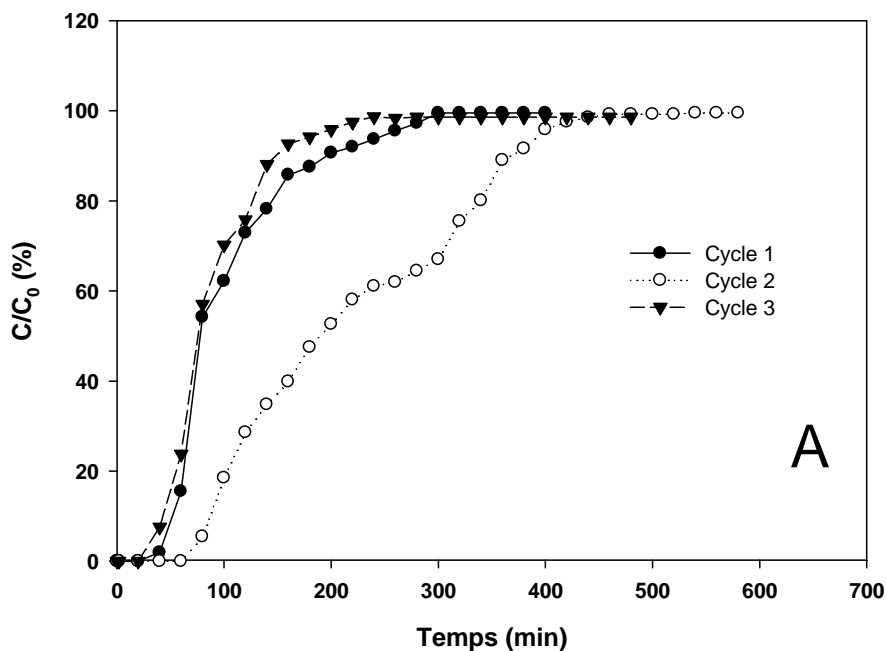


Figure V-15A. Courbes de percée de la biosorption de l'ion fer(III)-CN par la biomasse *P.mutilus* pour trois cycles de sorption
 (Débit $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$; $C_0=100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=12.5$; ● Cycle 1 ; ○ Cycle 2 ; ▼ Cycle 3)

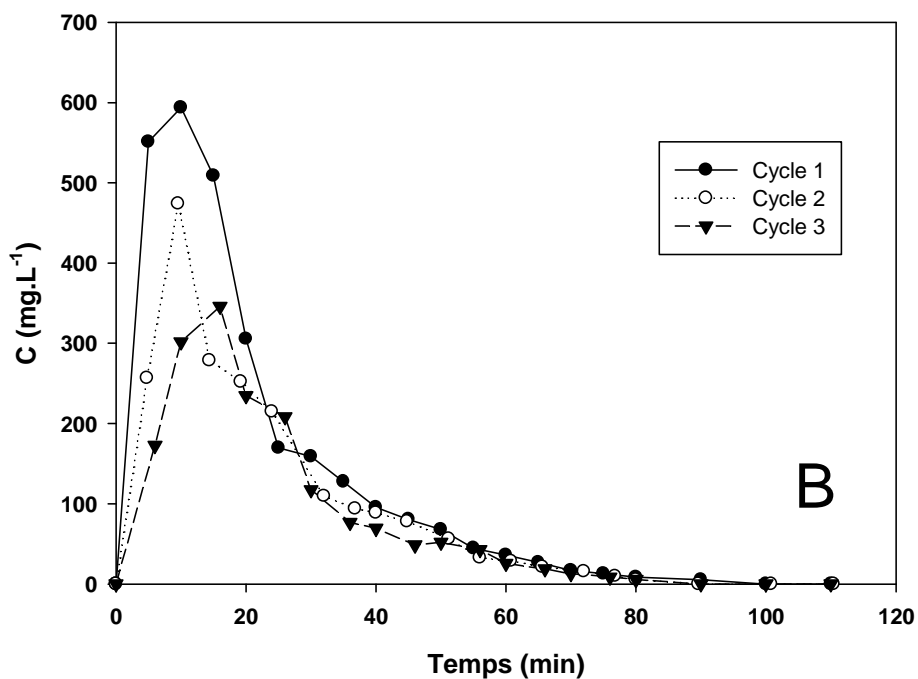


Figure V-15B Courbes d'élution de l'ion fer(III)-CN avec 0.5N de HCl pour trois cycles de régénération
 (Débit $5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Diamètre des particules $400\text{-}500\mu\text{m}$; ● Cycle 1 ; ○ Cycle 2 ; ▼ Cycle 3)

V-5 Conclusion

Les performances de la biosorption de *P.mutilus* ont été étudiées dans un lit fixe pour le traitement d'une solution aqueuse contenant du complexe de fer(III)-cyanure. Nous avons par ailleurs constaté sur des expériences réalisés en batch que la meilleure biosorption est obtenue pour un pH 12.5 avec une capacité maximale de 620 mg.g⁻¹.

Les expériences en continue ont montré l'importance de la hauteur du lit, du débit et de la concentration en complexe. L'augmentation de la hauteur du lit et de la concentration du complexe entraîne une augmentation des performances de la colonne. Par contre, bien que la diminution des débits entraîne une augmentation des temps de percée et de saturation, une meilleure efficacité du lit de la biomasse est acquise pour un débit autour de 20ml.min⁻¹ et qui correspond à une meilleure capacité de biosorption et à un meilleur volume d'eau usagée traitée, cela démontre la concurrence existante en l'occurrence entre les phénomènes de transfert de masse externe et la diffusion intraparticulaire. Les résultats ont montré que les prétraitements chimiques de la biomasse n'apportent pas une amélioration de sa capacité de biosorption dans un système en colonne. Nous avons également démontré que les données expérimentales pourraient être décrites par les modèles de Thomas et du Yoon-Nelson. Une solution de HCl 0.5N s'est avérée être le meilleur éluant pour désorber les ions de fer(III)-cyanure fixés dans la biomasse. La biomasse *P.mutilus* en colonne a été régénérée en utilisant le HCl 0.5N et réutilisée pour trois cycles de biosorption du fer (III)-cyanure. Par ailleurs, nous avons noté une diminution importante de la capacité de biosorption du fer(III)-cyanure durant les trois cycles, en raison probablement de la détérioration progressive de la biomasse dans les cycles répétés. Globalement, les résultats de nos expériences avec ceux acquis avec les travaux en batch démontrent que le *P.mutilus* a toutes les caractéristiques intrinsèques pour être utiliser dans le traitement des eaux usées contenant les complexes cyanurés.

Chapitre VI

Oxydation électrochimique des ions cyanures basée sur la génération in situ des ions hypochlorite

Chapitre VI Oxydation électrochimique des ions cyanures basée sur la génération in situ des ions hypochlorite

VI-1 Introduction

Nous avons vu que la biosorption par *P.mutilus* présente une bonne affinité vis-à-vis des ions métalliques sous formes libres ou complexes. Elle permet, par conséquent, la concentration des métaux complexe jusqu'à 600mgg^{-1} de biomasse. Par contre, les ions cyanures, dû fait probablement de leurs mobilités, n'ont montré aucune aptitude à être adsorbés par la biomasse *P.mutilus* dans un milieu alcalin. Il est donc impératif dû fait de sa grande toxicité et du fait qu'il accompagne toujours les complexes métalliques de cyanures dans les effluents industriels, de prévoir un traitement d'élimination approprié de ce composé.

La combinaison de la biosorption et de l'oxydation électrochimique peut présenter un grand avantage sur le plan énergétique ainsi que sur le plan technologique. L'élimination des métaux sous les différentes formes par biosorption permet une utilisation plus simple et plus aisée du procédé d'électro-oxydation.

Dans cette partie du travail, une étude a été effectuée pour l'élimination des ions cyanures libres dans un réacteur électrochimique bipolaire en utilisant des électrodes en carbone graphite à bon marché dans un système fonctionnant en batch. Une oxydation anodique directe et une oxydation anodique indirecte ont été réalisées en fonction des différents paramètres afin d'évaluer leurs performances dans le traitement des ions cyanures.

VI-2 Matériel et méthodes

VI-2-1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental schématisé sur la figure VI-1 est constitué des éléments suivants :

- Un générateur électrique de type: DC-Constanter PHYWE Germany
- Un ampèremètre de Type PCB.2128, pour la mesure de l'intensité de courant entre les deux électrodes.
- Un voltmètre de type Chauvin Arnoux pour la mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes
- Bain-marie thermostaté de type techne tempette junior TE-8J, pour maintenir une température constante du milieu réactionnel
- Agitateur magnétique de type Heidolph MR 3001K, pour homogénéiser le milieu réactionnel
- Deux électrodes en carbone graphite de dimension $16 \times 3.5 \times 0.3$ (cm³)

VI-2-2 Réactifs et analyses

Tous les réactifs utilisés sont du type pour analyse (MERCK). Les solutions de cyanures libres sont préparées à base de KCN pur à 99%. L'ajustement du pH est effectué par du NaOH 99% ou du HCl 33%. Le Chlorure de sodium utilisé est d'une pureté de 99.5%.

Les cyanures libres et complexes sont analysés de la même manière que dans la partie précédente (chapitre IV). Le chlore actif est analysé par la méthode iodométrique [83].

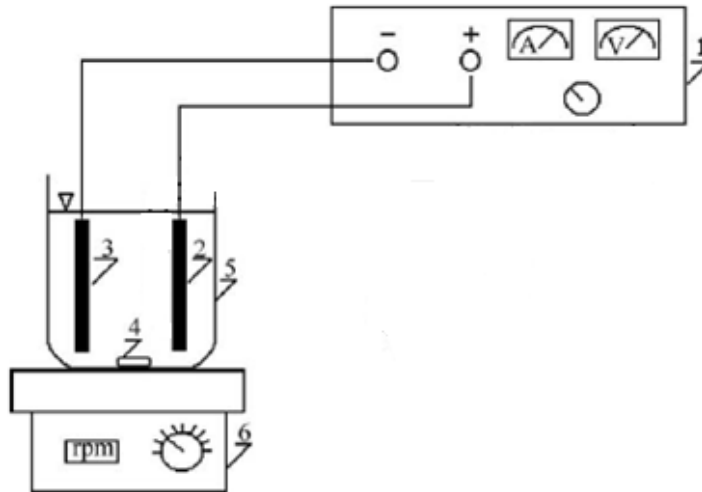


Figure VI-1 Schéma du dispositif expérimental

(1 : Générateur de tension 2 : Anode 3 : Cathode 4 : Barreau magnétique 5 : Cellule électrochimique 6 : Agitateur magnétique)

VI-3 Résultats et discussion

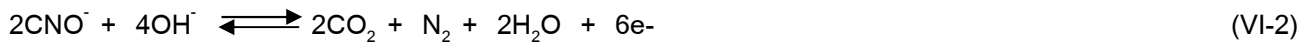
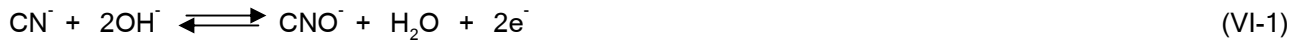
VI-3-1 Oxydation anodique directe

VI-3-1-1 Influence du pH

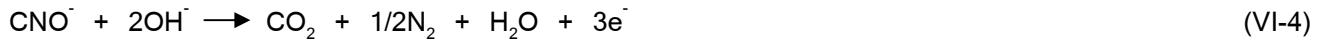
L'étude de l'influence du pH du milieu sur l'élimination de l'ion cyanure est réalisée pour une densité de courant donnée. Nous avons réalisé cette expérience à température ambiante et dans un intervalle de pH compris entre 9 et 12.5, un intervalle qui ne favorise pas l'émanation de l'acide cyanhydrique et qui correspond à une meilleure sensibilité de l'électrode de mesure de l'ion cyanure. Les différentes solutions de cyanures ont été préparées avec de l'eau distillée d'une conductivité ne dépassant pas $07\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Nous constatons que plus le pH diminue plus la cinétique d'élimination du cyanure devient lente (figure VI-2), ce qui montre que Le processus réactionnel de l'oxydation de cyanure dépend de la concentration des hydroxydes, comme cela est indiqué par plusieurs auteurs [84-86]. Le cyanure est d'abord oxydé en cyanate, et ensuite en CO_2 et N_2 selon les réactions suivantes:

Dans un milieu très alcalin (pH=12):



Dans un milieu faiblement alcalin ou neutre (pH=7.0-11.7):



Dans un milieu faiblement acide (pH=5.2-6.8):



Comme les montrent les Eq. (VI-1), Eq. (VI-2) et Eq. (VI-4) il y'a diminution des ions hydroxydes pendant l'oxydation anodique des ions cyanure, en tenant compte des coefficients stœchiométriques des trois équations (VI-1), (VI-2) et (VI-4), la consommation des ions hydroxydes pour l'oxydation directe de cyanure en cyanate est dans le rapport molaire OH^-/CN^- de 2. Le dépassement de ce rapport molaire au-dessus de deux peut être probablement provoqué par des réactions parasites dues à une évolution de l'oxygène dans le système réactionnelle, favorisée par des pH élevés.

Quand l'élimination du cyanure en cyanate suit la voie des réactions (VI-1) et (VI-2), aucun ammonium libre ne devra être observé. Cependant, le cyanate peut également se décomposer pour produire de l'ammonium (Eq., (VI-6)) [87]:



La figure VI-3 montre l'évolution de pH au cours du processus d'oxydation anodique des ions cyanures. Nous constatons que le rapport molaire OH^- consommé par CN^- éliminé est plus important pour des pH élevés, ce qui montre que l'augmentation des ions hydroxydes au niveau de l'anode entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation des ions cyanures pour une densité de courant donnée. Pour des milieux peu alcalinisés, nous constatons dans les premières minutes une chute importante du pH due à une consommation rapide des ions hydroxydes qui par la suite augmente pour se stabiliser autour d'une valeur donnée. En absence d'une densité de courant, le pH reste relativement constant au cours du temps pour les différents pH étudiés.

VI-3-1-2 Influence de la densité de courant

La densité de courant exerce une influence considérable sur le taux d'élimination des ions cyanures (figure VI-4). Ainsi, en passant d'une densité de 0.012 A.cm^{-2} à 0.048 A.cm^{-2} pour un pH de 12.5, on constate pour une durée de contact de 200 min que le taux d'abattement passe respectivement de 80 à 100%. Un abattement total du cyanure est obtenu pour une durée approximative de 200min, 230min et 400min respectivement pour des densités de courant de 0.048 , 0.024 et 0.012 A.cm^{-2} . Ce qui montre que plus la densité est importante, plus il y'a une accumulation des ions OH^- au niveau de l'anode favorisant ainsi l'oxydation progressive des ions cyanures.

Les effluents industriels contiennent une certaine teneur en ions chlorures, leur présence est à l'origine de la formation des oxydants provenant de la réaction de réduction électrochimiques. Dans ce qui suit, nous allons étudier l'électro-oxydation par génération in situ d'oxydant ou l'oxydation anodique indirecte en faisant varier différents paramètres en l'occurrence le pH, la densité de courant et la concentration en ions chlorures.

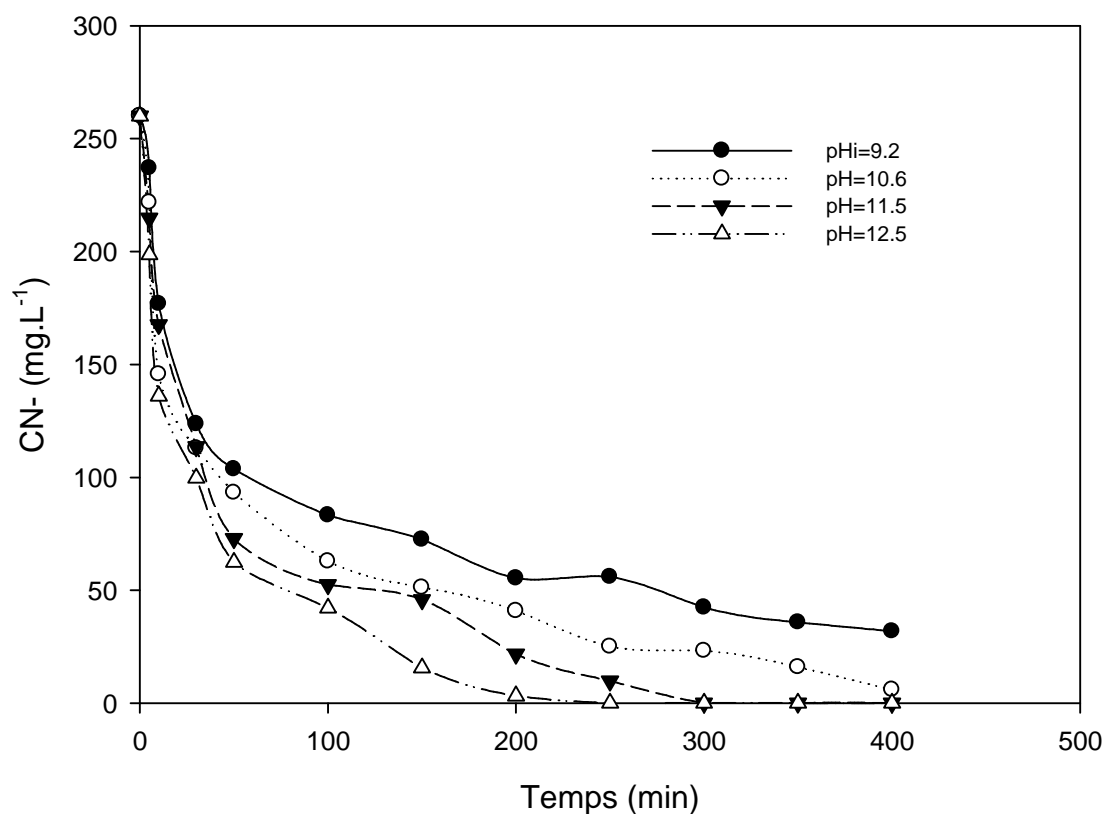


Figure VI-2. Influence du pH initial du milieu sur l'élimination de l'ion cyanure pour une densité de courant de 0.024 A.cm^{-2}
(Sous agitation, $[\text{CN}]_0=260 \text{ mg.L}^{-1}$)

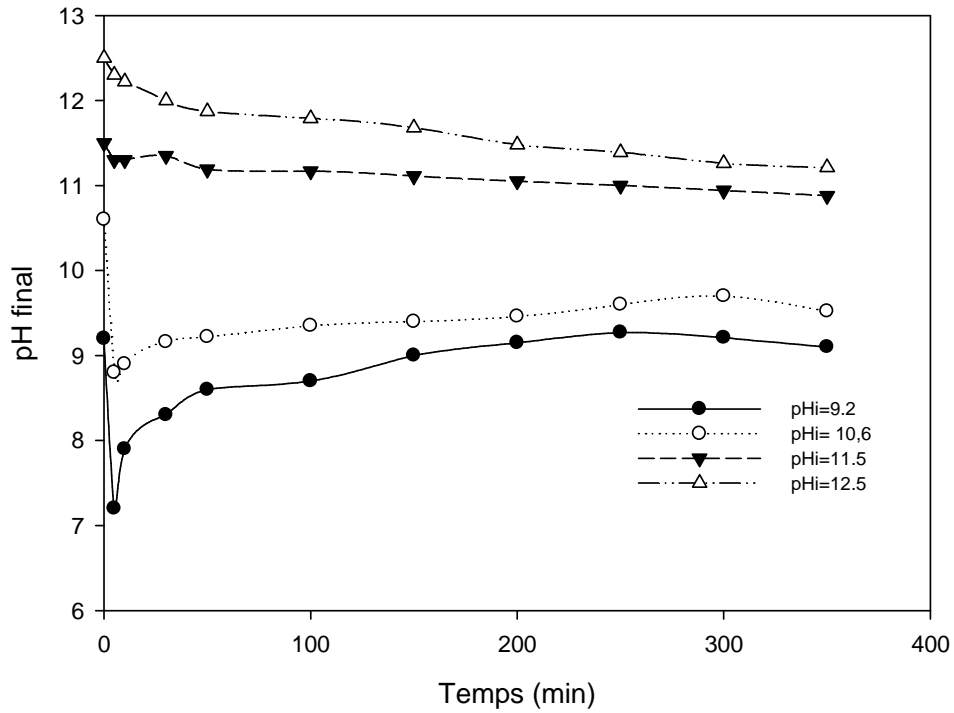


Figure VI-3. Evolution du pH au cours de l'oxydation anodique des ions cyanures pour une densité de courant 0.024 A.cm^{-2}
(Sous agitation, $[\text{CN}]_0=260\text{mgL}^{-1}$)

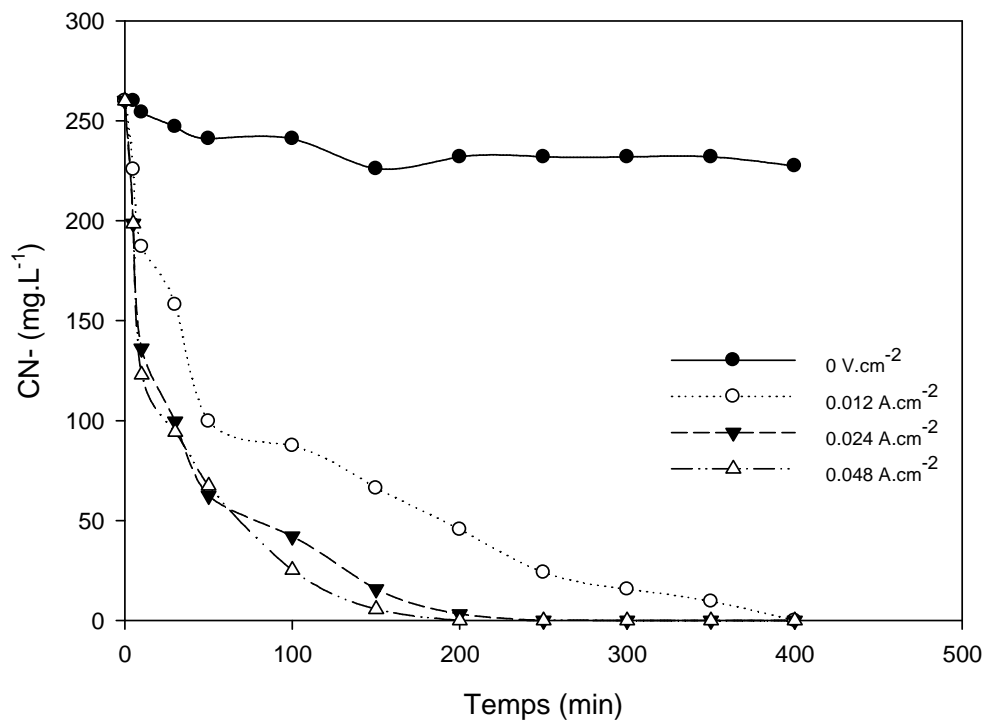


Figure VI-4. Influence de la densité de courant sur l'oxydation anodique des ions cyanures pour un pH initial de 12.5
(Sous agitation, $[\text{CN}]_0=260\text{mgL}^{-1}$)

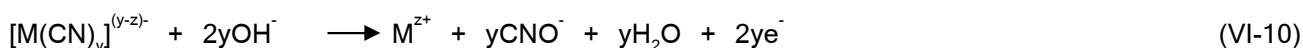
VI-3-2 Oxydation anodique indirecte

VI-3-2-1 Influence de la biomasse et de l'ion fer(III)-CN sur l'oxydation des cyanures

Nous avons étudié l'influence de la concentration en biomasse et de la concentration en complexe sur l'oxydation anodique des ions cyanures sous une concentration de 12 g/L en chlorure de sodium (figure VI-5). Nous constatons une légère baisse du taux d'élimination des cyanures en présence des ions complexes et de la biomasse. Cette faible diminution s'explique par le fait que les ions complexes de fer(III)-cyanure, même s'ils sont chimiquement très stable et leur apport en ion cyanure dû à leurs dissociations est négligeable, peuvent toutefois contribuer suite à la réduction de l'hexacyanoferrate(III) en hexacyanoferrate(II) suivant les équations (VI-7), (VI-8) et (VI-9), à la formation des boues d'hydroxydes ou à un dépôt cathodique du fer.



En général, le mécanisme de la décomposition électrochimique des ions complexes de cyanures n'a pas été bien établi. Toutefois, on trouve dans la littérature deux voies possibles de réaction [88]. La première voie est une oxydation anodique directe du complexe cyanure en ion cyanate:



La deuxième voie implique une dissociation chimique du complexe cyanure dans la solution suivi de l'oxydation de l'ion cyanure en cyanate à l'anode:



L'effet d'interférence de ces ions métalliques sur l'oxydation du cyanure a été rapporté par plusieurs auteurs [88-90]. Ils ont observé que le Zn, Cu, Ni et le Cd pourraient favoriser l'oxydation de cyanure tandis que les ions de Fe portaient préjudice.

Par ailleurs, nous constatons que la durée qui correspond à une élimination totale de l'ion cyanure passe approximativement de 65 à 300min respectivement en présence et en absence des ions chlorures. De même, la présence dans le milieu réactionnel d'une certaine concentration en biomasse et en ion complexe entraîne une augmentation dans la durée de traitement des ions cyanures. Elle est de 65min et de 170min respectivement en absence et en présence des ions complexes et des particules de biomasse.

La présence de la biomasse *P.mutilus*, en tant que matière réductrice, réagit avec les oxydants présents dans le milieu réactionnel, réduisant ainsi l'oxydabilité des ions cyanures. L'utilisation de la biomasse *P.mutilus* en tant qu'adsorbant dans le processus d'électro-oxydation ne peut qu'affaiblir le rendement d'élimination des ions cyanures et occasionner des dépenses énergétiques plus importantes. En plus de cela, sa qualité physique et chimique peut subir des changements qui vont en deça de sa nature en tant qu'adsorbant des polluants en l'occurrence les ions complexes.

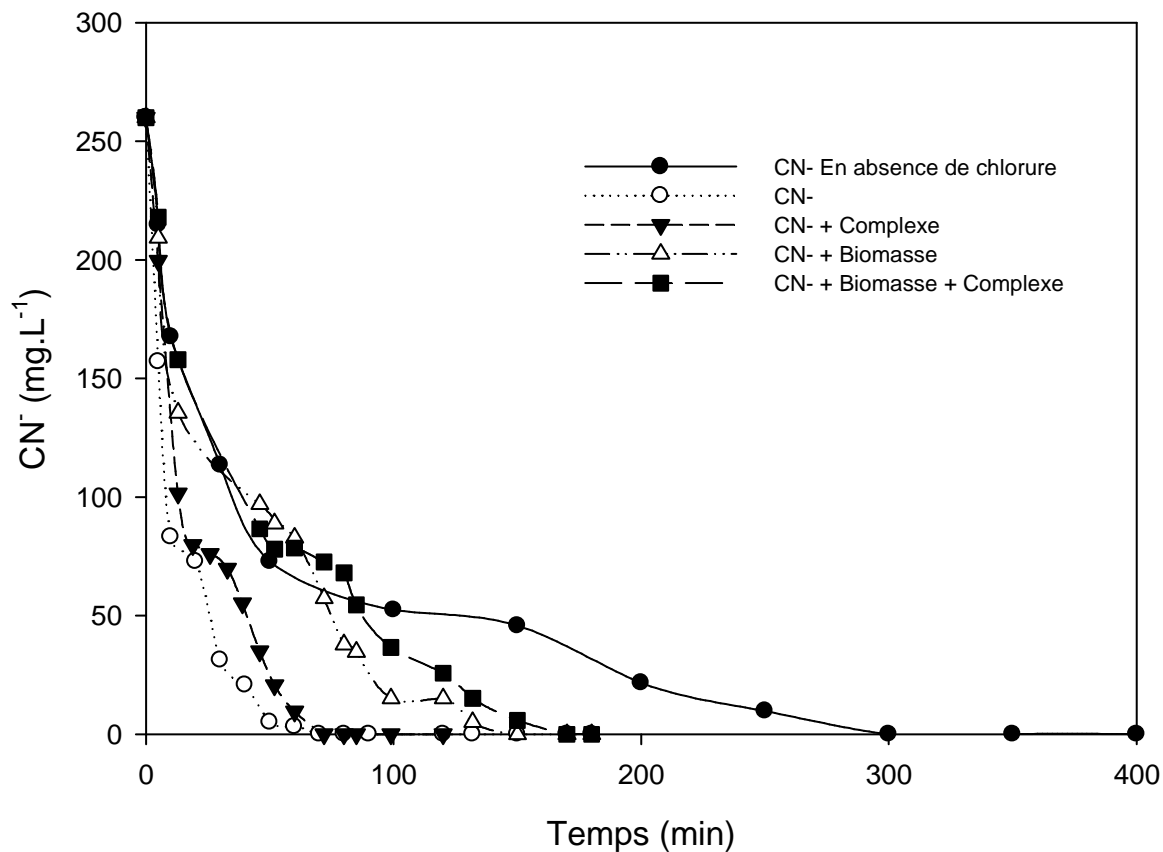


Figure VI-5. Influence de la présence du complexe de fer(III)-CN et de la biomasse sur l'évolution de la concentration résiduelle de l'ion cyanure

(Sous agitation, $\text{pH}11.5$, 0.024Acm^{-2} , $[\text{CN}]_0=260\text{mg/L}$, $[\text{NaCl}]_0=12\text{g/L}$, $[\text{fer(III)-CN}]_0=120\text{mg/L}$, $[\text{Biomasse}]=0.3\text{g/L}$)

Dans ce qui suit, nous allons examiner de près l'importance de la présence des ions chlorures dans l'élimination des ions cyanures en faisant varier la densité de courant et le pH du milieu réactionnel sous une agitation continue de 150 tr.min^{-1} .

VI-3-2-2 Influence des conditions opératoires sur la génération in situ d'oxydant

VI-3-2-2-1 Influence de la concentration en NaCl

a) En absence des ions cyanures

Les réactions d'électro-oxydation des ions CN^- peuvent être dues soit à la génération in situ d'oxydants ou à la présence des ions OH^- (oxydation anodique). Pour cela, nous avons d'abord étudié l'influence de la concentration en NaCl, de 06 jusqu'à 32 g/L, sur la formation du Chlore actif pour un pH de 11.5 et une densité de courant de 0.024 A.cm^{-2} sous une agitation continue et ce en absence des ions cyanures (figure VI-6).

On constate, à travers ces résultats que la production du Chlore actif est étroitement liée à la salinité du milieu. Ainsi, nous constatons que pour une durée d'électrolyse de 60mn, en passant d'une concentration de 6 à 32g/L, une augmentation de 300% est observée.

Au cours du processus de production du Chlore actif pour les deux électrodes on note une légère baisse de pH en fonction du temps pour différentes concentrations.

Les réactions de l'oxydation anodique des ions de chlorure pour former des molécules de chlore sont :

A l'anode :



A la cathode :



Dans un milieu aqueux, les ions hypochlorite sont issus de l'hydrolyse des molécules de chlore:



Et



b) En présence des ions cyanures

L'étude de l'influence de la concentration en NaCl sur l'élimination du cyanure en fonction du temps est illustrée dans la figure VI-7. La cinétique d'oxydation des ions cyanures est rapide pour des grandes concentrations en ions chlorures, par contre, elle est moindre pour des concentrations moins élevées. Nous constatons qu'un abattement de 100% est atteint approximativement au bout de 50, 60, 70 et 90min respectivement pour des concentrations de 24, 16, 12 et 6g/L.

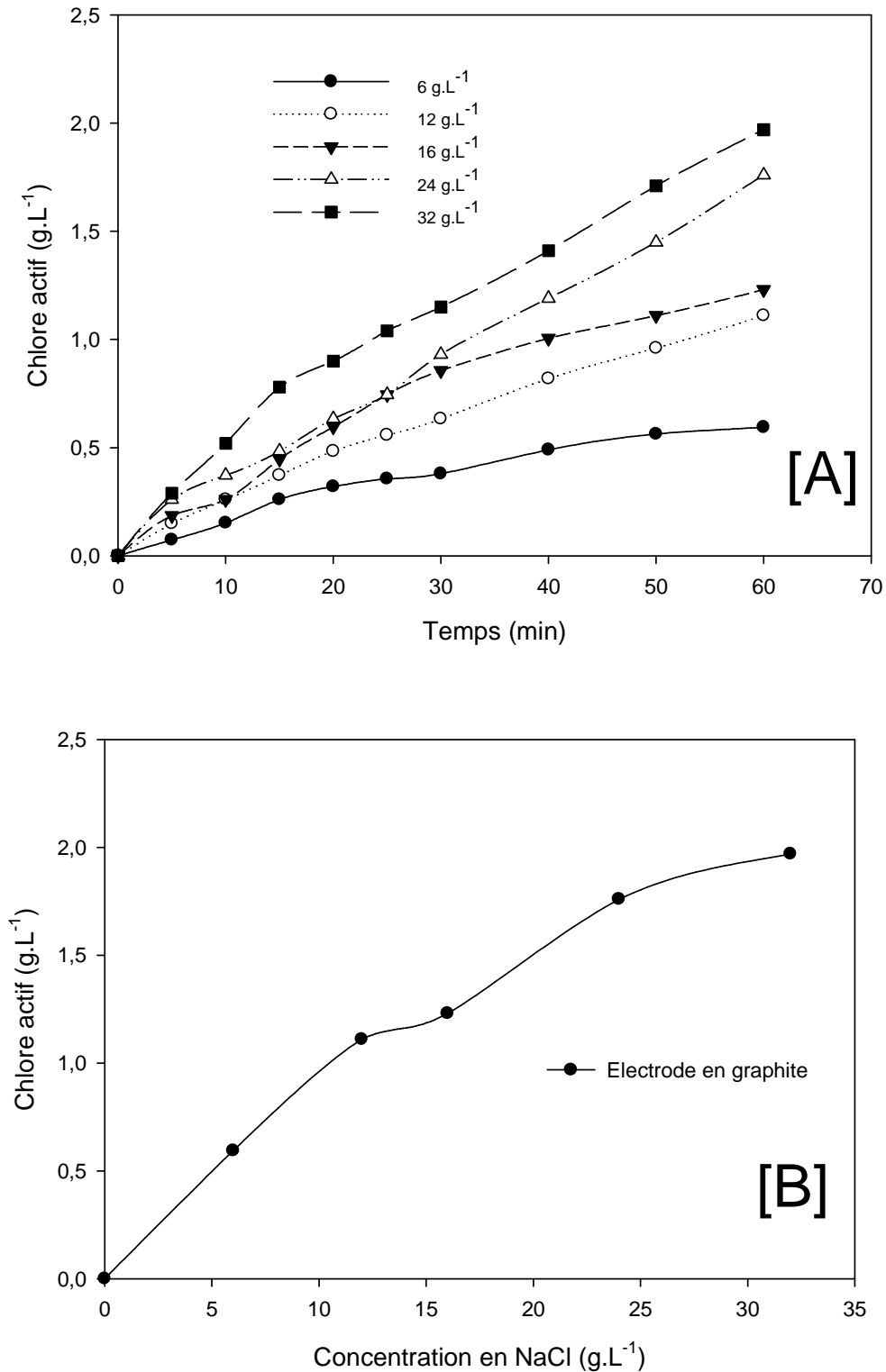


Figure VI-6. Influence de la concentration en NaCl sur la formation du Chlore actif en fonction du temps [A], pour un temps de contact de 60mn [B] (pH 11.5, e=1.5cm, Dt=0.024V.cm⁻¹, T=20°C)

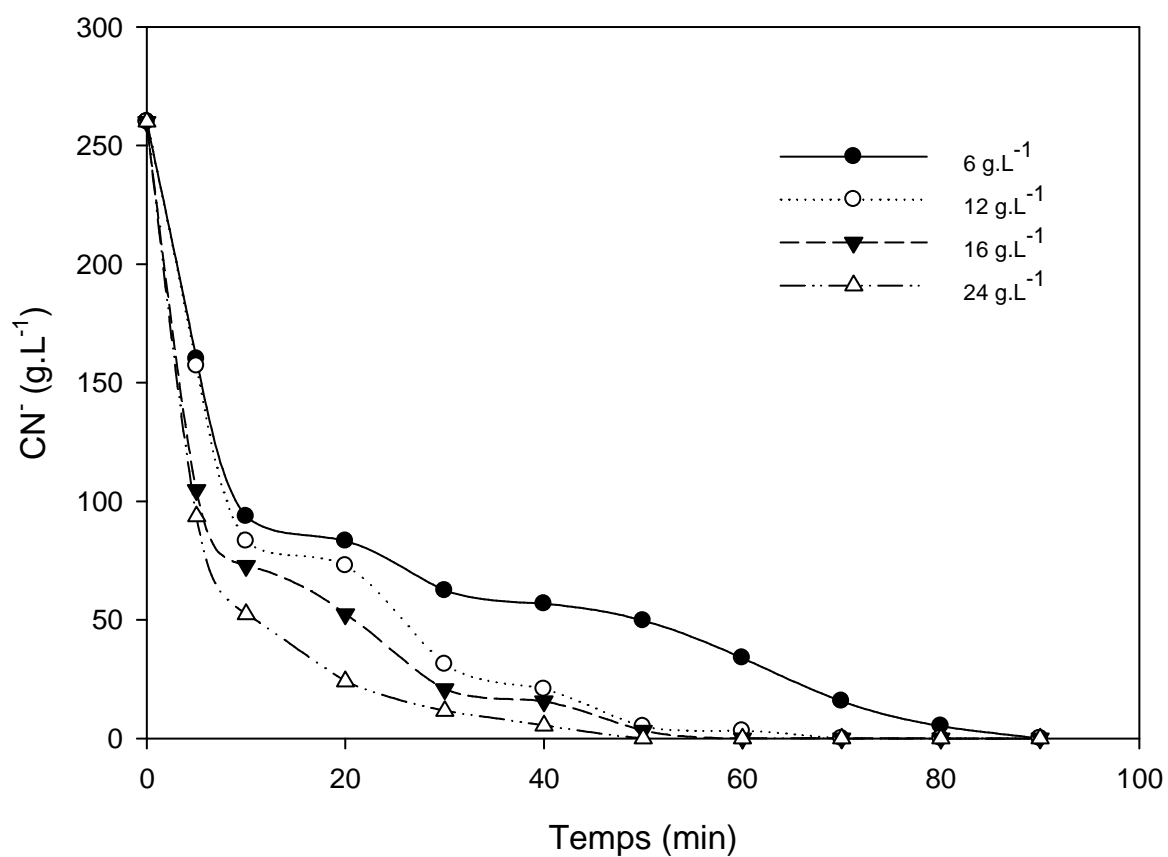
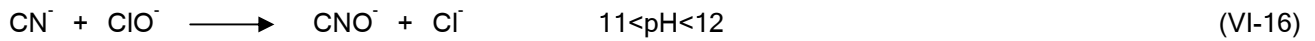


Figure VI-7 Influence des ions chlorures sur l'élimination des ions cyanures en fonction du temps
 ($\text{pH } 11.5$, $e=1.5\text{cm}$, $Dt=0.024\text{V.cm}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$)

Du fait que le processus de l'oxydation des ions cyanures par le chlore actif suit le mécanisme des réactions en chaîne, la durée d'élimination totale des ions cyanures n'est liée qu'aux conditions opératoires. La réaction d'oxydation des ions cyanures en cyanates est donnée par l'équation (VI-16) :



Les ions chlorures sont des constituants communs à plusieurs effluents industriels. L'électro-oxydation des polluants par génération in situ d'oxydant peut être ainsi conduite quand les ions chlorure sont présent, d'où leurs importances pratique à l'échelle industrielle.

Il est à noter qu'actuellement aucune étude n'a mis en évidence la formation de chlorure de cyanogène, composé extrêmement toxique, en raison de l'utilisation de chlorure de sodium dans l'électro-oxydation [84], contrairement à ce qu'on peut observer avec l'utilisation directe d'un oxydant chloré.

VI-3-2-2-2 Influence de la densité de courant

a) En absence des ions cyanures

La densité de courant exerce une influence considérable sur la formation du chlore actif comme nous le démontre la figure VI-8. Nous constatons que la production du Chlore actif croître avec l'accroissement de la densité de courant. Ainsi, pour un temps de contact de 50min, et en passant d'une densité de $0.012\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à une densité de $0.060\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, une augmentation de 77% dans la formation du chlore actif est observée.

On constate que l'augmentation de la production du Chlore actif est plus importante lorsque la densité de courant est importante ce qui nécessite une dépense d'énergie électrique importante. Une étude d'optimisation suivant les conditions de notre travail est nécessaire pour justifier quant au choix des paramètres expérimentaux lors de traitement des effluents industriels.

On constate, par ailleurs, une certaine stabilité du pH.

b) En présence des ions cyanures

Les résultats donnant l'abattement de l'ion cyanure au cours du temps pour les différentes densités de courant sont représentés dans la figure VI-9.

On constate que l'abattement de la concentration en CN^- croit avec l'accroissement de la densité de courant. Ainsi, on constate que pour une densité de courant de $0.060\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ un abattement de 100% est atteint au bout de 50mn. Par contre, elle est de 120min et de 60min pour une densité respective de 0.006 et $0.048\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La rapidité dans la vitesse d'élimination des ions cyanures en fonction de l'accroissement de la densité de courant entraîne une augmentation dans la dépense en énergie électrique (figure VI-10). Etant donné que l'énergie consommée est fonction du temps de la réaction, nous constatons que plus la densité augmente et plus la consommation est importante pour un taux d'abattement de 100% de cyanure. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans d'autres travaux [84] où la consommation est autour de 20kWh par kg de cyanure éliminé.

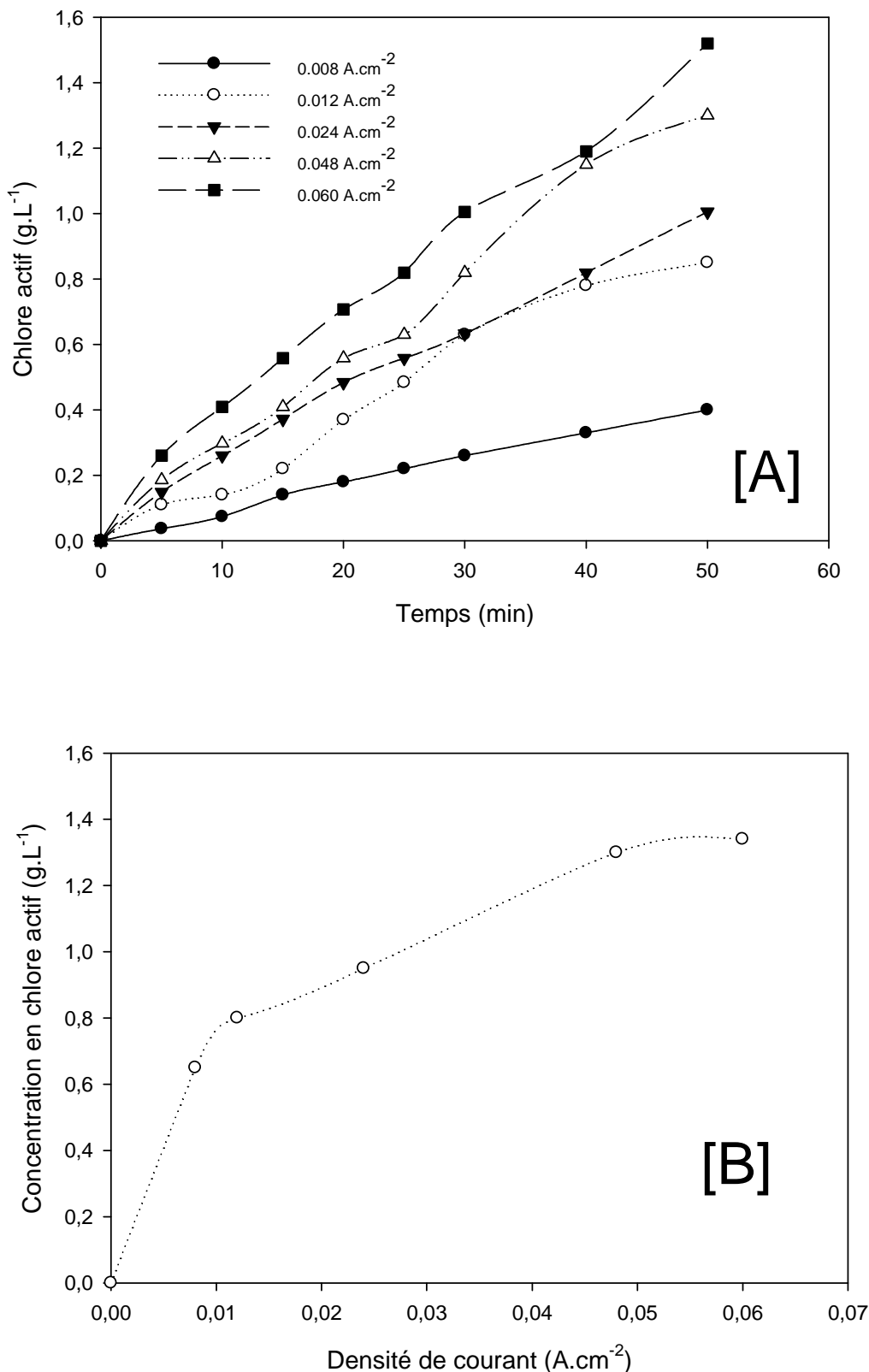


Figure VI-8. Influence de la densité de courant sur la formation du chlore actif en fonction du temps [A], pour un temps de contact de 50min [B] ($T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{NaCl}]_0=12\text{g/L}$, $e=1.5\text{cm}$, $\text{pH}_i=11.5$)

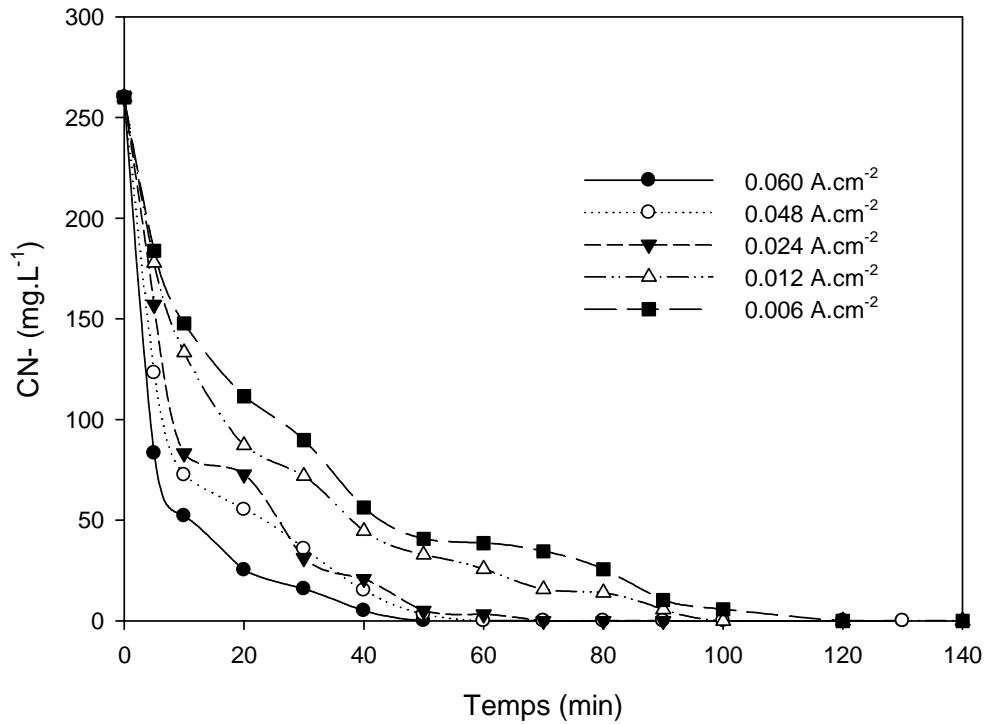


Figure VI-9. Influence de la densité de courant sur le taux d'élimination des ions cyanures
(T=20°C, NaCl=12g/L, e= 1.5 cm, pH_i=11.5)

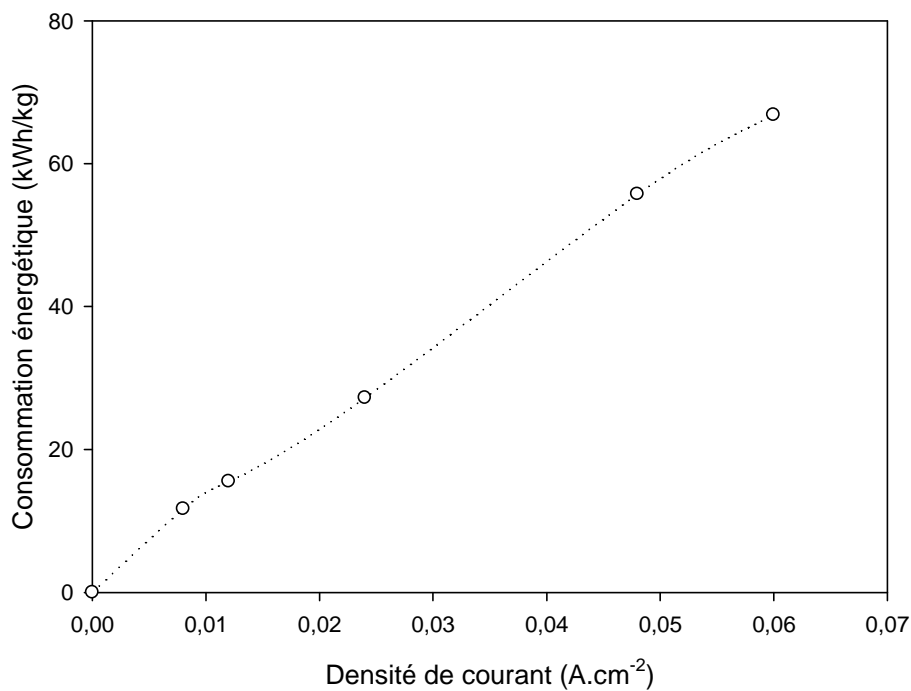


Figure VI-10. Influence de la densité de courant sur la consommation de l'énergie
(T=20°C, NaCl=12g/L, e= 1.5 cm, pH_i=11.5)

VI-3-2-2-3 Influence de pH initial du milieu réactionnel

a) En absence des ions cyanures

Les résultats donnant l'influence du pH initial du milieu sur la quantité de chlore actif formée est représentée sur la figure VI-11A. Nous constatons que la diminution du pH entraîne une augmentation de la quantité du chlore actif formée. Ceci est prévisible, puisque la force électromotrice des couples rédox mis en jeu au cours de la réaction d'oxydoréduction est étroitement liée au pH du milieu et ceci est régit par l'équation de Nernst. Plus le pH diminue et plus la force électromotrice augmente. Nous constatons qu'en passant de pH initial 3 à pH 12.5, une augmentation de plus de 200% est observée.

b) En présence des ions cyanures

Bien que nous avons observé une augmentation du chlore actif pour des pH acide, mais pour des raisons de sécurité et du fait qu'à pH acide, le problème d'émanation de l'acide cyanhydrique se pose, nous nous sommes donc limité à travailler à des pH alcalins. L'influence du pH initial sur le taux d'abattement du cyanure est donnée par la figure VI-11B. Nous constatons que le meilleur abattement est obtenu pour un pH de 9. Comme nous l'avons constaté dans les paragraphes précédents, pour des milieux très alcalinisés, il ya manifestement la contribution de deux phénomènes qui sont dus à l'oxydation anodique direct et à l'oxydation anodique par génération in situ de l'ion hypochlorite. Reste toutefois à noter que pour les différents pH, une faible disparité est observée au cours du temps. Ceci est du à l'évolution du pH du milieu réactionnel qui se rapproche au cours du temps donnant ainsi cette allure des courbes de la figure VI-11B.

VI-3-3 Cinétique de la réaction d'électro-oxydation

Considérant que l'ion cyanure peut être éliminé par plusieurs réactions en parallèles, son épuisement peut être décrit par :

$$-\frac{dC}{dt} = \sum k_i [C]^{m_i} [Cl_2] + \frac{I\Phi_e(\text{polluant})}{nFV} \quad (\text{VI-17})$$

$\Phi_e(\text{polluant})$ est l'efficacité de courant à l'anode du polluant pour une surface A de l'électrode, et I est l'intensité de courant.

L'efficacité de courant à l'anode pour l'oxydation de cyanure (CN) peut être définie en termes de densités de courant partielles (J_i) du transport de masse contrôlé par la réaction d'oxydation de cyanure, de la réaction de formation de l'oxygène et de la réaction de formation du chlore actif. Elle peut être donnée par l'équation (VI-18) :

$$\Phi_e = \frac{J_{CN,t}}{J_{CN,t} + J_{O_2} + J_{H_2}} \quad (\text{VI-18})$$

La somme des termes décrivent la diminution de la concentration C du polluant cyanure. Le premier terme indique l'électro-oxydation indirecte par un nombre i de réactions chimiques impliquant le chlore actif $[Cl_2]$ et le deuxième terme indique l'oxydation directe à l'anode par une réaction de transfert de charges des n électrons. Il est clair que la détermination

expérimentale des constantes k_i et de l'ordre de la réaction m pour des réactions parallèles qui se produisant simultanément est difficile. Ainsi, pour définir quantitativement le taux d'électro-oxydation de l'ion cyanure, des simplifications ont été faites et une approche simplifiée est généralement utilisée [91]. Equation VI-17 peut être simplifiée en :

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{obs} [C]^m \quad (V-19)$$

Où k_{obs} est la constante cinétique observée, qui reflète les contributions de plusieurs réactions, y compris l'électro-oxydation directe et indirecte, et m est le pseudo ordre de la réaction, qui peut être mesuré expérimentalement.

Si la réaction est d'ordre 1 ($m=1$), l'équation peut s'écrire sous la forme :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{obs} t = -\frac{(k_l A)_{obs}}{V} t \quad (VI-20)$$

Si la réaction est d'ordre 2 ($m=2$), l'équation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_{obs} t \quad (VI-21)$$

C_0 est concentration initiale du polluant [mg/L] ; C_t la concentration du polluant à l'instant t ; V volume du réacteur [m^3] ; k_{obs} coefficient de transport de masse obtenu expérimentalement [ms^{-1}] ; A surface de l'électrode [m^2].

Dans les conditions de la présente étude, et en se référant aux coefficients de corrélation, la plupart des processus d'épuisement de polluant ont été décrites par une réaction de pseudo premier ordre, que ce soit pour l'oxydation anodique directe ou l'oxydation anodique indirecte comme nous le montre la figure VI-12A et la figure VI-12B.

Les valeurs de k_{obs} ont été reportées dans le tableau VI-1. Nous constatons que les valeurs les plus élevées pour l'oxydation anodique directe ont été obtenues pour des pH plus basiques à l'inverse de l'oxydation anodique indirecte qui, cette dernière, en fait de compte est contrôlée par la concentration en ions chlorures. Bien que l'oxydation anodique directe soit favorisée par l'augmentation de l'alcalinité initiale du milieu, nous constatons que le rapport des constantes de pseudo premier ordre de la réaction indirecte et de la réaction directe diminue. Ce rapport passe de 30 à 5 pour une densité de courant de $0.060 Acm^{-2}$ et une concentration de 12g/L en NaCl respectivement pour un pH initial de 9.2 et 12.5.

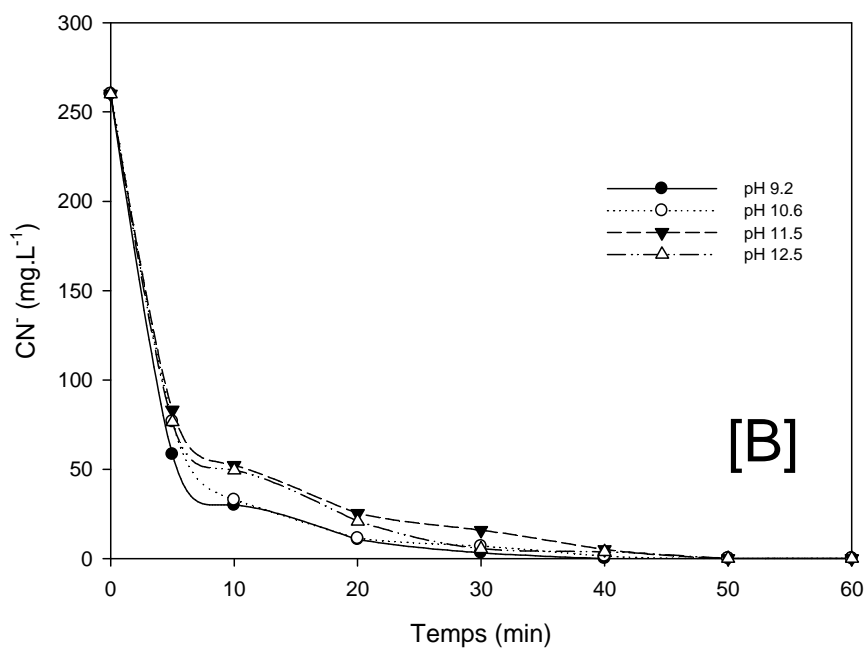
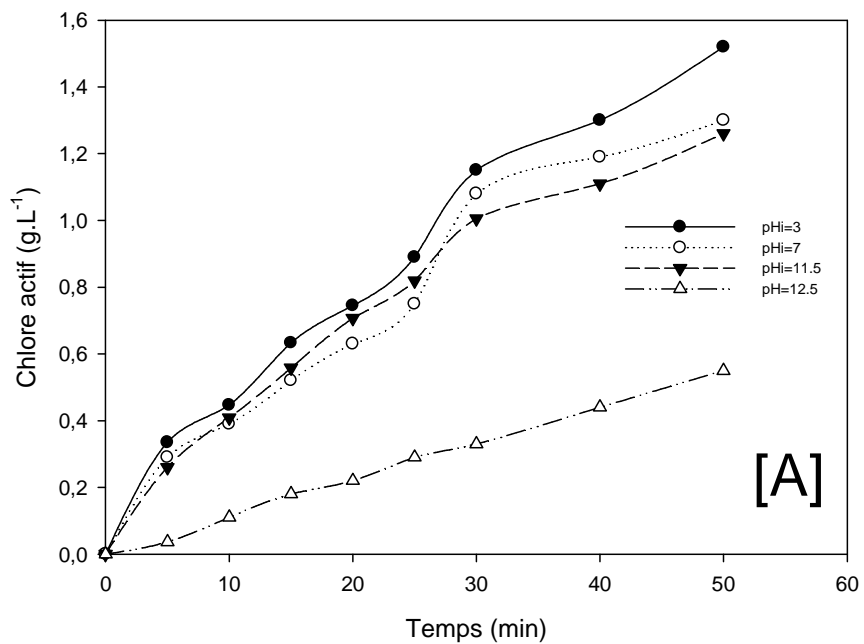


Figure VI-11 Influence du pH initial sur la formation du Chlore actif [A], sur l'élimination des ions cyanures [B] en fonction du temps
 ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{NaCl}=12\text{g.dm}^{-3}$, $e=1.5\text{ cm}$, $Dt=0.060\text{ A.cm}^{-2}$)

L'influence de tous les paramètres étudiés est comme prévue. Par exemple, une augmentation de la concentration en NaCl et de la densité courant a entraîné une augmentation du transfert de masse. L'utilisation du NaCl en tant qu'électrolyte fort conduit à une augmentation de la conductivité ionique, ceci avait comme conséquence une augmentation du transfert de charge et une augmentation de transfert (transport) de masse.

Si les taux d'élimination (ou constante de vitesse) du cyanure sont élevés en fonction de la densité de courant on peut observer un effet limiteur dans le transfert de masse [89]. Une augmentation du courant dans une solution électrolytique cause l'augmentation de la charge transportée par l'électrolyte à l'électrode et par conséquent une augmentation de la masse transportée. L'augmentation du courant électrique entraîne une apparition de plus en plus de gaz à l'anode qui remuera la solution menant plus vigoureusement à une diminution de la couche de diffusion et une augmentation de coefficient de transfert de masse, puisque ce dernier est égal au coefficient de diffusion divisé par l'épaisseur de la couche de diffusion. Par ailleurs, nous avons constaté que la vitesse d'agitation contribue à l'amélioration des performances de l'électro-oxydation.

VI-4 Conclusion

Nous avons montré dans cette partie du travail que l'élimination du cyanure peut être réalisée en utilisant un réacteur électrolytique. L'oxydation anodique indirecte a des avantages tels que la basse consommation d'énergie et un coût bas de l'opération. La cellule électrochimique utilisée dans cette étude est de bon marché, simple à installer, c'est une électrode de grande superficie, qui fournit un meilleur transfert de masse. Le seul produit chimique utilisé dans ce process est un électrolyte de soutien qui est de bon marché, facilement disponible et est utilisé seulement si les solutions sont diluées. Les différentes valeurs obtenues des k_{obs} à différents niveaux d'alcalinité pour une oxydation anodique directe montrent une dépendance à la concentration en ions hydroxyle à l'inverse de l'oxydation indirecte. Les ions Cl^- améliore de façon considérable la cinétique d'élimination des ions cyanures. Un rapport des constantes de pseudo premier ordre de la réaction indirecte et de la réaction directe de 30 est constaté pour un pH12.5 et une densité de courant de $0.060Acm^{-2}$ et une concentration de $12gL^{-1}$.

Ainsi, on peut dire que l'oxydation anodique du cyanure est une méthode efficace et peut être appliqué pour le traitement des eaux cyanurées avec succès et économiquement. Cependant, l'installation pilote et les expériences réelles de balance doivent être effectuées pour suggérer l'adaptabilité de cette méthode dans la pratique.

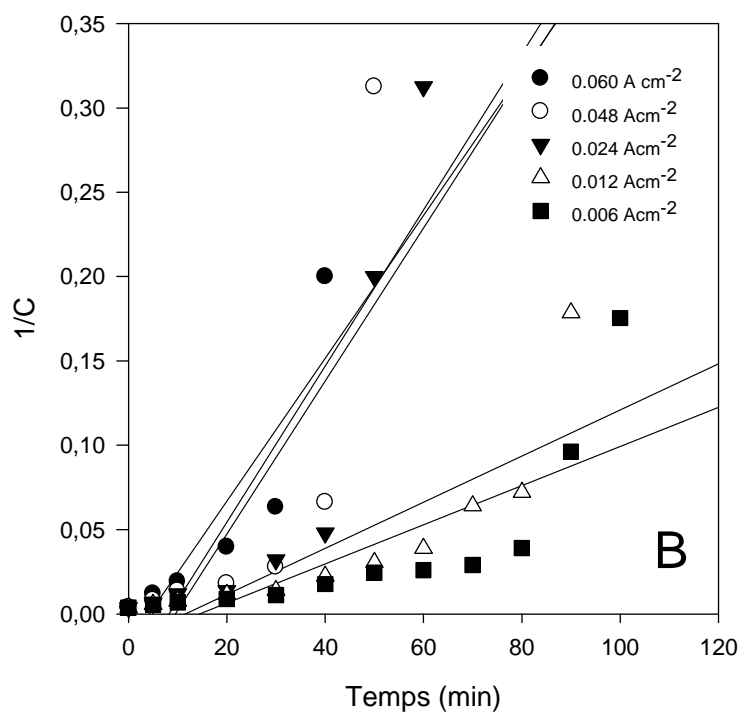
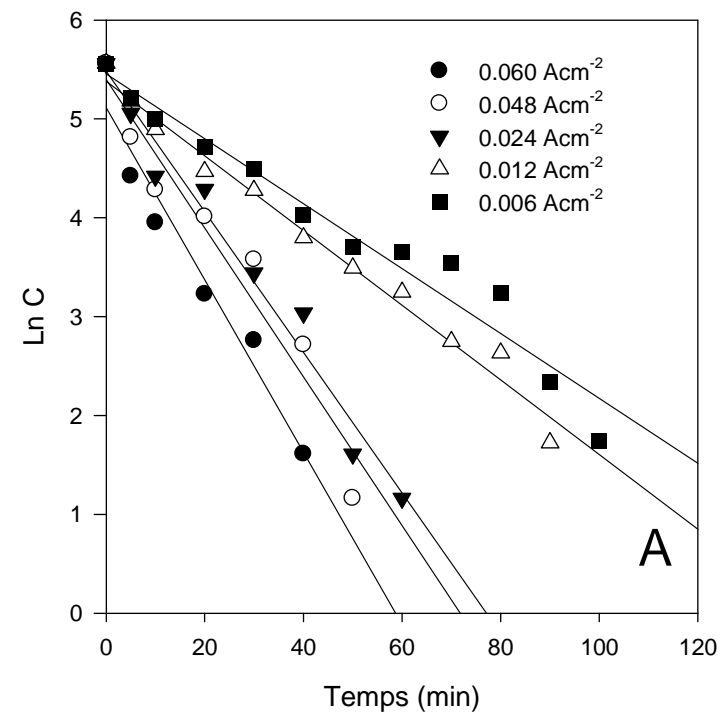


Figure VI-12. Modèle cinétique de pseudo premier (A) et pseudo second (B) ordre appliqué à la réaction d'électro-oxydation (pH 11.5, 12g/L, NaCl, T=20°C)

Tableau VI-1.**A-Effet de la concentration de NaCl sur le coefficient de transfert de masse^a**

Concentration en NaCl (g.L ⁻¹)	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²
0	0,0115	0,9536
6	0,0379	0,8972
12	0,0711	0,9738
16	0,0755	0,9533
24	0,0903	0,9674

^apH11.5, densité de courant 0.024Acm⁻², T=20°C**B-Effet de la densité de courant sur le coefficient de transfert de masse^a**

Densité de courant (A.cm ⁻²)	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²
0,006	0,0328	0,9568
0,012	0,0377	0,9833
0,024	0,0711	0,9738
0,048	0,0751	0,9413
0,060	0,0871	0,9535

^apH11.5, concentration en NaCl 12g.L⁻¹, T=20°C**C- Effet du pH initial du milieu réactionnel sur le coefficient de transfert de masse^a**

pH _i	Sans NaCl		Avec NaCl	
	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²
9,2	0,0047	0,8967	0,1361	0,9582
10,6	0,0077	0,951	0,1194	0,9627
11,5	0,0115	0,9536	0,0871	0,9535
12,5	0,0193	0,9674	0,1033	0,9609

^aConcentration en NaCl 12g.L⁻¹, Densité de courant 0,060 Acm⁻²

Bibliographie de la deuxième partie

- [1] R. Guo, C.L. Chakrabarti, K.S. Subramanian, X. Ma, Y. Lu, J. Cheng, W.F. Pickering, Sorption of low levels of cyanide by granular activated carbon, *Water Environ. Res.* 65 (1993) 640-644.
- [2] J.E. Huff, E.G. Fochtman, J.M. Bigger, Cyanide removal from refinery wastewater using powdered activated carbon, in: P.N. Cheremisinoff, F. Ellenbusch (Eds.), *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978.
- [3] Rajesh Roshan Dash, Chandrajit Balomajumder, Arvind Kumar, Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon, *Chem. Eng. J.* (2008), doi:10.1016/j.cej.2008.06.021
- [4] F.E. Bernardin, Cyanide detoxification using adsorption and catalytic oxidation on granular activated carbon, *J. Water Pollut. Control Fed.* 45 (1973) 221-234.
- [5] K. Hanaki, T. Saito, T. Matsuo, Anaerobic treatment utilizing the function of activated carbon, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 193-201.
- [6] Z.Aksu, F.Gonen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves; *Process Biochem.*, 39 (2004) 599-613.
- [7] A.Y.Dursun, A. Callik, Z. Aksu, Degradation of ferrous (II) cyanide complex ions by *Pseudomonas Fluorescens*, *Process Biochem.* 34 (1999) 901-908.
- [8] Z.Aksu, A.Calik, A.Y.Dursun, Z.Demircan; Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: Application of adsorption isotherms; *Process Biochem.* 34 (1999) 483-491.
- [9] Z.Aksu, H.Gulen, Binary biosorption of iron(III) and iron(III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction, *Process Biochem.* 38 (2002) 161-173.
- [10] Y.Bal, K.E.Bal, O.Laarbi-bouamrane, A.Lallam; Copper (II) uptake by *Pleurotus mutilus* biomass, chitin, and chitosan; *Minerals Eng.* 19 (2006) 1456-1458.
- [11] Z.Aksu, S.S.Cagatay, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 24-35.
- [12] P.Simon, R.Meunier, *Microbiologie industrielle et génie biochimique*. Ed. Massons 1970.
- [13] G.Durrier, *Ecologie des champignons*, édition Masson, 1993.
- [14] D-N.Pegeler, *Reconnaître les champignons sans peine*. Ed. Nathan, 1998.
- [15] T.Laessoe, A.Delconte, *Encyclopédie des champignons pour identifier, préparer et cuisiner les champignons sauvages*, Ed. Bordas, 1996.
- [16] P.D.Orton, *Pleurotaceae: Pluteus and volvaria*. *British Fungus flora*, volume 4. Edimburgh, 1986.
- [17] P.Konrad, A.Maublanc, *Icones Selectae fungorum*. Paris Lechevalier, 1924-1937.

- [18] M.Wainwright, An introduction to fungal biotechnology. Ed. Wiley. Chichester, 1992.
- [19] CHITINE - WIKIPEDIA. Site internet: fr.wikipedia.org/wiki/chitine.
- [20] Encyclopédie Universalis, Logiciel et moteur de recherche OPTIMEDIA, Version 10. Paris, 2006
- [21] G.Naja, C.Mustin, J.Berthelin, B.Volesky, Lead biosorption study with *Rhizopus arrhizus* using a metal-based titration technique, J. Colloid Interface Sci. 292 (2005) 537-543.
- [22] P.Lodeiro, C.Rey-Castro, J.L.Barriada, M.E.Sastre de Vicente, R.Herrero, Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*. Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model, J. Colloid Interface Sci. 289 (2005) 352-358.
- [23] G. Naja, C. Mustin, B. Volesky, J. Berthelin, A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents, Water Res. 39 (2005) 579-588.
- [24] Z.R.Komy, Determination of acidic sites and binding toxic metal ions on cumin surface using nonideal competitive adsorption model, J. Colloid Interface Sci. 270 (2004) 281-287.
- [25] A.Esposito, F.Pagnanelli, A.Lodi, C.Solicio, F.Veglio, Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, Hydrometallurgy 60 (2001) 129-141.
- [26] K.Vijayaraghavan, K.Palanivelu, M.Velan, Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass, Process Biochem. 41 (2006) 853-859.
- [27] A.D.Andrade, M.C.E.Rolleberg, J.A.Nobrega, Proton and metal binding capacity of the green freshwater alga *Chaetophora elegans*, Process Biochem. 40 (2005) 1931-1936.
- [28] K.Chojnacka, A.Chojnacki, H.Gorecka, Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, Chemosphere 59 (2005) 75-84.
- [29] S.W. Won, S.B. Choi, Y.-S. Yun, Interaction between protonated waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4, Colloid Surf. A 262 (2005) 175-180.
- [30] V.Murphy, H.Hughes, P.McLoughlin, Cu (II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae, Water Res. 41 (2007) 731-740.
- [31] Z.Qiang, C.Adams, Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK_a) for human and veterinary antibiotics, Water Res. 38 (2004) 2874 -2890.
- [32] M.X. Loukidou, A.I. Zouboulis, T.D. Karapantsios, K.A. Matis, Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, Colloid Surf. A 242 (2004) 93-104.
- [33] M. Dittrich, S. Sibling, Cell surface groups of two picocyanobacteria strains studied by

- zeta potential investigations, potentiometric titration, and infrared spectroscopy, *J. Colloid Interf. Sci.* 286 (2005) 487-495.
- [34] A. Bingol, H. Uzun, Y. Kemal Bayhan, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant modified yeast, *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 245-249.
- [35] D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass, *Water Res.* 40 (2006) 549-552.
- [36] F. Ekmekyapar, A. Aslan, Y.K. Bayhan, A. Cakici, Biosorption of copper(II) by non living lichen biomass of *Cladonia rangiformis* hoffm., *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 293-298.
- [37] B. Southichak, K. Nakano, M. Nomura, N. Chiba, O. Nishimura, *Phragmites australis*: a novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Res.* 40 (2006) 2295-2302.
- [38] E.W. Shin, K.G. Karthikeyan, M.A. Tshabalala, Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 588-594.
- [39] A. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Theory and Practice*, 9th ed., Lowe and Brydone, London, UK, 1948.
- [40] Y.S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics* 59 (2004) 171-177.
- [41] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (2000) 735-742.
- [42] H. Spahn, U. Schlünder, The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch test. I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 529-537.
- [43] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31-60.
- [44] K. Urano, H. Tachikawa, Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. Adsorption rates and breakthrough curves, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1897-1899.
- [45] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
- [46] H.M.F. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen (Over the adsorption in solution), *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
- [47] Z. Aksu, A. Calik, A.Y. Dursun, Z. Demircan, Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms, *Process Biochem.* 34 (1999) 483-491.
- [48] K. Kongolo, C. Kinabo, A. Bahr, Electrophoretic studies of the adsorption of gold and

- silver from aqueous cyanide solutions onto activated carbon, *Hydrometallurgy* 44 (1997) 191-202.
- [49] A.S. Ibrado, D.W. Fuerstenau, Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy studies on the adsorption of gold cyanide on activated carbon, *Miner. Eng.* 8 (1995) 441-458.
- [50] S. Tunali, I. Kiran, T. Akar, Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass, *Miner. Eng.* 18 (2005) 681-689.
- [51] A.Cabuk, T.Akar, S.Tunali, S.Gedikli, Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal* 131 (2007) 293-300
- [52] P.X. Sheng, K.H.We, Y.P.Ting, J.P.Chen, Biosorption of copper by immobilized marine algal biomass, *Chem. Eng. J.* (2007), doi:[10.1016/j.cej.2007.03.033](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.033)
- [53] M. Iqbal, A.Saeed, S.I. Zafar, Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* (2007), doi:[10.1016/j.jhazmat.2007.02.009](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.009)
- [54] M.Iqbal, A.Saeed, Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution, *Process Biochemistry* 42 (2007) 148-157
- [55] M. Iqbal, R.G.J. Edyvean, Loofa sponge immobilized fungal biosorbent: A robust system for cadmium and other dissolved metal removal from aqueous solution, *Chemosphere* 61 (2005) 510-518
- [56] C.T. Kamala, K.H. Chu, N.S. Chary, P.K. Pandey, S.L. Ramesh, A.R.K. Sastry, K.C. Sekhar, Removal of arsenic(III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass, *Water Res.* 39 (2005) 2815-2826
- [57] Y.M. Pamukoglu, F. Kargi, Effects of operating parameters on kinetics of copper (II) ion biosorption onto pre-treated powderedwaste sludge (PWS), *Enzyme Microb. Technol.* 42 (2007) 76-82.
- [58] M. Jansson-Charrier, E. Guibal, J. Roussy, B. Delanghe, P. Leclourec, Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium, *Water Res.* 30 (1996) 465-475.
- [59] Y. Sag, Y. Aktay, Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions on to chitin, *Process Biochem.* 36 (2000) 157-173.
- [60] Z. Aksu, I.A. Isoglu, Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochem.* 40 (2005) 3031-3044.
- [61] M. Dogan, Y. Özdemir, M. Alkan, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes Pigments* 75 (2007) 701-713.
- [62] M.I. El-Khaiary, Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from

- aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 28-36.
- [63] B.-E.Wang, Y.-Y. Hu, L. Xie, K. Peng, Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 794-800.
- [64] C. Gerente, P. Couespel du Mesnil, Y. Andres, J.-F. Thibault, P. Le Cloirec, Removal of metal ions from aqueous solution on lowcost natural polysaccharides: sorption mechanism approach, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 135-144.
- [65] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan, Adsorption performance of Alpillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 194-206.
- [66] E.A. Oliveira, S.F.Montanher, A.D. Andrade, J.A. Nóbrega, M.C. Rollemberg, Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran, *Process Biochem.* 40 (2005) 3485-3490.
- [67] S. Venkata Mohan, S.V. Ramanaiah, B. Rajkumar, P.N. Sarma, Biosorption of fluoride from aqueous phase onto algal *Spirogyra* IOI and evaluation of adsorption kinetics, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1006-1011.
- [68] Z. Gongwei, L. Zhen Liu, W. Congxiang, Flow injection analysis methods for determination of diffusion coefficients, *Anal. Chim. Acta* 350 (1997) 359-363.
- [69] E. Ahlberg, F. Falkenberg, J.A.Manzanares, D.J. Schiffrin, Convective mass transfer to partially recessed and porous electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 548 (2003) 85-94.
- [70]
- [71] M. AS, Simplified method of interpreting kinetic data in fixed ion-exchange, *Ind. Eng. Chem.* 44(1952)1922-1929.
- [72] H.Lounici, L.Addour, D.Belhocine, H.Grib, S.Nicolas, B.Bariou, N.Mameri, Study of a new technique for Fluoride removal from water, *Desalination* 114(1997)241-251.
- [73] G.Yan, T.Viraraghavan, Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass, *Bioresour. Technol.* 78(2001)243-249.
- [74] Z.Aksu, F.Gonen, Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves, *Sep. Purif. Technol.* 49(2006)205-216.
- [75] G.Yan, T.Viraraghavan, M.Chen, A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorp. Sci. Technol.* 19(2001)25-43.
- [76] K.Vijayaraghavan, D.Prabu, Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, *J. Hazard. Mater.* 137(2006)558-564.
- [77] K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chem. Eng. J.* 106(2005)177-184.

- [78] K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies, *Sep. Purif. Technol.* 44(2005)53-59.
- [79] B.Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy* 59(2001)203-216.
- [80] T.A.Davis, B.Volesky, R.H.S.F.Vieira, *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals, *Water Res.* 34(2000)4270-4278.
- [81] K. Vijayaraghavan, K. Palanivelu, M. Velan, Crab shell-based biosorption technology for the treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents, *J. Hazard. Mater.* B119(2005)251-254.
- [82] B. Volesky, J. Weber, J. M. Park, Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column, *Water Res.* 37(2003)297-306.
- [83] J.Rodier, *Analyse de l'eau*, 8^e Ed. Dunod
- [84] U.Bakir Ogutveren, E.Toru, S.Koparal, Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment, *Water Res.* 33(1999) 1851-1856.
- [85] T.Arikado, C.Iwakura, H.Yoneyama, H. Tamura, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 1021-1031.
- [86] J.Y.Hwang, Y.Y.Wang, C.C.Wan, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 684-691.
- [87] L. Szpyrkowicz, S.N.Kaul, E.Molga, M. DeFaveri, Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti:Pt and an SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 381-387
- [88] M.C.Dart, J. D.Gentles, D.G.Renton, Electrolytic oxidation of strong cyanide wastes. *J. Appl. Chem.* 17(1963) 55-64.
- [89] E.A.El-Ghaoui, R.E.W. Jansson, C.Moreland, Application of the trickle tower to problems of pollution control. II. The direct and indirect oxidation of cyanide. *J. Appl. Electrochem.* 12(1982) 669-673.
- [90] F.Hine, M.Yasuda, T.Iida, Y.Ogata, On the oxidation of cyanide solutions with lead dioxide coated anode. *Electrochim. Acta* 31(1986) 1389-1395.
- [91] L.Szpyrkowicz, G.H.Kelsall, S.N.Kaul, M.De Faveri, Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1579-1586.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les effluents issus des industries minières et de traitement de surface contiennent du cyanure sous forme libre et sous forme combinée. Le traitement total ou partiel de ces effluents par biosorption peut être considéré comme une alternative à des méthodes plus coûteuses telles que le traitement biologique, l'adsorption par le charbon actif et l'oxydation chimique. Il s'agit par ailleurs d'une valorisation d'une biomasse qui est un déchet indésirable. Dans ce travail, et dans l'objectif de mieux comprendre les phénomènes qui découlent du processus de traitement par biosorption, nous avons utilisé une solution modèle contenant à la fois l'ion cyanure et l'ion complexe hexacyanoferrate (III). Le choix de ce complexe n'est pas fortuit mais dû à sa fréquente présence dans les eaux résiduaires et à sa grande stabilité physique et chimique par rapport aux autres complexes cyanurés pour les différentes conditions opératoires. L'utilisation de la biomasse *P.mutilus* pour le traitement d'une eau contenant à la fois l'ion cyanure et l'ion complexe hexacyanoferrate(III) a montré que ce dernier présente une bonne aptitude à être adsorbé par la biomasse, et ce à l'inverse de l'ion cyanure.

Les expériences réalisées en batch dans différentes conditions opératoires (variation du pH, de la concentration initiale du complexe de fer(III)-CN, de la quantité et du type de traitement chimique de l'adsorbant) ont montré que la biomasse a un potentiel considérable pour la rétention des eaux chargées en ions complexes cyanurés. Bien que la paroi cellulaire de cette biomasse contient des groupements anioniques ($-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_4^-$) et des groupements cationiques ($-\text{NH}_2$) lui conférant une charge positive en milieu acide et une charge négative en milieu basique, les meilleurs résultats de biosorption du complexe anionique sont obtenus pour des pH autour de 12 avec une capacité maximale d'adsorption de l'ordre de 620mg.g^{-1} pour la biomasse traitée par l'acide acétique de granulométrie comprise entre $315\text{-}400\mu\text{m}$. L'étude cinétique montre que la biosorption du complexe est relativement lente et est contrôlée essentiellement par l'étape de diffusion intraparticulaire.

On peut conclure que la biomasse *Pleurotus mutilus* peut être employée avec succès pour l'adsorption des ions complexes de fer(III)-cyanure en raison du pH de l'eau usagée. Elle peut être efficace pour le traitement des effluents contenant les complexes cyanurés sans qu'il y ait des incidences de libération des ions cyanures libres. Elle permet également d'éliminer d'autres espèces nocives ou indésirables telles que les ions métalliques qui peuvent être présents dans les effluents industriels.

Les performances de la biosorption de *P.mutilus* ont été étudiées également dans une colonne à lit fixe pour le traitement d'une solution aqueuse contenant le complexe de fer(III)-cyanure. Les expériences réalisées en continu montrent l'importance de la hauteur du lit, du débit et de la concentration en complexe. L'augmentation de la hauteur du lit et de la concentration du complexe entraîne une amélioration des performances de la colonne. Par contre, et bien que la

diminution des débits entraîne une augmentation des temps de percée et de saturation, une meilleure efficacité du lit de la biomasse est acquise pour un débit autour de $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant à une meilleure capacité de biosorption et à un meilleur volume d'eau usagée traitée. Ce résultat montre la concurrence qui existe entre le phénomène de transfert de masse externe et le phénomène de diffusion intraparticulaire. Les résultats ont montré que les prétraitements chimiques de la biomasse n'apportent pas une amélioration de sa capacité de biosorption dans un système en colonne. Nous avons également montré que les données expérimentales pourraient être décrites par les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson.

Une solution de HCl 0.5N s'est avérée comme étant le meilleur éluant pour désorber les ions de fer(III)-cyanure retenus dans la biomasse. La biomasse *P.mutilus* a été régénérée en utilisant le HCl 0.5N et réutilisée pour trois cycles de biosorption du fer (III)-cyanure. Une diminution importante de la capacité de biosorption du fer(III)-cyanure est observée durant les trois cycles, en raison probablement de la détérioration progressive de la biomasse dans les cycles répétés. Les résultats obtenus en batch et en colonne montrent que la biomasse *P.mutilus* a toutes les caractéristiques intrinsèques pour être utilisé dans le traitement des eaux résiduaires contenant les complexes cyanurés.

Par ailleurs, nous constatons que les ions cyanures ne présentent aucune aptitude à être adsorbée par la biomasse *P.mutilus* dans un milieu alcalin. Il est donc impératif dû fait de sa grande toxicité de prévoir un traitement d'élimination de ce composé.

Dans le dernier chapitre, nous avons montré que l'élimination des cyanures libres peut être réalisée en utilisant un réacteur électrolytique. L'oxydation anodique indirecte a des avantages tels que la basse consommation d'énergie et un coût bas de l'opération. La cellule électrochimique utilisée dans cette étude est de bon marché et simple à installer, c'est une électrode de grande superficie, qui fournit un meilleur transfert de masse. Le seul produit chimique utilisé dans ce process est un électrolyte de soutien NaCl qui est aussi bon marché, facilement disponible et est utilisé seulement si les solutions sont diluées. Les résultats obtenus dans le cas d'une oxydation anodique à différents niveaux d'alcalinité montrent, qu'à l'inverse de l'oxydation indirecte, on a une dépendance à la concentration en ions hydroxyle. Les ions Cl⁻ en générant l'oxydant hypochlorite améliorent de façon considérable la cinétique d'élimination des ions cyanures. L'étude a aussi abordé l'influence de la densité de courant appliquée et la consommation énergétique qui en découle.

En résumé, on peut dire que la biosorption des complexes et l'oxydation anodique des ions cyanure sont des méthodes efficaces et peuvent être appliquées pour le traitement des eaux cyanurées avec succès et économiquement. Cependant, une étude des mécanismes de biosorption des différents complexes cyanurés et les expériences dans des installations pilotes et sur des effluents réels doivent être effectuées pour suggérer l'adaptabilité de cette méthode dans la pratique.