

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

Laboratoire de Valorisation Des Energies

LAVALEF

Fossiles

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes
en vue de l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat

Thème :

*Etude comparative de la biosorption des ions Ni^{2+} sur deux types de biomasses mortes, la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus**

Présenté par :

ABERKANE Dalal

BENMESBAH Fatima Doria

Sous la direction de M .A. SELATNIA, Professeur et de Mme. A. TCHOULAK, MAA

Présentée et soutenue publiquement le 22 juin 2016.

Composition du Jury :

Président M .E-H. BENYOUSSEF, Professeur ENP.

Promoteur M .A. SELATNIA, Professeur ENP.

Co-promotrice Mme. Y. TCHOULAK, MAA.

Examinatrice Mme A.MEFTI, MCA ENP.

Examinatrice Mme F. MEZIANI, MAA ENP.

Remerciements

Louange à dieu tout puissant, qui de par sa grâce, sa miséricorde et son infini bonté, a éclairé notre chemin, nous a permis de surmonter tous les obstacles inhérents à nos études pour pouvoir les suivre laborieusement dans l'une des plus dures et des plus illustrées écoles de l'Algérie post-indépendance à savoir l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE et en fin se présenter en ce jour mémorable devant votre honorable jury.

Nous tenons à remercier profondément, tous ceux qui de près ou de loin, grands et petits, du simple agent au professeur émérite, ont œuvré et contribuer inlassablement à la réussite pleine et totale de nos études.

Nous adressons aussi, tous nos vœux, toute notre considération et tous nos sincères remerciements à toute la famille du département Génie Chimique qui de par l'aide, la patience, l'abnégation et les conseils éclairés de tous ses membres nous ont permis enfin de nous épanouir pleinement après ces quelques années de doute et de durs études.

Enfin nous remercions tous ceux qui, en fin de cursus, ont donné de leur précieux temps et ont bien voulu se mettre à notre disposition pour nous encadrer. Nous tenons à préciser qu'ils n'ont cessé tout au long de cette fin de cursus de nous apporter leur aide, de nous encourager et de nous prodiguer tous les conseils judicieux dont nous avons besoin.

A Mr. SELATNIA notre promoteur, Mme. TCHOULAK notre co-promotrice, qui nous ont toujours accueilli avec sympathie, leur compréhension et leur patience furent pour nous un soutien précieux, Merci.

Un grand merci à Mme. MEFTI et Mme. MEZIANI et enfin à Mr. BENYOUSSEF d'avoir accepté de faire partie de notre jury.

Encore une fois à toutes ces honorables personnes, nous disons, du fond du cœur, simplement merci.

ملخص:

النفايات السائلة الصناعية المحتوية على معادن ثقيلة، هي مشكلة خطيرة على البيئة. وقد أظهرت العديد من الدراسات أن مجموعة متنوعة من المواد البيولوجية الطبيعية لديها القدرة على تثبيت كميات كبيرة من الكاتيونات المعدنية في معالجة مياه الملوثة. العمل الحالي هو مقارنة بين الكتلتين الحيويتين الميتين، البلوروتيس موتيلوس والستراتوميساس رينوزوس من حيث كفاءة امتصاص أيونات النيكل في الماء بتركيزات منخفضة. لهذا، قمنا بدراسة، أولاً التوصيف الفيزيائي والكيميائي والمورفولوجي للكتلتين الحيويتين، وثانياً، قمنا بإنشاء ايسوثرم الامتزاز مع اختلاف في التركيز الأولي للأيونات المعدنية للنيكل. وعلاوة على ذلك، أظهر استخدام ايسوثرم الامتزاز باستخدام النماذج الرياضية التقليدية أن الامتزاز يمكن أن يحكمه ايسوثرم النوع الرابع.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، البلوروتيس موتيلوس، الستراتوميساس رينوزوس، النيكل

Abstract :

Industrial liquid effluents containing heavy metals represent a serious problem for the environment. Various studies have shown that a variety of natural biological materials have the ability to fix large quantities of metal cations in the treatment of wastewater. The present work is to compare between two of these materials, *Pleurotus mutilus* and *Streptomyces rimosus* in terms of efficiency of adsorption of metal ion Ni^{2+} in the water at low concentrations. For this, first, we studied, physico-chemical and morphological characterization of the two biomasses, and secondly, we have established the adsorption isotherms with variation in the initial concentration of the metal ions Ni^{2+} . Furthermore, the use of adsorption isotherms using conventional mathematical models showed that the adsorption may be governed by a type IV isotherm.

Key words: Biosorption, *Pleurotus mutilus*, *Streptomyces rimosus*, Nickel.

Résumé :

Les effluents liquides industriels, contenant des métaux lourds, posent un sérieux problème pour l'environnement. Diverses études ont montré qu'une variété de matériaux d'origine biologique naturelle ont l'aptitude de fixer des quantités importantes de cations métalliques dans le traitement des eaux résiduaires. Le présent travail consiste à comparer entre deux de ces matériaux, la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus* en terme d'efficacité d'adsorption de l'ion métallique Ni^{2+} présent dans l'eau à faibles concentrations. Pour cela, nous avons étudié d'une part, la caractérisation physico-chimique et morphologique des deux biomasses, et d'autre part, nous avons établi les isothermes d'adsorption avec variation de la concentration initiale des ions métalliques Ni^{2+} . Par ailleurs, l'exploitation des isothermes d'adsorption faisant appel à des modèles mathématiques classiques a montré que l'adsorption peut être régie par une isotherme de type IV.

Mots clés: Biosorption, *Pleurotus mutilus*, *Streptomyces rimosus*, Nickel.

Table des matières

Liste des tableaux	6
Liste des figures.....	7
Introduction generale.....	16

Etude bibliographique

Chapitre 1: Pollution des eaux par les métaux lourds

1.1. Introduction.....	20
1.2 Définition.....	20
1.3 Sources de pollution par les métaux lourds	21
1.4 Forme des métaux lourds dans l'eau	22
1.5 Norme de rejet des métaux lourds dans l'eau	24
1.6 pollution de l'eau par le nickel.....	24
1.6.1 Les propriétés physique et chimique du nickel	24
1.6.2 Domaine d'utilisation du nickel	25
1.6.3 Source de contamination par le nickel	26
1.6.4 L'exposition au nickel	27
1.6.5 Effet du nickel sur la santé humaine.....	28
Bibliographie.....	29

Chapitre 2: Différentes techniques de traitement des eaux industrielles polluées par les métaux lourds

2.1 Introduction.....	32
2.2 les méthodes classiques	32
2.2.1 L'échange d'ions	32
2.2.2 La neutralisation	33
2.2.3 La précipitation chimique	33
2.2.4 La flottation	34
2.2.5 La floculation-coagulation	36
2.2.6 L'Osmose inverse.....	37
2.3 Les méthodes électrochimiques	38
2.3.1 L'électrolyse	38
2.3.2 L'électrodialyse	38
2.3.3 L'électrolyse-L'électrodialyse	38
2.4 L'adsorption	39
Bibliographie.....	40

Chapitre 3: La biosorption des métaux lourds

3.1 Introduction	42
3.2 Définition de la biosorption	42
3.3 Domaines d'application de la biosorption	42
3.4 Définition et origine des biosorbants	43
3.5 Avantages de la biosorption	43
3.6 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption	44
3.6.1 Des cellules vivantes	44
3.6.2 Des cellules mortes	44
3.7 Classification des biosorbants	44
3.7.1 Les bactéries	44
3.7.2 Les algues.....	46
3.7.3 Les champignons	47
3.7.4 Les levures	49
3.7.5 biosorbants issus des déchets agricoles	49
3.8 Principales propriétés des biosorbants en solution aqueuse	50
3.8.1 Fraction soluble	50
3.8.2 Gonflement	50
3.8.3 Capacité de rétention de l'eau CRE	50
3.9 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants	51
3.9.1 La capacité d'adsorption	51
3.9.2 La cinétique d'adsorption	51
3.10 Les fonctions de surface	52
3.11 Sites de biosorption	52
3.12 Mécanismes de biosorption	53
3.12.1 Complexation	54
3.12.2 Chélation	54
3.12.3 Echange ionique	55
3.12.4 Précipitation	55
3.12.5 Réduction	56
Bibliographie.....	57

Chapitre 4: Généralités sur l'adsorption

4.1 Introduction	62
4.2 Définition de l'adsorption	62
4.3 Types d'adsorption	62
4.3.1 L'adsorption physique ou l'adsorption de Van Der Waals	62
4.3.2 L'adsorption chimique	63

4.3.3 La persorption	63
4.4 Applications de l'adsorption	64
4.5 Principaux adsorbants industriels	64
4.6 Equilibre adsorption/désorption	65
4.7 Isothermes d'adsorption	66
4.7.1 Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté	68
4.7.1.1 Isotherme de Langmuir	69
4.7.1.2 Isotherme de Freundlich	69
4.8 Cinétique d'adsorption	70
Bibliographie.....	72

Chapitre 5: Description des biomasses utilisées

Partie A: la <i>Pleurotus Mutilus</i>	75
5.A.1 Origine et traitement	75
5.A.2 Morphologie de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	75
5.A.3 Composition de la paroi cellulaire	76
5.A.3.1 Structure de la chitine et le chitosane	77
5.A.3.2 Structure de la glucane	79
5.A.3.3 Structure de la glycoprotéine	80
Partie B: la <i>streptomyces rimosus</i>	81
5.B.1 Origine et traitement	81
5.B.2 Structure de la paroi cellulaire	82
5.B.2.1 Le peptidoglycane	82
5.B.2.2 L'acide teichoïque	83
Partie C : Quelques travaux réalisés sur l'adsorption de métaux lourds sur la <i>pleurotus mutilus</i> et la <i>streptomyces rimosus</i>	84
Bibliographie.....	86

Chapitre 6 : Caractérisation des biomasses

6.1 Description des biomasses	91
6.2 Prétraitement des biomasses	91
6.3 Analyse structurale des biomasses.....	91
6.3.1 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge.....	91
6.3.2 Analyse élémentaire des biomasses brutes	94
6.4 Caractéristiques physico-chimiques des biomasses	96

6.4.1 Granulométrie	96
6.4.2 Masse volumique apparente	96
6.4.3 Surface spécifique	96

Etude expérimentale

Chapitre 7: Etude comparative de la biosorption du nickel sur deux types de biomasses

7.1 Introduction	99
7.2 Produits utilisés	99
7.3 Matériels utilisés	99
7.3.1 Appareillage	99
7.3.2 Verrerie	99
7.4 Préparation des solutions métalliques	100
7.5 Titrage potentiométrique	100
7.6 La charge globale de la biomasse	102
7.7 La capacité d'échange ionique	104
7.8 Comparaison de l'influence de la concentration en ions Ni ²⁺	106

Chapitre 8: Modélisation des isothermes d'adsorption

8.1 Les données d'équilibre	109
8.2 Les isothermes d'adsorption	111
8.2.1 La <i>Pleurotus mutilus</i>	111
• Isotherme de Langmuir	111
• Isotherme de Freundlich	112
• Modèle proposé	113
8.2.2 La <i>Streptomyces rimosus</i>	116
• Isotherme de Langmuir	116
• Isotherme de Freundlich	117
• Modèle proposé	117
Conclusion générale.....	120
Bibliographie	121

Liste des tableaux :

Tableau 1.1: Les différentes formes des métaux lourds dans les eaux.

Tableau 1.2: Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur.

Tableau 1.3: Propriétés physico-chimiques du nickel.

Tableau 4.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 6.1: Fréquences de vibrations des groupements existants sur les surfaces des deux biomasses

Tableau 6.2 : Les caractéristiques des biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus*.

Tableau 7.1 : Caractéristiques des composés complexes utilisés.

Tableau 8.1: Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus*.

Tableau 8.2: Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

Tableau 8.3: Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus* dans le premier intervalle.

Tableau 8.4: Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus* dans le deuxième intervalle.

Tableau 8.5: Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus*

Tableau 8.6: Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus*

Tableau 8.7: Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus* dans le premier intervalle

Tableau 8.8: Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus* dans le deuxième intervalle

Liste des figures :

- Figure 1.1: Répartition estimée du nickel selon son utilisation finale en 1996.
- Figure 2.1: Représentation schématique des trois étapes de capture.
- Figure 2.2: Représentation schématique du phénomène de coagulation.
- Figure 2.3: Représentation schématique du phénomène de flocculation.
- Figure 4.1: Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles et Coll.
- Figure 4.2: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.
- Figure 5.1: Schéma de préparation de la biomasse *Pleurotes mutilus*.
- Figure 5.2: Représentation schématique de la paroi cellulaire fongique.
- Figure 5.3: Structure chimique de la chitine, chitosane et cellulose.
- Figure 5.4: Structure de la β -Glucane.
- Figure 5.5: Observation en microscopie optique de *Streptomyces rimosus*.
- Figure 5.6: Enveloppe des bactéries Gram-positives.
- Figure 5.7: Structure des peptidoglycanes.
- Figure 5.8: Structure chimique de l'acide teichoïque.
- Figure 6.1: Spectre infrarouge de la biomasse brute *Pleurotus mutilus*.
- Figure 6.2: Spectre Infrarouge de la biomasse brute *Streptomyces rimosus*.
- Figure 6.3: Histogramme de l'analyse de la biomasse *Pleurotus mutilus* par spectrométrie de fluorescence X.
- Figure 6.4: Histogramme de l'analyse de la biomasse *Streptomyces rimosus* par spectrométrie de fluorescence X.
- Figure 7.1: variation du pH en fonction des volumes de l'acide HCl et de la base NaOH ajoutés aux solutions contenant les biomasses.

Figure 7.2: Evolution de la charge globale de la biomasse *Pleurotus mutilus* en fonction du pH du milieu.

Figure 7.3: Evolution de la charge globale de la biomasse *Streptomyces rimosus* en fonction du pH du milieu.

Figure 7.4: Evolution de la capacité d'échange ionique de la biomasse brute *Pleurotus mutilus* en fonction du pH du milieu.

Figure 7.5: Evolution de la capacité d'échange ionique de la biomasse brute *Streptomyces rimosus* en fonction du pH du milieu.

Figure 7.6: Evolution de la quantité adsorbée des ions Ni^{2+} sur les deux biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus* en fonction des concentrations initiales en ions Ni^{2+} .

Figure 8.1: Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

Figure 8.2: Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus*.

Figure 8.3: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Langmuir.

Figure 8.4: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Freundlich.

Figure 8.5: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Langmuir dans le premier intervalle.

Figure 8.6: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Langmuir dans le deuxième intervalle.

Figure 8.7: Modélisation des données d'équilibre appliquée à l'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus*, comparée aux valeurs expérimentale.

Figure 8.8: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel par la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Langmuir.

Figure 8.9: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Freundlich.

Figure 8.10: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Langmuir dans le premier intervalle.

Figure 8.11: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Freundlich dans le deuxième intervalle.

Figure 8.12: Modélisation des données d'équilibre appliquée à l'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus*, comparée aux valeurs expérimentales.

Liste des symboles

Notations principales

A	Surface spécifique de la biomasse	$m^2.g^{-1}$
b	Constante relative à l'affinité des sites d'adsorption	$L.mg^{-1}$
C	Concentration résiduelle du métal en solution	$mg.L^{-1}$
C_b	Concentration du biosorbant	$g.L^{-1}$
C_e	Concentration d'adsorption à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
C_0	Concentration initiale en métal	$mg.L^{-1}$
C_s	Concentration du soluté dans la particule solide	$g.m^{-3}$
d_p	Diamètre de la particule	m
m	Masse de la biomasse par unité de volume de la solution	$g.m^{-3}$
M_0	Masse du biosorbant	g
M_1	Masse du biosorbant après séchage	g
M_E	Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre	g
n	Constante caractéristique de l'équation de Freundlich	
q	Capacité de biosorption de la biomasse	$mg.g^{-1}$
q_e	Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
q_m	Quantité maximale d'ions métalliques adsorbée par unité de masse de biomasse	$mg.g^{-1}$
R^2	Facteur de corrélation	
S	Surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution	$m^2.m^{-3}$
t	temps	min
V	Volume de la solution métallique	mL
V_0	Volume du pycnomètre	cm^3

Lettres grecques

β	Coefficient de transfert de masse externe
ρ_{app}	Masse volumique apparente des particules solides masse volumique de l'éthanol
ρ_E	Masse volumique de l'éthanol
$\rho_{réelle}$	Masse volumique réelle des particules solides
ω	Vitesse d'agitation

Glossaire :

Acide nucléique : polymère dont le monomère est le nucléotide

Autoclavage : technique de stérilisation utilisant la vapeur d'eau saturée sous pression ou l'eau surchauffée

Autotrophes : organismes qui produisent de la matière organique par réduction de matière inorganique c'est un mode de nutrition. Donc capable de se développer sans prélèvement de MO dans le milieu

Bauxite : est une roche blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en Alumine Al_2O_3 et oxyde de fer.

Copolymère : un polymère issu de la copolymérisation d'au moins 2 types de monomères chimiquement différents

D-glucose : l'isomère D également appelé Dextrose du glucose

Endophytes : des organismes qui accomplissent tout ou une partie de leur cycle de vie à l'intérieur d'une plante.

Eucaryotes : sont un domaine regroupant tous les organismes unicellulaires ou pluricellulaires qui se caractérisent par la présence d'un noyau et généralement de mitochondries dans leurs cellules

Filamenteuse : formée des filaments

Galvanoplastie : C'est le principe de l'électrolyse utilisé pour appliquer au moyen d'un courant électrique continu, un dépôt métallique, à la surface d'un objet, le métal étant initialement sous forme de cations en solution dans un solvant (en général, l'eau).

Lyophilisation : le procédé d'élimination de l'eau d'un corps par sublimation, c'est la déshydratation visant à éliminer autant d'eau que possible

Mycélium : la partie végétale des champignons ou de certaines bactéries filamenteuses, elle forme des filaments dans le sol

Ose : le monomère des glucides

Polysaccharides : polymère constitué de plusieurs monomères de glucide

Introduction générale

L'ensemble des secteurs de l'industrie et toutes les activités commerciales laissent une empreinte sur l'environnement du fait qu'ils produisent des déchets ou des effluents, tels que les métaux lourds, que l'on retrouve ensuite dans le milieu naturel. De tels impacts peuvent survenir au niveau local, transfrontalier ou mondial et comporter des implications pour la santé.

L'impact de l'industrie sur l'environnement aquatique provient essentiellement de l'utilisation de l'eau dans les processus de fabrication et du déversement des effluents dans le milieu naturel.

L'un des grands enjeux des industriels pour préserver l'environnement consiste à réduire le volume des déchets mais aussi à prendre conscience que ces déchets, peuvent devenir de précieuses ressources, dans un monde où les matières premières sont de plus en plus chères et de plus en plus rares.

L'évolution de la réglementation en matière de rejets industriels et les considérations économiques ont motivé de nouvelles recherches dans le domaine du traitement des rejets industriels. Depuis une vingtaine d'années, différents chercheurs ont montré que des matériaux biologiques sont capables de fixer les métaux lourds par biosorption.

Certains champignons filamenteux ainsi que certains autres micro-organismes tels que les bactéries, les algues, les levures ont la propriété de piéger les cations métalliques en solution aqueuse, même à l'état de biomasse morte, et ce, grâce à la composition particulière de leurs parois.

Certains établissements industriels produisent des composés par voie biochimique, tels que les producteurs d'enzymes, d'acides organiques, d'antibiotiques ou de certaines vitamines. Les procédés utilisés dans l'obtention de ces différents composés sus-cités, rejettent des boues susceptibles d'être utilisées comme biosorbants pour l'élimination des métaux lourds.

Cette étude vise à comparer les capacités sorptionnelle de deux biomasses issues de la fermentation d'antibiotiques à l'échelle industrielle dans des conditions bien déterminées, afin d'optimiser le taux d'élimination des métaux lourds.

A cet effet, nous avons subdivisé notre mémoire en deux parties :

La première partie de ce travail est une revue bibliographique qui permet de nous familiariser avec la notion des métaux lourds, de situer leur degré de toxicité sur l'environnement et sur l'homme, ainsi que de définir leur mode d'élimination parmi lesquelles la biosorption qui apparaît comme une bonne alternative aux méthodes conventionnelles. Cette partie est, de ce fait, basée sur cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes activités industrielles qui génèrent une pollution des eaux par les métaux lourds en général puis par le nickel en particulier. L'effet de pollution sur la santé de l'homme, sur la flore et sur la faune y est aussi abordé.

Nous traitons, dans le deuxième chapitre, les différents procédés de traitement des eaux métallifères.

Le troisième chapitre sera consacré à la biosorption. Dans ce chapitre nous allons essayer de détailler le phénomène et de présenter quelques travaux antérieurs effectués sur l'élimination des métaux lourds par les différents types de biosorbants.

Le quatrième et le cinquième chapitres traiteront respectivement des brèves notions de base sur l'adsorption et une description des deux biomasses utilisées.

La deuxième partie de ce travail concerne l'étude expérimentale, et elle est basée sur trois chapitres :

-Le sixième chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique et structurale des biosorbants utilisés.

-Le septième chapitre concerne l'étude comparative de la biosorption du nickel sur la *Streptomyces rimosus* et la *pleurotus mutilus*.

Enfin, le dernier chapitre portera sur la modélisation du phénomène d'adsorption sur ces deux supports naturels.

Notre étude se termine par une conclusion générale avec des perspectives d'améliorations de l'application de la biosorption dans la technique de la dépollution des eaux métallifères.

Partie Théorique

Chapitre 1

*Pollution des eaux par
les métaux lourds*

Chapitre 1 : Pollution des eaux par les métaux lourds

1.1. Introduction :

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des milieux aquatiques non seulement pour assurer l'alimentation en eau, nécessaires aux différentes installations, mais aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels.

Pendant des dizaines d'années, les milieux aquatiques ont hérité des rejets industriels, de toutes les formes d'activité de production, tels que les métaux lourds qui entraînent des nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles.

1.2. Définition des métaux lourds :

Le terme « métaux lourds » est utilisé pour un ensemble d'éléments ayant une masse volumique élevée de plus de 5 kg.L^{-1} . La notion n'est pas définie dans les manuels chimiques. En pratique, elle est utilisée de façon assez imprécise pour désigner différents ensembles d'éléments très différents en termes de toxicité. Elle a une connotation négative et évoque un risque de toxicité ou de danger. Dans le domaine chimique, le terme n'est pas utilisé de façon conséquente, puisque les métalloïdes (non métalliques) arsenic, sélénium et tellure sont également considérés comme des métaux lourds. La même chose vaut pour le baryum, un métal alcalino-terreux avec une masse volumique relativement faible de $3,5 \text{ kg/dm}^3$.

Si l'on se base sur l'utilisation qui en est faite en pratique, la notion de métaux lourds se définit comme suit : tous les métaux de nombre atomique 23 (vanadium) à 83 (bismuth) compris, sauf les métaux alcalins (-terreux), mais bien le baryum et les non-métaux arsenic, sélénium et tellure (Steketee, 2010).

La plupart de ces métaux lourds aussi appelés éléments trace, sont nécessaires à la vie en faible dose, c'est les oligo-éléments. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas, comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et long terme. Certains, comme le cadmium, le chrome et le plomb, sont cancérigènes. Quatre de ces métaux lourds sont concernés par la réglementation en raison de leur toxicité : le plomb, l'arsenic, le cadmium et le nickel. Ces composés se retrouvent principalement sous forme de particule dans l'atmosphère.

1.3.Sources de pollution par les métaux lourds :

- **Sources naturelles :**

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux (Steketee, 2010).

Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels deviennent des sources de contaminations des eaux dans les situations suivantes :

- L'exploitation des mines ;
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et de sédiments ;
- Les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines ;

- **Sources anthropiques :**

Ce paragraphe donne une énumération des activités humaines qui ont régulièrement engendré une contamination par les métaux lourds :

- Production primaire des métaux ;
- Utilisation (batteries, catalyseurs, matériaux de construction, etc.), et traitement des métaux ;
- Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passé) ;
- Déversement des déchets ;
- Contamination secondaire (des fuites provenant de citernes ayant contenu de l'acide ou des composés basiques peuvent occasionner une contamination du sol par des métaux lourds, même si l'acide ou le composé basique ne contiennent pas de métaux) ;
- L'utilisation d'engrais ;

- Les contaminations diffuses (les émissions provenant du trafic, la lixiviation de matériaux de construction, la lixiviation du sol, la corrosion des matériaux de construction, les dépôts atmosphériques provenant de divers processus tels que la combustion).

Des émissions dans l'environnement peuvent apparaître par l'utilisation directe des produits ou par passage des produits au stade de déchets (Steketee, 2010).

1.4. Forme des métaux lourds dans les eaux :

Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux, dépendent de la physico-chimie du milieu. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changement de pH ou de conditions redox, ce qui peut être le cas au niveau des zones de confluences de cours d'eau par exemple (Le Goff et Bonnomet, 2004).

En général, les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes (Dore, 1989) :

- Colloïdale ;
- Soluble ;
- En suspension ;

Le tableau qui suit indique les différentes formes sous lesquelles se retrouvent les métaux lourds dans les eaux (Di Benedetto, 1997) :

Tableau 1.1 : Les différentes formes des métaux lourds dans les eaux.

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux	
Cadmium	Cd	Cd en suspension	
		Cd dissous	Sous forme ionique
			Sous forme complexe
Chrome	Cr	Cr en suspension (Cr(OH) ₃)	
		Cr dissous	Cr ⁶⁺
			Cr ³⁺
Plomb	Pb	Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
		Pb dissous Pb ²⁺	
Cuivre	Cu	Cu en suspension	
		Cu dissous	Sous forme ionique Cu ²⁺ essentiellement avec possibilité Cu ¹⁺
			Sous forme complexe
Etain	Sn	Sn en suspension (oxyde, ...)	
		Sn dissous Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	
Nickel	Ni	Ni en suspension [Ni(OH) ₂ , Cyanure de Ni, Carbonate]	
		Ni dissous	Sous forme ionique Ni ²⁺
			Sous forme complexe (Cyanure, EDTA, ...)

1.5. Normes de rejet des métaux lourds dans l'eau :

Le tableau (I.2) présente les teneurs limites des rejets dans un milieu récepteur en Algérie (Journal officiel de la république algérienne, 2006).

Tableau 1.2 : Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur

Paramètres	Unité	Valeur limite
Cadmium	mg.L ⁻¹	0,2
Fer	mg.L ⁻¹	03
Manganèse	mg.L ⁻¹	01
Mercure total	mg.L ⁻¹	0,01
Nickel total	mg.L ⁻¹	0,5
Plomb total	mg.L ⁻¹	0,5
Cuivre total	mg.L ⁻¹	0,5
Zinc total	mg.L ⁻¹	03
Chrome total	mg.L ⁻¹	0,5
(*) chrome III+	mg.L ⁻¹	03
(*) chrome VI+	mg.L ⁻¹	0,1

(*) Valeurs fixées par le décret exécutif n°93-160 du 10 Juillet 1993.

1.6. Pollution des eaux par le Nickel :

Le nickel est l'élément 28 dans le tableau périodique. C'est un métal blanc argenté, brillant, dur, à cassure fibreuse trouvé dans plusieurs états d'oxydation (compris entre -1 et +4), cependant, l'état d'oxydation +2 [Ni(II)] est le plus commun dans les systèmes biologiques (Denkhaus et Salnikow, 2002). Le nickel forme facilement d'alliages, qui ont trouvé une utilisation croissante dans les technologies modernes depuis plus de cent ans. L'entrée globale du nickel à l'environnement humain est d'environ 150 000 et 180 000 tonnes par an à partir de sources naturelles et anthropiques, respectivement (Kasprzak et al, 2003).

1.6.1 Les propriétés physiques et chimiques du Nickel :

Présent partout dans la vie courante et indispensable pour les équipements industriels, le nickel est l'un des principaux métaux de base de actuellement.

Le tableau suivant donne quelques propriétés physico-chimiques de ce matériau (Grilliat *et al*, *Encyclopædia Universalis*)

Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimiques du nickel

Symbole chimique	Ni
Aspect	métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile
Masse atomique	58.71 g/mole
Numéro atomique	28
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732°C
Masse volumique solide (20°C)	7.52 g/cm ³
Densité	8,9
Solubilité	soluble dans l'acide nitrique dilué, et ne réagit pas avec les bases
Minerai d'origine	météorites
Rayon atomique	1,15 °A

1.6.2 Domaines d'utilisation :

Présent partout dans la vie courante et indispensable pour les équipements industriels, le nickel est actuellement l'un des principaux métaux de base. Il est principalement utilisé sous forme d'alliages (c'est l'élément d'addition le plus utilisé dans les alliages modernes). Il apporte à l'acier une grande résistance mécanique, une importante résistance à la corrosion et une résistance aux hautes températures.

Il est aussi utilisé pour la fabrication des pièces automobile et des condenseurs sur les navires, dans les dispositifs électroniques et comme revêtement protecteur et ornementaux pour les autres métaux, en particulier pour le fer et l'acier.

La figure 1.1 montre la répartition estimée du nickel selon son utilisation finale.

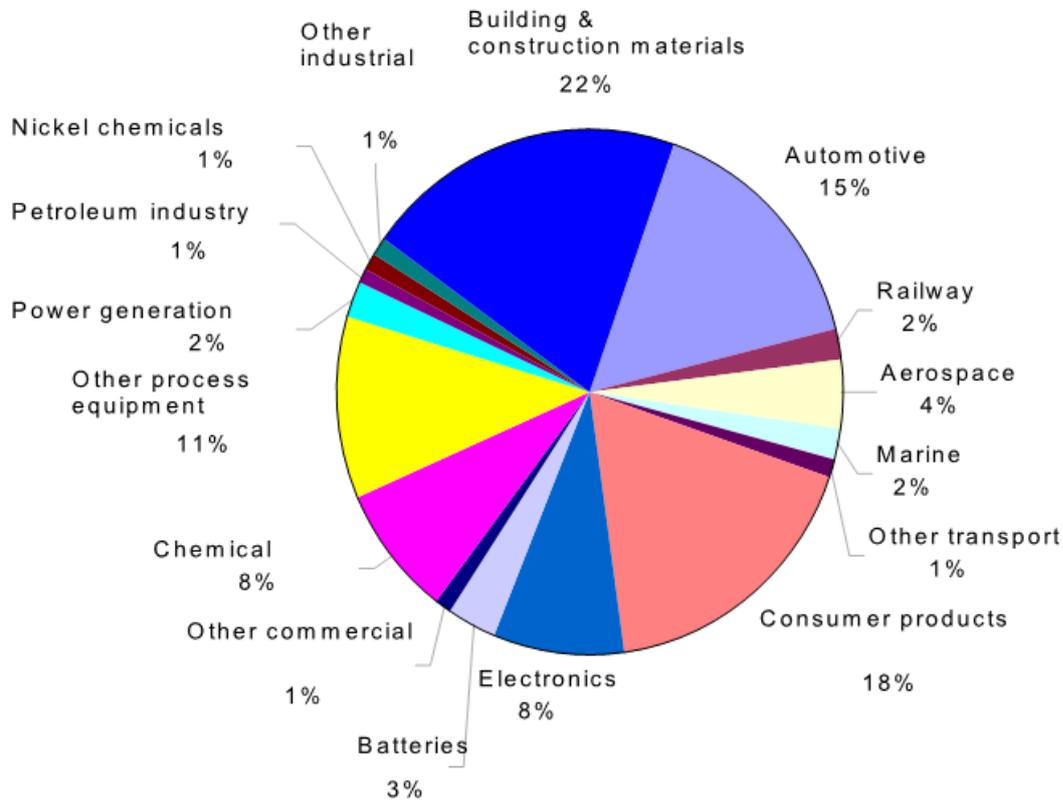


Figure 1.1 : Répartition estimée du nickel selon son utilisation finale en 1996 (NiPERA, 1997)

1.6.3 Sources de contamination par le Nickel :

Le nickel est largement distribué dans l'environnement, et peut être trouvé dans l'air, l'eau et le sol. Les sources naturelles de nickel atmosphérique comprennent des poussières provenant des émissions volcaniques et l'altération des roches et des sols.

Le niveau de nickel dans l'air ambiant est petit (environ $6-20 \text{ ng.m}^{-3}$), mais les niveaux jusqu'à $687150 \text{ ng Ni.m}^{-3}$ pourrait être présent dans l'air contaminé par des sources anthropiques.

Dans l'eau, le nickel dérive de cycles biologiques et de la solubilisation des composés du nickel dans les sols, ainsi que de la sédimentation de nickel à partir de l'atmosphère. L'eau non contaminée contient habituellement environ 300 ng Ni/dm^3 . Les sels de nickel d'acides forts (chlorure, nitrate et sulfate) sont solubles dans l'eau tandis que les sels de nickel d'acides faibles minéraux, ainsi que le nickel métallique, les sulfures de nickel et d'oxydes de nickel ne sont pas soluble dans l'eau (Barceloux 1999, Denkhaus et Salnikow 2002, Sutherland et Costa 2002). La majorité de la production de nickel est utilisé pour la création de l'acier inoxydable, les alliages de nickel et de

nickel en fonte qui comprennent des objets, tels que les pièces de monnaie, les équipements électriques, les machines, les armements, les bijoux et les ustensiles de ménage. Les composés du nickel sont utilisés aussi pour la galvanoplastie, électroformage, les piles alcalines au nickel-cadmium, colorants mordants, des catalyseurs et des équipements électroniques. Les alliages de nickel comprennent nickelage des métaux non précieux, l'acier chirurgical (0,5-30% de Ni), l'or blanc (10-15% de Ni), l'argent allemand (10-15% de Ni), brasures, placage de l'or-dur, et en argent sterling.

À la suite de l'augmentation de la consommation de produits contenant du nickel, les composés du nickel sont rejetés dans l'environnement à tous les stades de la production et de l'utilisation et peuvent constituer un facteur dangereux pour la santé humaine (Barceloux 1999, Denkhaus et Salnikow 2002).

1.6.4 L'exposition au nickel :

L'exposition par inhalation, ingestion ou contact avec la peau se produisent dans les usines de production du nickel et ses d'alliages, ainsi que dans le soudage, la galvanoplastie, le broyage et les opérations de coupe. Les niveaux de nickel aéroportés de plus de 1 mg.m^{-3} ont été trouvés dans le raffinage du nickel, dans la production d'alliages de nickel et de sels de nickel, et le broyage et la découpe de l'acier inoxydable. Bien que dans ces industries, les technologies modernes de contrôle ont nettement réduit l'exposition au cours des dernières années, plusieurs millions de travailleurs à travers le monde sont exposés à l'air contaminé par le nickel et ses composés (Kasprzak et al, 2003, Seilkop, Oller 2003). L'exposition professionnelle a été montrée pour donner lieu à des niveaux élevés de nickel dans le sang, l'urine et les tissus du corps, avec l'inhalation comme la principale voie d'absorption.

Les sources d'exposition non professionnelles au nickel comprennent la nourriture, l'air et l'eau, mais les niveaux trouvés sont généralement inférieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux habituellement trouvés dans des situations professionnelles. L'eau potable et la nourriture sont les principales sources d'exposition pour la population générale.

La plupart des aliments contiennent moins de $0,5 \text{ mg}$ de $(\text{Ni}).\text{kg}^{-1}$ poids humide. Les denrées alimentaires avec des teneurs élevées en nickel sont : le cacao (jusqu'à $8,2$ à 12 mg.kg^{-1} de poids frais humide), des flocons d'avoine, les épinards, les légumes secs, noisettes, chocolat noir, les graines de soja et produits de soja (Sutherland, Costa, 2002).

L'administration de médicaments contaminés par le nickel (par exemple, l'albumine, les médias radiographiques, les fluides d'hémodialyse) conduit à des expositions importantes (Mcgregor et al.

2000, Kasprzak et al., 2003). La quantité de nickel absorbée au cours de procédures médicales dépend de la composition de l'appareil en contact avec le sang et les fluides corporels. Par exemple, l'absorption estimée du nickel au cours d'une procédure typique de dialyse dans les années 1980 a été de 100 mg de Ni par le traitement (Sunderman 1983).

1.6.5 Effets du nickel sur la santé humaine :

L'exposition humaine à des environnements fortement pollués par le nickel provoque une variété d'effets pathologiques. Les effets toxiques du nickel sur le poumon ont été reconnus d'abord par Agricola au 16^{ème} siècle. Quelques cas mortels ont été observés après une exposition au nickel carbonyle, et au début des années 1930, le nickel a été reconnu comme cause de la dermatite de contact. Les incidences élevées de cancer du poumon et le cancer nasal chez les travailleurs exposés au nickel ont également été observées (Sunderman et al, 1988, Seilkop et Oller 2003). En 2008, le nickel a reçu le nom honteux de «Allergène de l'année» (Gillette 2008). Selon les dermatologues, la fréquence de l'allergie au nickel est encore en croissance, et ne peut pas être expliquée uniquement par les perçages à la mode et les appareils contenant du nickel utilisés dans la médecine (comme les stents coronaires et endoprothèses). Toutes ces observations ont fait que l'intérêt pour l'impact de nickel sur la santé humaine a augmenté (Sivulka 2005).

Le contact avec les composés du nickel peut provoquer divers effets néfastes sur la santé humaine, telles que l'allergie au nickel sous la forme d'une dermatite de contact, la fibrose pulmonaire, des maladies cardiovasculaires et rénales et le cancer des voies respiratoires (Oller et al, 1997, McGregor et al, 2000, Seilkop et Oller 2003). Les effets chroniques non cancérogènes peuvent résulter d'une exposition à long terme à des concentrations relativement faibles de polluants. Les effets aigus sur la santé résultent généralement de l'exposition à court terme à des concentrations élevées de polluants et ils manifestent comme une variété de symptômes cliniques (nausées, vomissements, douleurs abdominales, diarrhée, troubles de la vue, des maux de tête, vertiges, et la toux).

Le type le plus commun de réaction à l'exposition au nickel est une éruption cutanée sur le site de contact. Le contact des composés de nickel métalliques ou solubles avec la peau peut produire une dermatite allergique. Les données indiquent que les femmes ont un plus grand risque pour la dermatite, peut-être en raison d'un contact plus fréquent avec des objets contenant du nickel: Bijoux, boutons, montres, fermetures éclair, des pièces de monnaie, certains shampoings et détergents, des pigments, etc. (Vahter et al, 2002, Szczepaniak et Prokop 2004). Environ 10% des femmes et 2% des hommes dans la population sont très sensibles au nickel.

Bibliographie :

BARCELOUX.D.G, "Nickel. Clin. Toxicol.", 37(2): 239-258, 1999.

DENKHAUS.E, SALNIKOW K, "Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity", Crit. Rev. Oncol.Hematol, 42: 35-56, 2002.

DI BENEDETTO.M, "méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation", Dossier centre de SPIN, Ecole des mines de saint-Etienne, Canada, 1997

DORE.M, "chimie des oxydants de traitement des eaux", Ed Lavoisier, Paris 1989

GILLETTE.B, "Nickel named «Allergen of the Year» ACDS adds to list of substances warranting more attention", Dermat. Times, 4: 15-16, 2008.

GRILLIAT Jacques, PIRE Bernard, RABINOVITCH Michel, SALBAING Jacques, " NICKEL", *Encyclopædia Universalis*

Journal officiel de la république algérienne, 2006

KASPRZAK K.S, SUNDERMAN JR.F.W, SALNIKOW K, "Nickel carcinogenesis", Mutat. Res, 533: 67-97, 2003.

La qualité de l'air en Bretagne site internet : <http://www.airbreizh.asso.fr/polluants/les-metaux-lourds/>

LE GOFF François, BONNOMET Vincent, "Devenir et comportement des métaux dans l'eau: Biodisponibilité et modèle", INERIS, Mars 2004

MCGREGOR.D.B, BAAN.R.A, PARTENSKY.C, RICE.J.M, WILBOURN.J.D, "Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies", Report of an IARC Monographs Programme Meeting. Eur. J. Cancer, 36: 307-313, 2000.

NiPERA, "Internal draft document supplied to URS Corporation. Included in URS 2001", 1997

OLLER.A.R, COSTA.M, OBERDÖRSTER.G, "Carcinogenicity assessment of selected nickel compounds", Toxicol. Appl. Pharmacol., 143: 152-166, 1997.

SEILKOP.S.K, OLLER.A.R, "Respiratory cancer risks associated with low-level nickel exposure: an integrated assessment based on animal, epidemiological, and mechanistic data", Regul. Toxicol. Pharmacol, 37: 173-19, 2003.

SIVULKA.D.J, "Assessment of respiratory carcinogenicity associated with exposure to metallic nickel: A review". Regul. Toxicol. Pharmacol., 43: 117-133, 2005.

STEKETEE Jaap, " cahier SKB (fondation développement et transfert de connaissances sur le sol) sur les métaux lourds", 2010

SUNDERMAN.F.W.JR, "Potential toxicity from nickel contamination of intravenous fluids", Ann Clin. Lab. Sci, 13: 1-4, 1983.

SUNDERMAN.F.W.JR, DINGLE.B, HOPFER.S.M, SWIFT.T, "Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride" *Am. J. Indust. Med*, 14: 257-266, 1988.

SUTHERLAND.J.E, COSTA.M, "Nickel. In: Heavy metals in the environment" Ed. B. SARKAR, Marcel Decker Inc., New York, 2002.

SZCZEPANIAK.E, PROKOP.J, WYPRYSK kontaktowy. *Post. Dermatol. Alergol.*, 21(4): 205-210, 2004.

VAHTER.M, BERGLUND.M, ÅKESSON.A, LIDÉN.C, "Metals and women's health". *Environ. Res.*, 88: 145-155, 2002.

Chapitre 2

*Différentes techniques de
traitement des eaux industrielles
polluées par les métaux lourds*

Chapitre 2 : Différentes techniques de traitement des eaux industrielles polluées par les métaux lourds

2.1. Introduction :

Les ions métalliques et les métalloïdes sont présents dans les eaux usées domestiques et industrielles, ainsi que dans les eaux de ruissellement.

A très faible dose, ces éléments, naturellement présents, ne représentent pas une menace sur la santé et l'environnement, ce qui n'est bien sûr pas le cas lorsque les doses deviennent importantes.

En s'appuyant sur les propriétés physico-chimiques de chaque espèce, les procédés de traitement sont multiples et allient à la fois l'utilisation d'adjuvants (coagulation, floculation), d'adsorbants ou d'échange d'ions, d'oxydants ou de réducteurs mais aussi de barrière membranaire, d'électrolyse et même l'utilisation de plantes en Phyto-remédiation (Andrès *et al*, 2007).

Nous nous focaliserons dans ce chapitre sur les procédés de traitement et d'épuration classiques, et ceux qui constituent des résultats de nombreuses recherches.

2.2. Les méthodes classiques :

Il existe plusieurs méthodes classiques d'élimination des métaux lourds :

2.2.1. L'échange d'ions :

L'échangeur d'ions est une substance solide contenant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec d'autres ions du liquide et qui a la faculté de libérer des ions ou de fixer les ions contenus dans ce liquide.

Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeurs d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeurs de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables par action chimique.

Les résines sont donc utilisées pour le traitement d'eau industrielle et domestique, et aussi dans les applications alimentaires et pharmaceutiques, comme catalyseur dans différents procédés industriels et pour le traitement des effluents.

Ces résines sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate par exemple) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels. Ce sont ces groupements qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion (Terchi, 2009).

Une grande étape dans le domaine des échanges d'ions fut franchie avec la synthèse, aux États-Unis, par G.F. D'Alelio, de résines de polystyrène sulfonés échangeuses de cations en 1942.

En 1949, Mc Burney parvint à synthétiser des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrénique. Ces polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs. Ils ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle les résines échangeuses d'ions, dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'atteindre une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges. Un développement considérable des applications de ces résines échangeuses d'ions a de ce fait vu le jour (Cheremisinoff, 2002).

2.2.2. La neutralisation :

Cette étape consiste à ramener le pH des effluants à une valeur donnée, par adjonction de réactifs chimique (Carbonate de calcium ou de sodium, la chaux, acide sulfurique...)

Le pH a une forte influence sur la précipitation des composés, la spéciation des polluants métalliques et également sur l'activité bactérienne.

De nombreux rejets industriels nécessitent une neutralisation avant d'envisager un traitement, c'est-à-dire un ajustement du pH, et ce afin :

- Qu'il soit compatible avec les normes de rejets dans le milieu naturel (entre 7,5 et 8,5)

l'exemple de l'ammoniaque qui se transforme en gaz ammoniac dissous, toxique pour la faune, quant le pH de l'eau est élevé.

- De favoriser l'élimination par décantation, en transformant les métaux lourds en composés insolubles sous forme d'hydroxyde (Crini, Badot, 2007)

2.2.3. Précipitation chimique :

La précipitation chimique est la technologie la plus courante pour l'élimination des métaux lourds dissous (ioniques) des eaux industrielles polluées. Les métaux ioniques sont convertis en une forme insoluble par la réaction chimique se produisant entre les composés des métaux solubles et le réactif précipitant. Les particules formées par cette réaction sont récupérées de la solution par décantation et/ou filtration.

L'efficacité d'un procédé de précipitation chimique dépend de plusieurs facteurs, on peut citer :

- le type des métaux ioniques présents dans la solution et leurs concentration ;
- le précipitant employé ;
- les conditions de la réaction (en particulier le pH de la solution) et la présence d'autres constituants pouvant inhiber la réaction de précipitation. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon Chen et Lin (Chen et Lin, 2001), diminue fortement en présence de certains composés, tel que l'EDTA, les phosphates ou les cyanures.

Le procédé de précipitation chimique le plus communément employé est la précipitation d'hydroxydes au cours de laquelle des hydroxydes métalliques sont formés en utilisant de l'oxyde de calcium CaO (chaux) en tant que précipitant (www.neutralac.com).

- Le nickel, peut être précipité sous forme d'hydroxyde, ou de sulfure (par addition de sulfure de sodium ou en présence de gaz sulfureux) (www.neutralac.com):



- Le cadmium n'est précipité qu'à partir d'un pH de 9,1 à 9,2. La précipitation est toutefois totale à un pH égal à 10. On effectue la précipitation de préférence avec une solution de carbonate de soude. Dans ce cas, la zone de précipitation du carbonate de cadmium formé se situe entre un pH de 7 et 7,5.

- L'élimination du zinc : Pour le zinc, la zone de précipitation est comprise entre un pH de 7,6 à 9,5 lorsque le réactif utilisé est de la soude (Meink *et al*, 1980)

La précipitation est un procédé certes efficace, mais coûteux. Elle est toujours suivie d'une opération physique (décantation, filtration ou centrifugation) ayant pour but la séparation de la phase solide précipitée (formation d'une pollution secondaire sous forme de boue qu'il faudra traiter).

2.2.4. La flottation :

La flottation est une opération unitaire utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue).

Le principe repose sur la capture de corps en suspension dans une pulpe à traiter, par des collecteurs flottants, le plus souvent des bulles d'air. Si les particules mises en contact avec les bulles sont captées par ces dernières, elles peuvent monter à la surface de la cellule, où ces agglomérats sont

retenus dans une mousse qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage. La séparation peut être sélective.

Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases en présence (Sarrot *et al*, 2007)

Plusieurs cas peuvent être distingués :

- Si la masse volumique de la phase dispersée est nettement inférieure à celle de la phase continue, la séparation, qui s'effectue automatiquement, est dite naturelle ;
- Si la masse volumique de la phase dispersée est légèrement inférieure à celle de la phase continue, la flottation est dite assistée, puisque des moyens extérieurs doivent être mis en œuvre pour améliorer la séparation ;
- Si la masse volumique de la phase dispersée, à l'origine supérieure à celle de la phase continue, est artificiellement réduite, la flottation est dite provoquée. La qualité de la flottation provoquée dépend surtout des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques entre les trois phases solides, liquide, gaz.

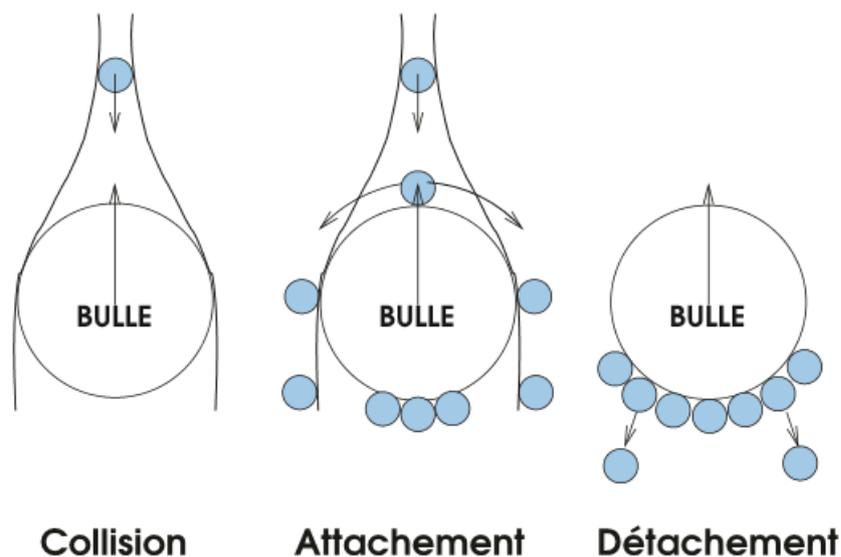


Figure 2.1 : Représentation schématique des trois étapes de capture (Ralson *et al*, 1999b)

Le nombre d'expériences développées afin de mesurer le nombre de particules capturées par une seule bulle ascendante est en fait très modeste, certainement parce que cette mesure est très difficile à réaliser dans des conditions bien contrôlées.

2.2.5. La floculation-coagulation :

La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable de particules de très petite taille en solution –colloïde- à se séparer en deux phases distinctes. Par exemple, le lait est une émulsion stable constituée de globules de matières grasses en suspension dans une solution aqueuse. L'ajout d'un acide ou d'une enzyme, la présure, va se traduire par la séparation du lait en deux phases : un gel de caséine, le « caillé » et un liquide surnageant, le « petit lait ». Le lait a coagulé (Mottot, 2000).

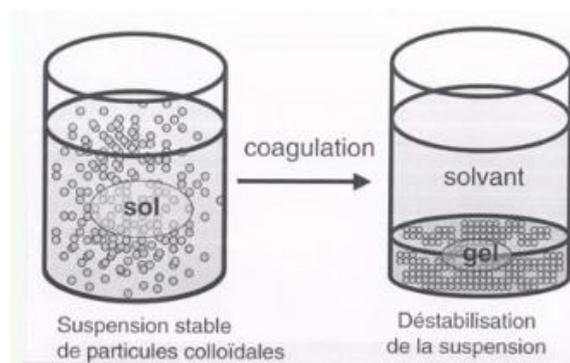


Figure 2.2 : Représentation schématique du phénomène de coagulation

La floculation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « flocs ». Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire que l'on peut casser ces agrégats, par exemple en agitant fortement le liquide, pour retrouver la solution de colloïdes initiale (Mottot, 2000).

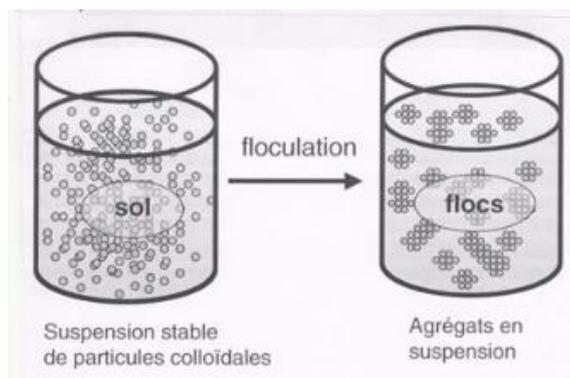


Figure 2.3: Représentation schématique du phénomène de coagulation

Coagulation et floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases.

Les principaux coagulants employés sont le sulfate d'ammonium et les sels de fer, ces derniers forment des produits d'hydroxyde. une fois introduits dans la solution.

L'utilisation de sulfate d'ammonium présente des avantages notamment, son faible coût, sa facilité de manipulation et sa disponibilité, cependant, son utilisation présente une source de toxicité (Crini, Badot, 2007).

En pratique, les flocculants les plus courants sont : la chaux , les sels d'alumine , les sels de fer comme le chlorure ferrique, le sulfate ferrique ou le sulfate ferreux, les argiles et les polymères organiques tels que les poly électrolytes cationiques ou anioniques.

2.2.6. L'osmose inverse :

On appelle osmose le transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de concentration. Puisque la diffusion des solutés à travers cette membrane est impossible, le système va évoluer spontanément vers un état d'équilibre thermodynamique en déplaçant une partie du solvant du compartiment dilué vers le compartiment concentré. Le flux de solvant ne s'annulera que lorsque le potentiel chimique du solvant sera égal dans chacun des deux compartiments. Il est techniquement possible de s'opposer au flux de solvant en appliquant dans le compartiment concentré une pression supérieure à la pression osmotique (le flux de solvant dans le compartiment concentré entraîne une augmentation de la pression intérieure, la suppression mesurable lorsque l'état d'équilibre est atteint est appelée pression osmotique). Dans ce cas, le flux de solvant est inversé, c'est-à-dire que les particules de solvant quittent le compartiment concentré pour se diriger vers le compartiment dilué laissant piégés les minéraux, c'est le principe de l'osmose inverse (Crini, Badot, 2007).

Les principales applications industrielles de l'osmose inverse sont :

- Le dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres ;
- L'élimination des pesticides ;
- La production d'eau ultra pure ;
- L'élimination des métaux lourds dans les eaux usées (Lavoisier, 1996).

2.3. Les méthodes électrochimiques :

2.3.1. L'électrolyse :

Elle utilise la migration de composés ioniques sous l'influence d'un champ électrique. L'électrolyse implique des réactions d'oxydation-réduction qui modifient le degré d'oxydation des espèces dissoutes dans l'eau.

Il existe une grande variété d'électrolyseur, le choix dépend du type de réactions à mettre en jeu (oxydation ou réduction).

comme exemples de méthodes électrochimiques, on peut citer :

- L'oxydation du plomb sur électrode de platine
- La réduction du cadmium ou la précipitation de dérivés thiols sur électrode de mercure

2.3.2. L'électrodialyse :

Un procédé membranaire électrochimique d'échange d'ions, qui permet de transférer sélectivement des ions grâce à des membranes échangeuses d'ions. Le principe est fondé sur la migration d'ions au contact d'une membrane qui leur est perméable sous l'action d'un champ électrique. Les membranes sont sélectives et ne laissent franchir que les ions.

L'électrodialyse est économe en énergie, c'est une méthode de concentration utilisée en galvanoplastie pour traiter les bains de dépôts, qui une fois concentrés et enrichis peuvent être réutilisés (Crini, Badot, 2007).

2.3.3. L'électrolyse-l'électrodialyse :

L'électrodialyse peut être couplée à une étape d'électrolyse avec séparation par membrane échangeuses d'ions, ce procédé mixte permet à la fois de concentrer les ions, par la membrane sélective et d'éliminer les molécules, grâce aux réactions d'oxydo-réductions. L'idée est d'utiliser à la fois une membrane d'échange, pour accumuler les solutés, et une réaction chimique pour les détruire. Le principal inconvénient de la méthode est le coût très élevé des infrastructures (Crini, Badot, 2007).

2.4. L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

En effet, des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

L'adsorption est réalisée sur des matériaux naturels ou synthétiques. On utilise souvent les charbons actifs et les zéolithes comme adsorbants, cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé (Crini, Badot, 2007).

Les procédés de traitement conventionnels sont très divers, et s'avèrent onéreux et peu performants surtout lorsque il s'agit de solutions peu concentrées en métaux dissous.

Les procédés membranaires ont pu démontrer leur efficacité dans le domaine du traitement des eaux, mais leur prix d'exploitation élevé et leur complexité limitent leurs utilisations pour l'élimination des métaux.

La mise en point de nouvelles méthodes de traitement est un sujet de recherche d'actualité. On assiste au développement des techniques d'épuration en utilisant les matériaux biosorbants bon marché.

La préservation de l'environnement, en particulier, le problème de pollution de l'eau, est une préoccupation majeure, partagée par tous.

Bibliographie:

ANDRES Yves, FAUR-BRASQUET Catherine, GERENTE Claire, CLOIREC Pierre le, "Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau", 2007.

CHEN J. P., LIN M., "Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type activated carbon: experimental and modeling studies", *Water Research*, vol. 35, pp. 2385-2394, 2001.

CRINI Grégorio et BADOT Pierre-Marie, "Traitement et épuration des eaux industrielles polluées", *presse universitaire de Franche-Comté*, 2007.

LAVOISIER Ed, *Techniques de l'ingénieur*, M 2550, 1996.

MEINK.F, STOOFF.N, KOHLSCHUTTER. H, " Les eaux résiduaires industrielles ", Ed. Masson, Paris, 1982.

CHEREMISINOFF. Nicholas P, "Handbook of water treatment technologies", CRC press, 2002.

"Précipitation, réduction des métaux lourds et autres ions", site internet : www.neutralac.com

RALSON, FORNASEIRO.J, HAYES.D, BUBBLE.R, "particles attachment and detachment in flotation". *International Journal of Mineral Processing* 56, (133-164), 1999b.

TERCHI Smail, "Adsorption du bore en solution aqueuse, essais de dépollution", *Memoire de magistere, université Mentouri Constantine*, 2009.

Thermoddem, "sélection de propriétés thermodynamique pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de nickel", *rapport final*, 2013.

SARROT.V, HUANG.Z, LEGENDRE.D, GUIRAUD.P, "Experimental determination of particles capture efficiency in flotation", *Chemical Engineering Science*, 2007.

MOTTOT Yves, "Coagulants et flocculants", *texte de la 279e conférence de l'Université de tous les savoirs*, 2000.

Chapitre 3

*La biosorption des
métaux lourds*

Chapitre 3 : La biosorption des métaux lourds :

3.1 Introduction :

Depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver de nouveaux adsorbants à bas coût qui puissent substituer les adsorbants habituellement utilisés pour le traitement des eaux polluées.

L'adsorption sur des supports biologiques : la biosorption, est apparue comme approche intéressante pour l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées.

3.2 Définition de la biosorption :

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme une alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants.

En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques est un procédé relativement récent et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination des polluants, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants tels que les dérivés de déchets agricoles (Ayhan et Demirbas, 2008).

L'adsorption est une méthode de séparation efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée meilleure que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre (Febrianto et al, 2009), (Costa et al, 2009).

3.3 Domaines d'application :

La biosorption est utilisée dans les domaines suivants (Febrianto et al, 2009):

- Détoxification des eaux riches en métaux
- Détoxification des eaux riches en polluants organiques
- 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.

3.4 Définition et origines des biosorbants :

Les biosorbants sont des composés organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ils ont généralement (Costa et al, 2009):

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

Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche (Zumriye et Gonen, 2004).

Les divers biosorbants sont (Costa et al, 2009):

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

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds, etc (Zumriye et Gonen, 2004).

3.5 Avantages de la biosorption :

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

- Une capacité d'adsorption des ions métalliques même à faible concentration
- Son rendement élevé
- Disponibilité des biosorbants à bon marché (gratuitement ou à faible coût) (Febrianto et al, 2009)
- La régénération du biosorbant
- La minimisation des boues chimiques et/ou biologiques

3.6 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption :

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

3.6.1. 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 (Zumrye, 2005).

3.6.2. Des cellules mortes :

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent fixer les ions métalliques à l'état sec et être recyclés plusieurs fois sans être dégradés (Pino et al, 2009).

3.7 Classification des biosorbants :

3.7.1. Les bactéries :

Les bactéries sont les plus petits organismes dotés de métabolisme et capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives (Pino et al, 2009).

De nombreuses études ont identifié un certain nombre d'espèces bactériennes capables d'adsorber des métaux à partir de l'environnement aqueux. Parmi les bactéries, *Bacillus sp.* a été identifiée comme ayant un potentiel élevé d'élimination du métal et utilisée dans la préparation de biosorbants commerciaux (Brierley et Goyak, 1986).

Ilhan et al (Ilhan et al, 1990) ont rapporté l'élimination des ions Cr, Pb et Cu provenant des eaux usées industrielles par *Staphylococcus saprophyticus* ; les valeurs de pH optimales pour la biosorption du Cr, Pb et Cu se sont révélées être de 2.0, 4.5 et 3.5, respectivement.

Les propriétés de biosorption sur la biomasse bactérienne et les effets des facteurs environnementaux (pH, concentration en métal, temps de contact, etc.) sur la biosorption du Cr, Cd et Cu ont été explorées par Ozdemir et al (Ozdemir et al, 2004). Ils ont rapporté qu'une espèce de bactéries Gram-négatives, *Pantoea TEM 18*, isolée du traitement des eaux usées d'une industrie

pétrochimique ainsi que d'autres micro-organismes présentaient la plus grande tolérance par rapport au Cu. Les parois cellulaires des bactéries Gram-négatives sont légèrement plus minces que celles à Gram positif (Remacle, 1990).

Gourdon et al (Goudron et al, 1990) ont comparé les capacités d'adsorption du Cd^{2+} sur des bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Il a été suggéré que les glycoprotéines présentes sur le côté extérieur des parois cellulaires bactériennes Gram-positives ont des sites de liaison potentiels pour le Cd^{2+} et que les phospholipides et les lipopolysaccharides sont donc responsables de la différence observée dans la capacité.

Rabbani et al (Rabbani et al, 2005) ont rapporté la biosorption du Cr(III) par 17 souches bactériennes isolées de l'Iran. Une nouvelle souche de bactéries Gram-positives de *coccobacilles* (CNRC-BT-2) a présenté une importante capacité pour la biosorption du Cr (III). La biosorption du Cr (III) et Cr (VI) sur la surface des cellules de *Pseudomonas aeruginosa* a été étudiée dans les expériences de traitement en batch avec différentes concentrations initiales en ions Cr pour obtenir la capacité et des isothermes d'adsorption, (Kang et al, 2006).

Abu Hassan et al (Abu Hasan et al, 2012) ont montré que *Bacillus sp.* était plus efficace comme biosorbant que les boues d'épuration activées pour l'élimination du manganèse d'une solution aqueuse avec une capacité d'absorption maximale égale à $43,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de biomasse. L'utilisation de *B. cereus* et *B. pumilus* comme sorbants métalliques pour l'élimination du plomb a été étudiée et les capacités d'adsorption de ces deux biomasses se sont avérés être de $22,1 \text{ mg.g}^{-1}$ et $28,06 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement (Colak et al, 2011).

Joo et al. (Ahmady-Asbchin et al, 2013) ont constaté que *P. aeruginosa* ASU 6a (Gram-négative) ont une capacité de biosorption des ions métallique supérieure par rapport à *B. cereus* AUMC B52 (Gram-positif). Les auteurs expliquent leur constatation du fait que les bactéries Gram-positives présentent des niveaux inférieurs de complexation de surface due à la couche peptidoglycane fortement réticulée, tandis que chez les bactéries Gram-négatives, la plupart de leur polysaccharide, les phospholipides et les protéines sont exposées sur la surface des cellules et sont responsables de l'efficace capacité à lier le métal.

3.7.2. Les algues :

Les algues sont des organismes végétaux, généralement aquatiques, pratiquant la photosynthèse, telles que les fucus (algues pluricellulaire) et les diatomées (algues unicellulaires) (Pino et al 2009).

L'utilisation des algues comme biosorbant émerge comme une proposition attrayante, économique et efficace en raison de certains avantages supplémentaires que les algues ont sur les autres types de biomasses (Holan et Volesky, 2001).

Les algues ont des besoins nutritionnels faibles, étant autotrophes ils produisent une biomasse importante, et contrairement à d'autres types de biomasse et microbes tels que les bactéries et les champignons, ils ne produisent pas, généralement, des substances toxiques. La fixation d'ions métalliques sur la surface des algues dépend des conditions différentes, comme la charge ionique de l'ion métallique, les espèces d'algues et de la composition chimique de la solution d'ion métallique (Freire-nordi et al, 2004).

L'absorption de plomb par la biomasse séchée d'une algue verte, *Chlorella vulgaris* a été étudiée dans un réacteur discontinu unique mis en scène avec une plage de concentration de 25-200 mg.L⁻¹. (Aksu et Kustal, 1991). Le phénomène de biosorption à différentes valeurs de pH et de température a été exprimé par l'isotherme de Freundlich. L'augmentation de capacité d'élimination du Pb à des valeurs de pH et de température plus élevées a été observée.

Le système de sorption de métaux multiples a été étudié par De Carvalho et al avec l'algue marine brune, *Ascophyllum nodosum*. En utilisant deux systèmes métalliques comprenant soit (Cu + Zn), (Cu + Cd), ou (Zn + Cd), ils ont constaté que chacun des métaux inhibent l'absorption des autres (De Carvalho et al, 1995).

L'algue brune, *Sargassum* sp. (Chlorophytes) a été utilisé comme biosorbant pour les ions Cu. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'élimination des ions Cu, tels que le pH initial, la vitesse d'agitation, le temps de sorption, la température, les conditions d'équilibre et la concentration initiale des ions Cu, a été évaluée (Antunes et al, 2003).

La biosorption du Cr (III) par *Sargassum* sp. a été étudiée par Cossich et al. Les résultats ont montré que le pH a un effet important sur la capacité de biosorption du Cr. La taille du biosorbant n'a pas d'incidence sur le taux de biosorption de Cr (Cossich et al, 2004).

L'élimination de Cr (VI) par l'algue brune *Eclonia*, a été examinée dans une solution aqueuse binaire contenant du Ni. Le taux d'élimination n'a pas été affecté par la présence de Ni (II) (Park et al, 2006).

Lee et Chang ont mené une étude pour évaluer la capacité de biosorption de solutions aqueuses des espèces d'algues vertes, *Spirogyra* et *Cladophora*, pour l'élimination du plomb Pb (II) et du cuivre Cu (II) (Lee et Chang, 2011). La capacité des *Spirogyre* à adsorber le Pb(II) et le Cu(II) était de 87,2 mg.g⁻¹ et 38,2 mg.g⁻¹, respectivement, et la capacité des *Cladophores* à adsorber Pb(II) et Cu(II) était de 45,4 mg.g⁻¹ et 13. 7 mg.g⁻¹, respectivement.

La biosorption de Pb (II), Cd (II) et Co (II) d'une solution aqueuse sur la biomasse des déchets d'algues verts d'*Ulva lactuca sp.* a été étudiée et les capacités maximales de biosorption ont été évalués à 0,27, 0,26 et 0,19 mmol.g⁻¹ pour le Pb (II), Cd (II) et Co (II), respectivement (Bulgariu, 2012).

González et al. (González et al, 2012) ont rapporté l'utilité des algues brunes *Sargassum* pour la biosorption du chrome hexavalent des solutions aqueuses avec une capacité de biosorption maximale égale à 196,1 mg.g⁻¹. Les capacités de biosorption maximales des ions Co (II), Cr (III), Cd (II) et Pb (II) de l'eau sur l'algue *Scenedesmus quadricauda Chodat* se sont révélées être de 32.8, 20.3, 63.9 et 123.0 mg.g⁻¹ respectivement (Akgul et al, 2012).

3.7.3. Les champignons :

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse appelée « mycélien », qui est la partie végétative des champignons et qui les différencie des autres micro-organismes (Pino et al, 2009).

Les biomatériaux tels que les champignons se sont révélés efficaces et économiques pour éliminer des métaux toxiques à partir de solutions diluées, par biosorption, car la biomasse fongique présente l'avantage d'avoir un pourcentage élevé de matériau de la paroi cellulaire, qui présente d'excellentes propriétés de liaison métalliques (Horikoshi et al, 1981).

L'élimination du Cd par neuf espèces de champignons a été étudiée par Huang et al dans deux réacteurs par lots et en continu. La biomasse cultivée au laboratoire a été récoltée et stockée dans des conditions lyophilisées. Cette étude a montré que l'élimination du Cd était contrôlée par adsorption et que d'autres métaux tels que Cu, Pb, Zn et Co pouvaient être éliminés par cette biomasse (Huang et al, 1988).

L'effet du prétraitement sur la capacité de biosorption des métaux lourds par la biomasse *Penicillium lanosa-cœruleum* a été étudié par Ilhan et al. Ils ont constaté que la chaleur et les prétraitements par le NaOH et les détergentes, avaient amélioré nettement la biosorption du Pb et Cu (Ilhan et al, 2004).

Xiao et al. (Xiao et al, 2010) ont étudié la biosorption du cadmium par des champignons endophytes *Microsphaeropsis sp.* et leurs résultats ont montré que la capacité de biosorption maximale était de 247,5 mg.g⁻¹. De la même manière, le champignon *Rhizopus cohnii*, a été utilisé en tant que biosorbant efficace pour l'élimination du cadmium à partir des eaux usées et les résultats expérimentaux ont montré que l'absorption maximale du cadmium était de 40,5 mg.g⁻¹ (Luo et al, 2010).

Récemment, (Rani et al, 2013) ont atteint une capacité maximale de biosorption de 26,1 mg.g⁻¹ pour le Ni (II) à partir de solutions aqueuses en utilisant des champignons *Aspergillus fischeri* comme biosorbant. Pendant ce temps, Subbaiah et Yun (Subbaiah et Yun, 2013) ont rapporté une capacité maximale de biosorption du Ni (II) de 212,5 mg.g⁻¹ dans solution aqueuse par la biomasse fongique de *Trametes versicolor*.

Kogej et Pavko ont rapporté la biosorption du Pb dans la solution aqueuse dans un réacteur à réservoir agité en discontinu et en une colonne à lit tassé continu à l'aide d'un biosorbant auto immobilisé ; *Rhizopus nigricans* (Kogej et Pavko, 2001).

L'effet du prétraitement des biomasses fongiques tels que *Aspergillus versicolor*, *Metarhizium anisopliae var. anisopliae* et *Penicillium verrucosum* sur la capacité de biosorption du Pb a été étudié par Cabuk et al. Les biomasses fongiques ont été soumises à des traitements physiques tels que la chaleur et l'autoclavage, et à des traitements chimiques par NaOH, formaldéhyde, glutaraldéhyde, l'acide acétique, H₂O₂, les détergents à lessive commerciales, l'acide orthophosphorique et le diméthylsulfoxyde. La biosorption du Pb a augmenté lorsque la biomasse de *A. versicolor* était prétraitée avec du diméthylsulfoxyde, H₂O₂, et du glutaraldéhyde (Cabuk et al, 2005).

Cinq champignons morphologiquement différents ont été isolés à partir des effluents de tannage du cuir dans lequel les espèces d'*Aspergillus* et *Hirsutella* avaient un potentiel plus élevé pour enlever le Cr. Pour l'*Aspergillus*, le maximum de Cr a été éliminé à un pH 6,0 et à une température de 30 ° C en présence d'acétate de sodium (0,2%) et d'extrait de levure (0,1%) (Srivastava et Thakur, 2006).

3.7.4. La levure

Parmi les biosorbants prometteurs pour l'élimination des métaux lourds, qui ont été étudiés au cours des dernières décennies, la levure (*Saccharomyces cerevisiae*) a reçu une attention croissante en raison de sa nature unique, en dépit de la capacité médiocre pour l'adsorption des métaux. *S. cerevisiae* sous différentes formes a été étudiée dans plusieurs travaux de recherche sur la biosorption (Nilanjana Das et al, 2008).

Les résultats comparatifs des capacités de biosorbant métallique entre *S. cerevisiae* et d'autres micro-organismes a été étudiée par Bakkaloglu et al (Bakkaloglu et al, 1998). Ils ont étudié différents types de micro-organismes, y compris les bactéries (*S. rimosus*), levure (*S. cerevisiae*), les champignons (*P. chrysogenum*), boues activées, ainsi que les algues marines (*F. vesiculosus* et *A. nodosum*) pour la biosorption des métaux. Ils ont comparé l'efficacité d'élimination des ions Zn, Cu et Ni à l'étape de biosorption, la sédimentation et de la désorption. Les résultats ont montré que *S. cerevisiae* avait une efficacité médiocre pour la biosorption d'un ou de plusieurs métaux.

En comparant la q_{max} , de l'équation de Langmuir, de sept types de biomasse, Kogej et Pavko indiquent que la capacité d'absorption du Pb par *S. cerevisiae* est située au milieu par rapport aux six autres biomatériaux utilisés (Kogej et Pavko, 2001).

3.7.5. Biosorbants issus des déchets agricoles :

Au cours de ces dernières années, de nombreux articles scientifiques ont été publiés pour rapporter l'usage réussi de différents types de déchets agricoles pour l'élimination des ions métalliques d'une solution aqueuse :

Munagapati et al. (Munagapati et al, 2010) ont rapporté l'utilisation d'écorce d'*Acacia leucocephala* comme étant un biosorbant efficace, ayant un faible coût et respectueux de l'environnement, pour l'élimination des ions Cu (II), Cd (II) et Pb (II) des solutions aqueuses, avec des capacités d'adsorption de 147,1, 167,7 et 185,2 mg.g⁻¹; respectivement.

Alomà et al. (Alomà et al, 2012) ont suggéré que les déchets de canne à sucre de la bagasse peut être utilisée pour l'élimination du nickel dans une solution aqueuse avec une capacité d'absorption maximale de 2 mg.g⁻¹. Des coques de tournesol ont été utilisées pour la biosorption des ions de métaux lourds comme le Cu(II) à partir de solutions aqueuses (Witek-Krowiak, 2012) et a montré une capacité d'adsorption maximale de 57,14 mg.g⁻¹.

Martins et *al* (Martins et al, 2013) ont rapporté que la poudre de feuilles de ricin peut être appliquée immédiatement pour enlever les ions Cd (II) et Pb (II) à partir de l'eau contaminée avec des capacités d'adsorption de 0,340 et 0,327 mmol.g⁻¹, respectivement.

La biosorption de plomb, de cuivre et de cadmium en utilisant différents types de déchets de fruits y compris les écorces de banane (*Musa paradisiaca*), de citron (*Citrus limonum*) et d'orange (*Citrus sinensis*) a été évalué. Les auteurs de cette étude ont pu révéler que la peau de banane était capable d'adsorber environ 65 mg.g⁻¹ de plomb et de cadmium, mais seulement 36 mg.g⁻¹ de Cu. Pour les zestes de citron et d'orange, le meilleur taux d'adsorption était pour Pb (77,6 et 76,8 mg.g⁻¹) puis Cu (70,4 et 67,2 mg.g⁻¹) et enfin Cd (12 et 28,8 mg.g⁻¹). La capacité de biosorption maximale pour les ions plomb (II) sur *Punica granatum L.* a été jugée de 193,9 mg.g⁻¹ (Ay CO et al, 2012).

3.8 Principales propriétés des biosorbants en solution aqueuse :

3.8.1. Fraction soluble :

La fraction soluble d'un sorbant détermine la quantité de substances relarguée en solution. Elle peut être évaluée par la mesure de la concentration en carbone organique total (COT), au terme du contact entre le biosorbant et une quantité déterminée d'eau déminéralisée avec un ratio liquide/solide donné. La fraction soluble permet l'estimation de la charge polluante du biosorbant en l'absence de prétraitement. Cette charge polluante peut être également évaluée en termes de DCO (Ahalya et al, 2003).

3.8.2. Gonflement :

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant. La composition chimique du matériau, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu influencent grandement ce paramètre. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption (Ahalya et al, 2003).

3.8.3. Capacité de rétention de l'eau CRE :

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu

dispersant. Elle est exprimée en gramme d'eau retenu par gramme de biosorbant. Les propriétés d'hydratation d'un biosorbant influencent son potentiel d'adsorption. Plus ses propriétés d'hydratation sont élevées, moins le matériau pourra retenir les polluants. En effet, une forte affinité du sorbant vis-à-vis du solvant constitue un facteur limitant de son application en traitement d'eau (Ahalya et al, 2003).

3.9 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants :

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants (Zumrye, 2005).

3.9.1. La capacité d'adsorption :

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

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

3.9.2. La cinétique d'adsorption :

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

3.10 Les fonctions de surface :

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption (Ahalya et al, 2003). Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique.

Les fonctions carboxyliques de la pulpe de betterave, lui ont permis de fixer efficacement des ions métalliques tels, le plomb le cuivre, le cadmium et le zinc (Pino et al, 2009). En fait, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, elle a tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée, après contact du matériau avec le milieu fluide.

En somme la connaissance des fonctions de surface permet d'établir des hypothèses quant aux types de liaisons susceptibles de se former lors des phénomènes d'adsorption (Zumrye, 2005).

3.11 Sites de biosorption :

La paroi cellulaire est habituellement la première structure cellulaire qui vient en contact avec les espèces métalliques et ce, en cas d'absence d'interaction et de rétention de ces derniers par des sécrétions extracellulaires produites par certaines cellules microbiennes.

Une paroi cellulaire microbienne est une matrice de polymère bien définie située juste à l'extérieur de la membrane plasmique d'une cellule. Les parois cellulaires fournissent une force mécanique et une résistance accrue et peuvent être composées de polysaccharides, protéines, lipides, ou d'une combinaison de ces composés. Elles font partie de la structure des bactéries, des champignons, des algues et des plantes.

Les parois des cellules fongiques sont généralement composées de polysaccharides, de cellulose, et de chitine, et les parois cellulaires des algues et des plantes sont composées principalement des polysaccharides et de la cellulose.

Les protéines, les polysaccharides et les acides nucléiques sont les trois groupes de polymères majeurs omniprésents dans le monde vivant, étant trouvés dans tous les membres des groupes animaux, plantes et micro-organismes.

Ces polymères, constituants de la paroi cellulaire, et d'autres parties de la cellule possèdent des groupements fonctionnels qui ont un potentiel significatif pour une liaison métallique. En outre, les polymères tels que les protéines intracellulaires et l'ADN peuvent également contribuer à l'immobilisation des métaux. Dans de nombreux cas, des substances polymères extracellulaires qui sont étroitement liés à la membrane cellulaire peuvent également participer à l'immobilisation des métaux.

D'une manière générale, la liaison d'ions métalliques à des biopolymères est susceptible de se faire par le biais de deux mécanismes majeurs, le premier d'entre eux étant d'échange d'ions simple, et le second par la formation de complexes (composés de coordination) qui peuvent être chélates. En raison de la complexité de la plupart des biopolymères, il est très probable que plus d'un processus de liaison se déroulent dans un système en même temps (Reddad, 2002).

3.12 Mécanismes de la biosorption :

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

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

Les micro-organismes possèdent une multitude de groupes fonctionnels qui peuvent adsorber passivement des ions métalliques. Le terme d'adsorption peut être utilisé comme un terme général et comprend plusieurs mécanismes tels que la complexation, chélation, échange d'ion, précipitation, réduction (Reddad, 2002).

3.12.1. Complexation :

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

Pour aborder et élucider les mécanismes de biosorption, une part importante des progrès récents en biosorption sont basées sur la classification des éléments selon la classification de l'acide-base « hard/soft » (dur/mous), (la classification de Pearson) (Reddad, 2002).

L'un des pièges du principe de Pearson est que les adjectifs « hard » et « soft » ne signifient pas la même chose que fort et faible. Cela rend difficile en général de quantifier la force des acides et les bases dures et mous. Par exemple, OH⁻ est une base plus forte que H₂O, mais les deux sont des bases dures. De même, le Mg²⁺ est un acide plus fort que Na⁺, mais les deux sont des acides durs (Cler Vil, PFE 2007).

Les acides mous, des métaux tels que Na, K, Ca, Mg, souvent des nutriments essentiels pour la croissance microbienne, se lient de préférence aux ligands des bases dures contenant de l'oxygène, tels que OH⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻, R-COO⁻ et =C=O.

Les acides durs des métaux tels que les métaux précieux Ag, Au, Pt, Pd sont liés de manière covalente à la paroi cellulaire par des ligands des bases molles contenant de l'azote ou du soufre (Reddad, 2002, Tesezos et al, 2007, The magazine of chemical world, 2003).

3.12.2. Chélation :

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

D'une manière générale, étant donné qu'un agent de chélation peut se lier à un ion métallique en plusieurs endroits en même temps, les composés chélatés sont plus stables que les complexes impliquant des ligands monodentates. La stabilité a tendance à augmenter avec le nombre de sites chélateurs qui sont disponibles sur le ligand. Ainsi la chélation des métaux par des ligands donateurs de biopolymères entraîne la formation d'espèces stables (Reddad, 2002).

3.12.3. Echange ionique :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés (Beveridge et Murray, 1980).

Deux types d'échange ionique peuvent être distingués :

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

De nombreux exemples ont démontré l'existence d'un mécanisme d'échange d'ions dans l'élimination d'ions métalliques par biosorption (Tsezos et al, 1995, Veglio et Beolchini, 1997). Cependant, il a été proposé par plusieurs chercheurs que l'échange d'ions est ni le seul ni le principal mécanisme de la biosorption des métaux (Davis et al, 2003)

3.12.4. Précipitation :

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

La précipitation dans la plupart des cas, se réfère à la formation de précipités insolubles de métaux inorganiques. Cependant, dans le cas de biosorption des métaux par des cellules microbiennes, des précipités métalliques organiques peuvent également être formés (Vasudevan et al, 2002, Brady et Tobin, 1995)

3.12.5. Réduction :

Une réduction est un gain d'électron donc une diminution du degré d'oxydation.

L'élimination du chrome hexa valent toxique d'une solution aqueuse par biosorption par différents types de biomasse a été largement rapportée. Cette élimination est souvent associée à une réduction simultanée de Cr (VI) en Cr (III), la biomasse fongique ainsi inactivée (Remoudaki et al, 2003).

Bibliographie :

- AHALYA N., RAMACHANDRE T.V., KANAMADI R.D., "Biosorption of heavy metals", Res. J. Chem. Environ. 7, 71-79, 2003.
- ABU HASAN H, ABDULLAH SRS, KOFLI NT, KAMARUDIN SK. Isotherm equilibria of Mn²⁺ biosorption in drinking water treatment by locally isolated Bacillus species and sewage activated sludge. J Environ Manage, 2012.
- AKSU & KUSTAL T, "A bioseparation process for removing lead (II) ions from waste water using Chlorella vulgaris", J Chem Technol Biotechnol, 52 109-118, 1991.
- ALOMÀ I, MARTÍN-LARA M A., RODRÍGUEZ IL, BLÀZQUEZ G, CALERO M., "Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse". J Taiwan Inst Chem Eng, 2012.
- ANTUNES W M, LUNA A S, HENRIQUES C A, COSTA A C S, "an evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions", Electronic J Biotechnol, 6 2003.
- AY CO, OZCAN A S, ERDOĐAN Y, OZCAN A. "Characterization of *Punica granatum* L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead(II) ions and Acid Blue 40". Colloids Surf B Biointerfaces, 2012.
- AYHAN Demirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste material: A review", Journal of Hazardous Materials 157, 220-229 2008.
- VOLESKY B., "biosorption for the next century", chemical engineering department, MC grill University, MONREAL, Canada H3A2B2, June 20-23, 1999.
- BAKKALOGLU I, BUTTER T J, EVISON L M, HOLLAND F S, HANCOCK I C, "screening of various types of biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption", Water Sci Technol, 38 269-277, 1998.
- BEVERIDGE T.J, MURRAY R.G.E, J.Bacteriol, 141, 876-883, 1980.
- BRADY, J.M. AND TOBIN J.M., Enzyme and microbial technology, 17, 9, 791-796, 1995.
- BRIERLEY, GOYAK, AMT-BIOCLAIM; "a new wastewater treatment and metal recovery technology, in Fundamental and applied biohydron metallurgy", edited by R W Lawrence, R M R Branion & H G Ebner (Elsevier, Amsterdam), 1986.
- BULGARIU D, BULGARIU L. "Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass". Bioresour Technol, 2012.

- COSTA C. H, DOS SANTOS B. Z., YAMAMURA A. P. G., YAMAURA M., “adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine”, International Nuclear Atlantic Conference - INAC, Rio de Janeiro, R.J., Brazil, September 27 to October 2, 2009.
- CABUK A, ILHAN S, FILIK C, CALISKAN, “Pb²⁺ biosorption by pretreated fungal biomass”, Turk J Biol, 29, 23-28, 2005.
- COSSICH E S, TAVARES C R G, RAVAGNANI T M K, “Biosorption of chromonium (III) by Sargassum sp. Biomass”, Electronic J Biotechnol, 2004
- DAVIS, T.A., B. VOLESKY, AND A. MUCCI, Water Res., 37, 18, 4311-4300, 2003
- DE CARVALHO R P, CHONG K H, VOLESKY B, “Evaluation of the Cd and Zn biosorption in two-metal systems using an algal biosorbant”, Biotechnol prog, 1995.
- CLER VIL E., PFE 2007, Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, site internet; <http://www.memoireonline.com>
- FREIRE-NORDI C S, VIEIRA A A H, NASCIMENTO, “the metal binding capacity of Anabaena spiroides extracellular polysaccharide: An EPR study”, Process Biochem, 40 -2215-2224, 2005.
- GABRIELA HUAMÁN PINO, LUCIANA MARIA SOUZA DE MESQUITA, MAURICIO LEONARDO TOREM, GUSTAVO ADOLFO SAAVEDRA PINTO, “Biosorption of cadmium by green coconut shell powder”, Minerals Engineering 19, 380–387, 2006.
- GONZÁLEZ BERMÚDEZ Y, RODRÍGUEZ RICO IL, GUIBAL E, CALERO DE HOCES M, MARTÍN-LARA M. “Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *sargassum muticum* brown alga. Application of statistical, design for process optimization”. Chem Eng J, 2012.
- GOUDRON R, BHENDE S, RUS E, SOFER S S, “camparison of cadmium biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria from activated sludge”, biotechnol Lett, 1990.
- Hard and soft acids and bases, The magazine of chemical world, vol 81, number 07, cenear 81 07 p 50, 2003.
- HORIKOSHI T, NAKAJIMA A, SAKAGUCHI T, “Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems : Accumulation of uranium by microorganisms”, Eur J Appl Microbiol Biotechnol, 12 - 90-96, 1981.
- HUANG C P, WESTMAN D, QUIRK K, HUANG J P, “The removal of cadmium (II) from dilute solutions by fungal biomass”, Water Sci Technol, 20 369-376, 1988.
- ILHAN S, CABUK A, FILIK C, CALISKAN F, “Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass”, Trakya Univ J Sci, 5 11-17, 2004.

- ILHAN S, NOUBAKHSH M N, KILICARSLAN S, OZDAG H, "Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste water by *Staphylococcus saprophyticus* Turk", *Electronic J Biotechnol Lett*, 1990.
- FEBRIANTO J., KOSASIH A. N., SUNARSO J., JU Y., INDRASWATI N., ISMADJI S., "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbant: a summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials* 162, 616-645, 2009.
- KANG S Y, LEE J U & KIM K M, "Biosorption of Cr (III) and Cr (VI) onto the cell surface of *Pseudomonas aeruginosa*", *biochem Eng J* 2006.
- KOGEJ A, PAVKO A, "Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized *Rhizopus nigricans* pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column", *Chem Biochem Eng*, 15 75-79, 2001.
- LEE Y-C, CHANG S-P. "The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae", *Bioresour Technol*, 2011.
- MARTINS AE, PEREIRA MS, JORGETTO AO, MARTINES M A. U, SILVA RIV, SAEKI MJ. "The reactive surface of Castor leaf powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water". *Appl Surf Sci*, 2013.
- MUNAGAPATI VS, YARRAMUTHI V, NADAVALA SK, ALLA SR, ABBURI K., "Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics". *Chem Eng J*, 2010.
- NILANJANA Das, VIMALA R, KARTHIKA P, "Biosorption of heavy metals- An overview", *School of Biotechnology, Chemical and Biochemical Engineering, Indian Journal of Biotechnology*, vol 7, app 159-169, April 2008.
- OZDEMIR G, CEYHAN N, OZTURK T, AKIRMARK F & COSAR T, "Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoea* sp. TEM 18", *Chem Eng J*, 2004.
- PARK D, YUN Y S, YIM K H, PARK J M, "effect of Ni (II) on the reduction of Cr (VI) by *Ecklonia* biomass", *Bioresour Technol*, 97 1592-1598, 2006.
- REDDAD Z., "Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies, *Environ. Sci Technol.*, 36 (9), pp 2067-2073, 2002.

- RABBANI M, GHAFOURIAN H, SADEGHI S & NAZERI Y, "biosorption of Cr (III) by new bacterial strain (NRC-BT-2)", Int Congr Ser, 2005.
- RANI S, KIRROLIA A, BISHNOI NR. "Optimization of Ni (II) removal conditions from aqueous solutions by *Aspergillus fischeri*". Ann Agri Bio Res, 2013.
- REMACLE, "The cell wall and metal binding, in biosorption of heavy metals", Volesky (CRC Press Boca Raton, Florida) 1990.
- Remoudaki, E., A. Hatzikioseyan, P. Kousi, and M. Tsezos, Water Research, 37, 3843-3854, 2003.
- SHENG P S, TING Y P, CHEN J P, HONG L, "sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism", J Colloid Interface Sci, 275 131-141, 2004.
- SINGH S, RAI B N ET RAI L C , "Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system", Process Biochem, 36 1205-1213, 2001.
- SRIVASTAVA S & THAKUR I S, "Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. For the removal of chromonium from tannery effluent", Bioresour Technol, 97 1167-1173, 2006.
- Strandberg G W, Shumate S E, Parrott J R, "Microbial cells as biosorbents for heavy metals, accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*", Appl Environ Microbiol, 41, 1981.
- TESEZOS M., E. REMOUNDAKI, A. HATZIKIOSEYIAN, "Biosorption -Principles and applications for metal immobilization from wastewater streams", 2007.
- TSEZOS, M., REMOUNDAKI E., ANGELATOU V., Int. Biodeter. Biodegrad.,35, 1995.
- VASUDEVAN, P., PADMAVATHY V., AND S.C. DHINGRA, Bioresource Technol., 82, 285-289, 2002.
- VEGLIO, F., BEOLCHINI F., Hydrometallurgy,44, 301, 301-316, 1997.
- XIAO X, LUO S, ZENG G, WEI W, WAN Y, CHEN L, et al. "Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L". Bioresour Technol, 2010.
- ZUMRYE A., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review", Process Biochemistry, vol 40, p.997-1026, 2005.
- ZUMRIYE A., GONEN F., "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves", Process Biochemistry, vol. 39, p. 599-613, 2004.

Chapitre 4

Généralités sur l'adsorption

Chapitre 4 : Généralités sur l'adsorption

4.1. Introduction :

La technologie de séparation par adsorption occupe actuellement une place très importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination des polluants.

Dans ce chapitre, nous allons aborder le phénomène d'adsorption en évoquant les différentes isothermes et cinétiques d'adsorption.

4.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène d'interface, qui peut se manifester entre un fluide et un solide, en effet, c'est la rétention d'un soluté (présent dans un fluide) sur la surface d'un solide. Il se traduit par la modification plus précisément l'augmentation de la concentration du soluté au niveau de cette surface. On parlera donc du couple Adsorbant/adsorbat.

L'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur.

4.3. Types d'adsorption :

Selon l'énergie et les liaisons mises en jeu, il existe deux types d'adsorption :

4.3.1. L'adsorption physique ou l'adsorption de Van Der Waals :

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Ces interactions sont faibles mais de longue portée.

Les énergies associées à ces liaisons sont faibles et souvent inférieures à 10 Kcal/mole. Le processus dans ce cas est exclusivement exothermique et se déroule généralement à basse température où la réversibilité est facilement réalisée. Il est non spécifique et n'exige pas d'activation. IL s'établit rapidement tout en permettant l'adsorption de 3 à 4 couches superposées sur la surface de l'adsorbant (Chitour, 2004, Belida et Cherrahi, 2004).

4.3.2. L'adsorption chimique :

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals), avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par :

- un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- la non-réversibilité ;
- une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique (Koller, 2013).

4.3.3. La persorption :

Elle constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbant jouant ainsi le rôle d'un tamis moléculaire. Par exemple, les aluminosilicates qui retiennent par persorption l'eau, le méthanol, etc. (Koller, 2013).

Le tableau suivant illustre les principales propriétés de l'adsorption physique et de la chimisorption.

Tableau 4.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

propriétés	adsorption physique	adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal / mole	20 à 100 Kcal / mole
température d'adsorption	< à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Van Der Waals	Chimique
la désorption	plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	peut être mise en jeu
état de la surface	Formulation de multicouche	conduit tout au plus à une monocouche
Cinétique d'adsorption	Très rapide	Lente

4.4. Applications de l'adsorption :

Les procédés d'adsorption sont souples. Ils sont utilisables aussi bien pour le fractionnement d'un mélange gazeux ou liquide lorsque celui-ci comporte une fraction importante de constituants adsorbables (> 10 %) que pour la purification d'un mélange ne contenant que quelques pour-cent de constituants adsorbables.

L'adsorption peut être utilisée également pour des applications autres que la séparation, telles que: le piégeage ou le stockage de gaz basé uniquement sur la capacité des adsorbants à retenir des gaz et non sur l'adsorption sélective (*Sun et al, 2005*)

Comme autres applications de l'adsorption, on peut citer :

- la décoloration des liquides ;
- le traitement des eaux ;
- le séchage, la purification et la désodorisation des gaz,
- la catalyse;
- le raffinage des produits pétroliers ;
- la chromatographie en phase gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption des substances, sur un adsorbant donné). (*Koller, 2013*)

4.5. Principaux adsorbants industriels : (*Hemati, 2007*)

Le choix des adsorbants industriels est basé sur les critères suivants :

- une haute capacité d'adsorption ;
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations ;
- une sélectivité élevée ;
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- une grande inertie chimique ;
- un prix peu élevé.

Les adsorbants les plus utilisés sont :

♣ les charbons actifs :

A base de carbone, préparés à haute température, le charbon actif est un adsorbant utilisé pour la régénération des solvants, la purification de CO et des gaz industriels et le fractionnement des hydrocarbures.

♣ les oxydes d'aluminium ($Al_2O_3 \cdot n H_2O$) :

Fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, ce sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.

♣ les silices (silica gel : $SiO_2 \cdot n H_2O$) :

Fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique, et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.

♣ les tamis moléculaires :

Ce sont des alumino silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

4.6. Equilibre adsorption/désorption :

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature de deux phases, la concentration de l'adsorbat et la température.

L'étude thermodynamique d'un processus d'adsorption consiste en la détermination des constantes ci-dessous :

- La constante d'équilibre K_c : la constante d'équilibre prend la forme suivante :

$$K_c = C_a / C_e \quad (\text{Equation 4.1})$$

Avec :

C_a : concentration de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre en $mg.L^{-1}$.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption en $mg.L^{-1}$.

- L'enthalpie libre ΔG° : le processus d'adsorption est spontané lorsque la valeur de ΔG° est négative. Une valeur importante de ΔG° reflète une haute affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat (Chen et al, 2006 , Al Mardini, 2008).

$$\Delta G^\circ \text{ (kJ.mole}^{-1}\text{)} = - RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{(Equation 4.2)}$$

- L'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° : ces deux paramètres sont déterminés à partir de la pente et l'ordonnée de la courbe de variation de $\ln K_c$ en fonction de $1.T^{-1}$.

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad \text{(Equation 4.3)}$$

La valeur de ΔS° (kJ.mole⁻¹) donne une indication sur le degré de liberté de la substance adsorbée à l'interface solide-liquide. La valeur et le signe de ΔH° (kJ.mole⁻¹.K⁻¹) décrivent l'aspect énergétique du processus d'adsorption (Krishnan et al, 2008).

4.7. Isothermes d'adsorption :

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier à une température donnée, la quantité de l'adsorbat retenue par unité de masse de l'adsorbant avec la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption. La relation obtenue est nommée isotherme d'adsorption. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = (V/m) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad \text{(Equation 4.4)}$$

Avec

- q_e : quantité de l'adsorbat retenue par unité de masse d'adsorbant exprimée en mg.g⁻¹.
- V : volume de la solution exprimé en L.
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution exprimée en mg.L⁻¹.
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre exprimée en mg.L⁻¹.
- m : masse de l'adsorbant exprimée en g.
- q_0 : quantité de l'adsorbat initialement présente sur l'adsorbant (généralement nulle ou négligeable) exprimée en mg.g⁻¹ (Al Mardini, 2008, Mohan et al, 2001).

Les isothermes d'adsorption sont classées par Giles et collaborateurs (Chitour, 2004) en 4 types principaux (S, L, H et C). Chaque type est subdivisé en 4 groupes :

Classe	S	L	H	C
Sous-groupe				
1				
2				
3				
4				
MAX				

Figure 4.1 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles et Coll (Chitour, 2004)

Les courbes de types S sont rencontrées lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption du solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement. L'isotherme de S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.

Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

Les courbes du type H s'obtiennent lorsqu'il y'a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

Dans chaque groupe principal (S, L, H, C), on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono moléculaire. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer

une réorientation des molécules déjà adsorbées pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

Pour certains systèmes, on obtient un maximum dans l'isotherme d'adsorption ; ce phénomène pourrait résulter d'une association des molécules du soluté au sein de la solution de telle façon que son affinité pour le solide diminue.

La modélisation simplifiée du phénomène d'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recouru dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

Brunauer a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux (Hemati, 2007) :

-type 1 : c'est le type de LANGMUIR ou le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat.

-type 2 : c'est le type le plus fréquent et selon Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

-type 3 : Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

-type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de fluide atteint une valeur finie, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

-type 5 : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3. Il y a adsorption en couche d'épaisseur finie.

4.7.1. Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté :

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques et/ou empiriques pour décrire la relation entre la quantité de l'adsorbat fixée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus utilisés dans l'étude de l'adsorption solide-liquide sont les suivants (Hazourli et al, 2007, Hocine et al, 2004) :

4.7.1.1. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle proposé en 1918 repose sur les hypothèses suivantes :

- ♣ La surface est énergétiquement homogène.
- ♣ Une seule entité est adsorbée par site.
- ♣ L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.
- ♣ Les molécules adsorbées ne réagissent pas entre elles.
- ♣ L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée et l'adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m).

L'isotherme de Langmuir est décrite par la relation suivante :

$$q_e = (q_m * b * C_e) / (1 + b * C_e) \quad (\text{Equation 4.5})$$

- q_m : capacité maximale d'adsorption exprimée en mg.g^{-1} .
- b : constante d'équilibre de Langmuir exprimée en L.mg^{-1} (Seo et al, 2005 ; Li et al, 2009).
- q_e : quantité de l'adsorbat retenue par unité de masse d'adsorbant exprimée en mg.g^{-1} .
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre exprimée en mg.L^{-1} .

4.7.1.2. Isotherme de Freundlich :

Ce modèle proposé en 1926 est l'indicateur d'une surface hétérogène. Contrairement à l'isotherme de Langmuir où les sites sont énergétiquement équivalents, l'isotherme de Freundlich admet la coexistence de sites d'énergies différentes, la possibilité d'interactions entre les particules adsorbées et ne prévoit pas de limites supérieures à l'adsorption. Ce modèle est peu satisfaisant pour des concentrations élevées de solutés mais représente bien l'adsorption des solutions diluées. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K \cdot C_e^n \quad (\text{Equation 4.6})$$

- ♣ K : constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption en $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$.
- ♣ n : constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption (Sekirifa *et al*, 2005, Ucer *et al*, 2006).

L'équation de Freundlich est plus exploitée sous sa forme logarithmique :

$$\text{Log} q_e = \text{log} K + n * \text{log} C_e \quad (\text{Equation 4.7})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log K_d = (1/n) \log K + [n - 1/n] * (\log q_e) \quad (\text{Equation 4.8})$$

Il est généralement admis que (Ahmad Zaini *et al*, 2009, Kadirvelu *et al*, 2000):

- ♣ $n < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable :
- ♣ $0.1 < n < 0.5$: bonne adsorption.
- ♣ $0.5 < n < 1$: adsorption modérée.
- ♣ $n = 1$: adsorption linéaire (du type C).
- ♣ $n > 1$: adsorption faible.

4.8. Cinétique d'adsorption :

La cinétique sert également à la description du phénomène d'adsorption. Elle constitue un aspect important dans l'évaluation de l'adsorption en tant qu'opération unitaire. Généralement, la cinétique d'adsorption est d'autant plus grande que :

- La taille des molécules adsorbables est faible et leurs masses molaires sont élevées ;
- La concentration de l'adsorbat est élevée;
- La surface spécifique de l'adsorbant est importante (Meena *et al*, 2005, Ghalousse et Messaoudi, 2009)

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Greanga, 2004) :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) de la solution vers la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

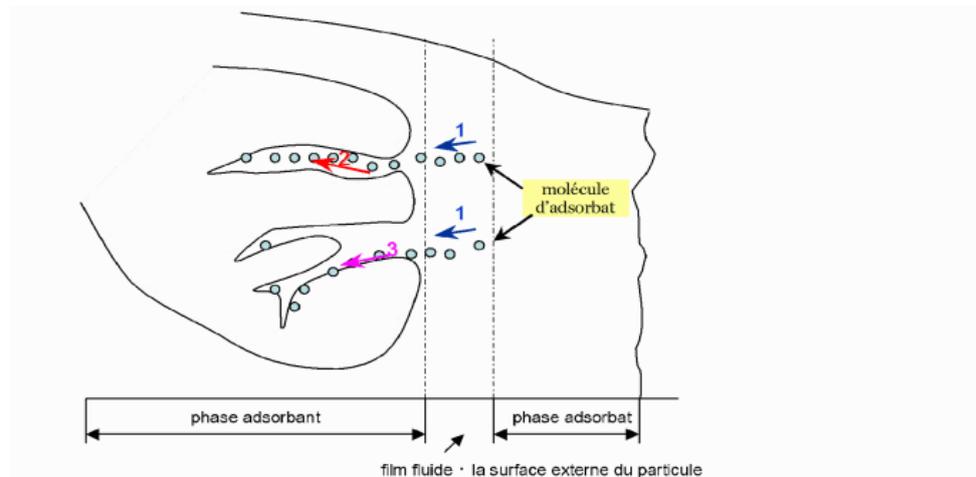


Figure 4.2 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

Une (ou plusieurs) des étapes citée ci-dessus peut être cinétiquement déterminante (ou limitante) du processus d'adsorption. Dans la plus part des cas la cinétique de l'adsorption est contrôlée par la première et la deuxième étape vu la rapidité de la réaction de surface.

Ainsi deux cas peuvent se présenter :

- ❖ La cinétique de l'adsorption est limitée par la diffusion extra-granulaire : dans les conditions suivantes :
 - Faible concentration du soluté en solution ;
 - Faible agitation de la solution ;
 - Particules des solutés fines ;
 - Forte affinité du soluté pour l'adsorbant.
- ❖ La cinétique de l'adsorption est limitée par la diffusion inter-granulaire : dans les conditions suivantes :
 - Forte concentration du soluté ;
 - Forte agitation de la solution ;
 - Taille des particules solides adsorbants importantes ;
 - Faible affinité du soluté pour l'adsorbant (Lannabi et Herga, 2008, Bouziane 2001).

Bibliographie :

AHMAD ZAINI.M.A *et al*, "Adsorption of aqueous metal ions on cattle–manure–compost based activated carbons". *Journal of Hazardous Materials*, 170, 2009.

AL MARDINI.F, "Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles", These de Master, Chimie et microbiologie, université Poitiers, 2008.

BELIDA.A, CHERRAHI.A, "Réparation d'un charbon actif à partir de dattes locales (effets de méthodes d'activations sur les caractéristiques de l'écoulement)". These université de Ouargla, 2004.

BOUZIANE.T, "Etude de la capacité adsorbante de charbon actif commercial application au traitement des eaux", université de Ouargla, 2001.

CHAOUCH Noura, "Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées", université Hadj Lakhdar – Batna, 2014.

CHEN.C *et al*, "Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45, 2006.

CHITOUR.C, "Physico chimique des surfaces", Tome2, 2eme édition, 2004.

GHALOUSSE.N et MESSAOUDIS, "Défluoration par charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes de la variété Ghars de la région de Ouargla", université Kasdi Merbah, Ouargla, 2009.

GREANGA.M, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable", 2004.

HAZOURLLIS *et al*, "Valorisation d'un résidu naturel lingo–cellulosique en charbon actif (exemple des noyaux de dattes)", *Revue des Energies Renouvelables*, Tlemcen, 2007.

HOCINE.O *et al*, "Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants", *Desalination* 167, 2004.

KADIRVELU.K *et al*, "Removal of Cu (II), Pb (II) and Ni (II) by adsorption onto activated carbon cloth Langmuir", 16, 2000.

KOLLER Emilian, "Aide-mémoire de génie chimique", Dunod, L'usine Nouvelle, 4ème édition, 2013.

KRISHNAN.K.A *et al*, "Kinetic and equilibrium modelling of cobalt (II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 137, 2008.

LANNABI.W et HERGA.B, "Etude de l'efficacité de la bentonite de Maghnia dans le traitement de métaux lourds du chott de Ain El Beida (cas de la région de Ouargla)", université Kasdi Merbah Ouargla, 2008.

LI.J.M *et al*, "Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan" *Bioresource Technology*, 100, 2009.

MEENA.A.K *et al*, "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent". *Journal of Hazardous Materials*, B122, 2005.

MOHAN.D *et al*, "Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons", *Colloids and Surfaces A*, 177, 2001.

SEKIRIFA.M.L *et al*, "Etude comparative de la capacité absorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial", *Sciences et Technologie B*, 23, 2005.

SEO.D.C *et al*, "Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed Wetland", *Water Research*, 39, 2005.

SUN Lian-Ming, MEUNIER Francis, BARON Gino, "Adsorption - Procédés et applications", 2005.

UCER.A *et al*, "Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilized activated carbon", *Separation and Purification Technology* 47,2006.

Chapitre 5

*Description des
biomasses utilisées*

Chapitre 5 : Description des biomasses utilisées

Partie A : la *Pleurotus mutilus*

5.A.1. Origine et traitement :

La *Pleurotus Mutilus* est la biomasse utilisée pour notre recherche, récupérée au niveau de l'unité Antibiotique de Médéa relevant de l'entreprise SAIDAL, elle constitue le résultat des résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique vétérinaire,.

Les échantillons de cette biomasse subissent un traitement préalable avant utilisation, afin d'augmenter leurs capacités adsorbantes selon le schéma de préparation ci-dessous :

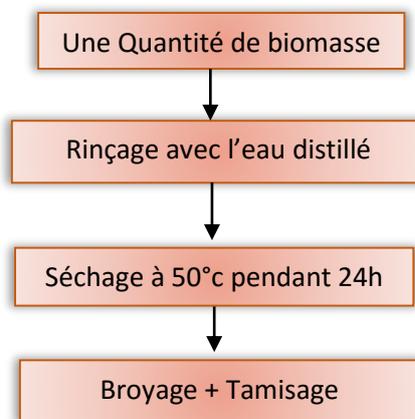


Figure 5.1 :Schéma de préparation de la biomasse Pleurotes Mutilus

1mg de la biomasse est broyé avec 300 mg de KBr sec dans un petit mortier. Ce mélange est comprimé sous une pression de 5 à 6 t/cm. (Henini *et al*, 2011)

5.A.2. Morphologie de la biomasse *pleurotus mutilus* :

La morphologie de la biomasse *Pleurotus mutilus* peut être décrite comme suit (Bray *et al*, 1988) :

- Chapeau 0,5-3cm de diamètre, plan convexe parfois à aspect pétaloïde ;
- Lamelles décurrentes, assez serrées, étroites, plus ou moins fourchues, mais assez épaisses ;
- Marge ondulée plus ou moins incisée, lisse, blanc ou jaunâtre, très soyeux ;
- Stipe plus ou moins vertical 0,5-1,5 cm de longueur, 0,2-0,4 cm d'épaisseur, cylindrique, un peu épaissi à la base ;
- Chair blanche, mince et fragile, insipide et inodore.

5.A.3. Composition de la paroi cellulaire:

La cellule fongique est encapsulée par une matrice extracellulaire, la paroi cellulaire, qui la protège de la pression osmotique et du stress environnemental, elle détermine aussi la forme des cellules.

La paroi cellulaire a été décrite d'une part comme une couche rigide de glycoprotéines et des polysaccharides, et d'autre part en tant que structure dynamique suffisamment souple pour faire face à la croissance cellulaire.

Un des facteurs importants affectant la capacité à piéger les métaux ou ions métalliques est la composition de la paroi cellulaire (Grün, 2003).

Les parois cellulaires de la plupart des champignons se composent de cinq composants principaux (Grün, 2003) : 1,3- β -glucane, 1,6- β -glucane, 1,3- α -glucane, la chitine et/ou le chitosane, et les glycoprotéines.

En effet, dans le monde des eucaryotes (champignons et levures), la paroi cellulaire est formée de polysaccharides arrangés en micro-fibrilles multilobées. Des études de l'ultrastructure révèlent deux phases ; une couche externe constituée de glucane, mannane ou galactane et une couche interne de micro-fibrilles. Les propriétés cristallines de cette couche sont données par un arrangement parallèle de chitine, et parfois de chaîne de cellulose (Crini et Badot, 2007).

Comme indiqué par la figure suivante :

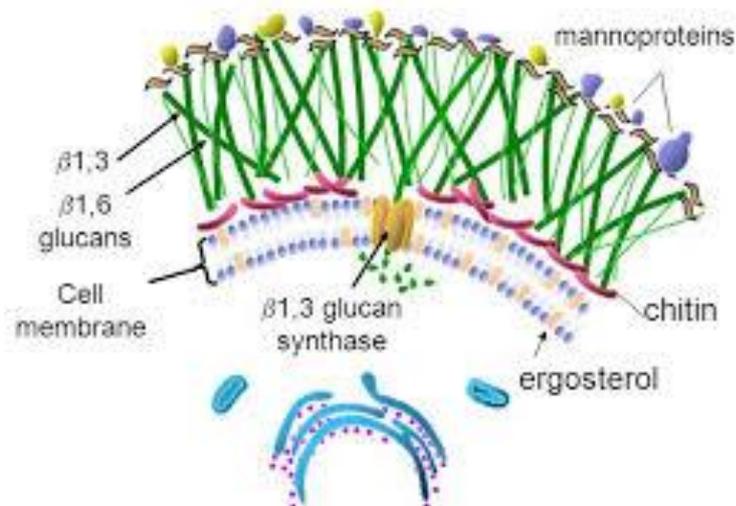


Figure 5.2 : Représentation schématique de la paroi cellulaire fongique.

5.A.3.1. Structure de la chitine et le chitosane :

- **Définition :**

La chitine, un polymère polysaccharides de structure linéaire constitué d'unités de N-acétyl-D-glucosamine liés entre eux par des liaisons β -1,4, et le chitosane, un polymère polysaccharide composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine liée en β -1,4, sont des copolymères linéaires, aléatoires.

Ils se différencient surtout par leur degré d'acétylation (DDA), qui rend compte de leur degré de solubilité. Leur structure est très proche de celle de la cellulose. Selon son environnement et sa structure, la chitine apparaît plutôt molle comme dans la chenille ou très dure dans les crustacés. (Se-Kwon Kim, 2010).

La chitine est un constituant essentiel de la paroi latérale qui entoure et protège les cellules fongiques vis-à-vis de l'environnement. Elle offre une certaine rigidité à la paroi fongique. Elle est présente dans de nombreux champignons à des concentrations allant jusqu'à 60% (Bartnicki-García, 1968).

La structure de la chitine et du chitosane est caractérisée par la présence de groupements amine et de groupements acétamide, auxquels ils convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyle qui confèrent un fort caractère hydrophile au chitosane. (Crini, Badot 2007).

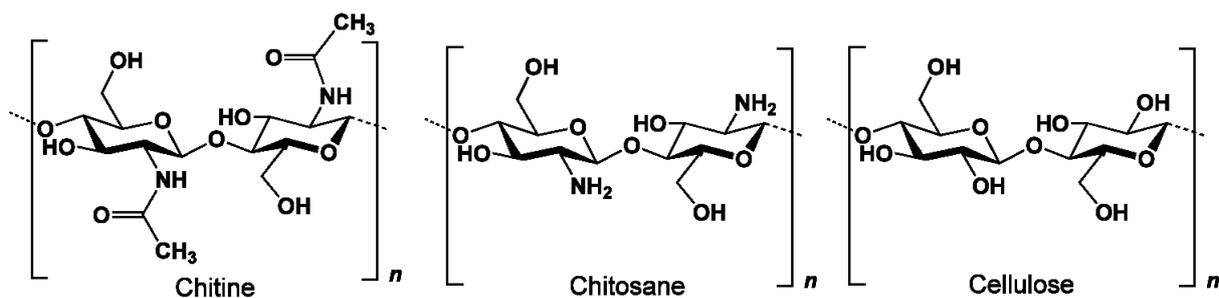


Figure 5.3 : Structure chimique de la chitine, chitosane et cellulose

- **Propriétés physico-chimiques et biologiques :**

La chitine et ses dérivés, principalement le chitosane, qui constitue la forme désacétylée de la chitine, ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs et industriels depuis une trentaine d'année à cause de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques (Muzzarelli, 1977, Mathur and Narang 1990, Li et al, 1992, Percot et al, 2003, Kurita et al, 2005).

En effet, elle est caractérisée par le degré de N-acétylation, le degré de substitution, le poids moléculaire et la solubilité (Majeti et al, 2000, Kittur, 2002). En plus des propriétés biologiques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité.

a) Le degré de N-acétylation (DA) :

La détermination du DA est essentiel pour étudier la structure chimique, les propriétés des copolymères et la relation structure chimique-propriétés (Kasaai, 2008). Il est défini comme étant le nombre d'unités de glucopyranose (forme dans l'espace la plus courante et la plus stable, adoptée par la molécule de glucose ($C_6H_{12}O_6$) lorsqu'elle est en solution) de la chaîne de biopolymère ayant un groupement N-acétyle (Khor, 2001). On parlera de chitine lorsque le degré d'acétylation est supérieur à 70% (Kiefer, 1999, Morimoto et al, 2002).

b) La solubilité :

Généralement, la chitine est soluble dans quelques solvants comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide acétique et l'acide phosphorique 78-97% (Yang et al, 2004). Cependant, la solubilité dépend de la source de la chitine (Kurita, 2001).

c) Le poids moléculaire :

Le poids moléculaire de la chitine est également un facteur important pour sa caractérisation (Kurita, 2001). La connaissance de tel paramètre est nécessaire pour les usages industriels (Montserrat, 2002). Il varie entre 1,03 et 2,5 MDa (MégaDalton) (Fernandez, 2004).

En ce qui concerne les propriétés biologiques :

a. La biocompatibilité :

La chitine n'a aucun caractère antigénique et de ce fait elle est parfaitement compatible avec les tissus vivants. Elle peut être employée dans tous les domaines de la biologie (Bal *et al*, 2006 Juraj *et al*, 2007).

b. La biodégradabilité :

La chitine est biodégradable, elle est hydrolysée par une série d'enzymes telles les chitinases (Reetarani *et al*, 2000), le lysozyme et les glucanases (Yang *et al*, 2004).

A cause de leur grande capacité d'adsorption, due à la présence de groupement acétylamine ($-\text{NHCOCH}_3$) et le groupement amine ($-\text{NH}_2$) sur les polymères chitine et chitosane, respectivement (Mrunal, 2004), la chitine et ses dérivés sont utilisés comme agents de chélation des cations et des ions métalliques à savoir Cd^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} (Hu et al, 2004).

5.A.3.2. Structure de la glucane:

Les glucanes sont des macromolécules constituées de chaînes de multiples glucoses liés les uns aux autres. En effet, la β -glucane est un polysaccharide entièrement constitué de D-glucose liés par des liaisons β (1,3), ou β (1,6).

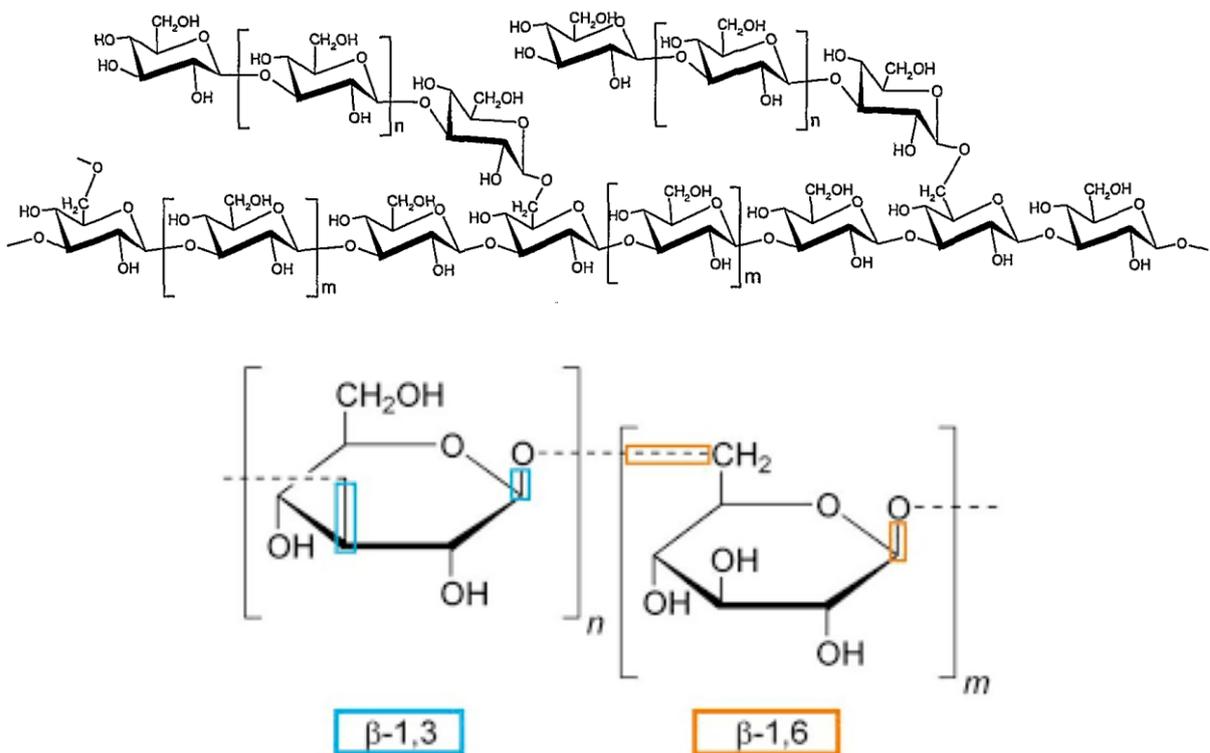


Figure 5.4 : Structure de la β -Glucane

◆ (1,3)- β -Glucane :

(1,3)- β -glucane est présent dans les parois cellulaires de la quasi-totalité des champignons. En raison de cette prédominante présence, (1,3)- β -glucane a été le mieux étudié de tous les polysaccharides de la paroi cellulaire fongique.

◆ (1,6)- β -Glucane :

Un second type de β -glucane trouvé dans un grand nombre de champignons est un polysaccharide très ramifié constitué d'un squelette lié en (1,6) avec des branches latérales lié en (1,3) (Barreto-Bergter et Gorin, 1983).

5.A.3.3. Structure de la glycoprotéine :

Les glycoprotéines sont des hétéroprotéines dont une partie est constituée d'une ou de plusieurs chaînes d'acides aminés (qui possèdent un squelette carboné lié à deux fonctions ; amine (-NH₂) et acide carboxylique (-COOH)), mais sur laquelle ou lesquelles viennent se greffer par des liaisons covalentes des chaînons constitués de plusieurs oses ou dérivés d'oses (oligosaccharides ou glycanes).

Partie B : la *Streptomyces rimosus*

5.B.1 Origine et traitement :

La *Streptomyces rimosus* du grec streptos, courbé, tordu, et myces qui veut dire champignon, est une bactérie mycélienne gram-positive filamenteuse.

Elle possède une morphologie caractéristique du champignon. Son développement est à la fois souterrain et aérien (Les différentes classes d'antibiotique, 2003).

On connaît mieux les Streptomycètes pour le grand nombre d'antibiotiques qu'ils synthétisent. Certains de ceux-ci sont utilisés en médecine et dans des recherches biologiques (Zouaghi, 2007).

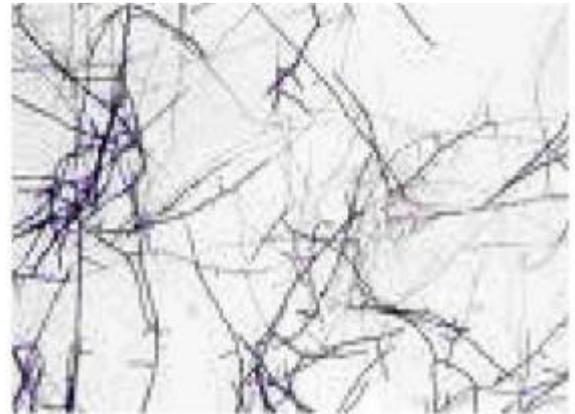


Figure 5.5 : Observation en microscopie optique de la *Streptomyces rimosus* (Zouaghi, 2007).

Le complexe antibiotique de Médéa produit 4 à 5 tonnes par fermentation.

Le choix s'est porté sur cette biomasse pour les raisons suivantes (Butter et al, 1995) :

- La biomasse a une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de floc ainsi que leur séparation de la phase aqueuse,
- La biomasse peut être régénérée, ce qui permet sa réutilisation,
- La paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram- positives contient de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs,
- Les sites actifs présentent une affinité pour les cations métalliques divalents.
- La biomasse est disponible en grande quantité et à bon marché.

5.B.2. Structure de la paroi cellulaire :

Chez les *Streptomyces rimosus* gram- positive. La paroi cellulaire est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide teichoïque comme le montre le schéma suivant.

La structure de la paroi des bactéries gram- positives est épaisse de 15-80 nm. Elle protège la cellule et confère sa forme à la bactérie.

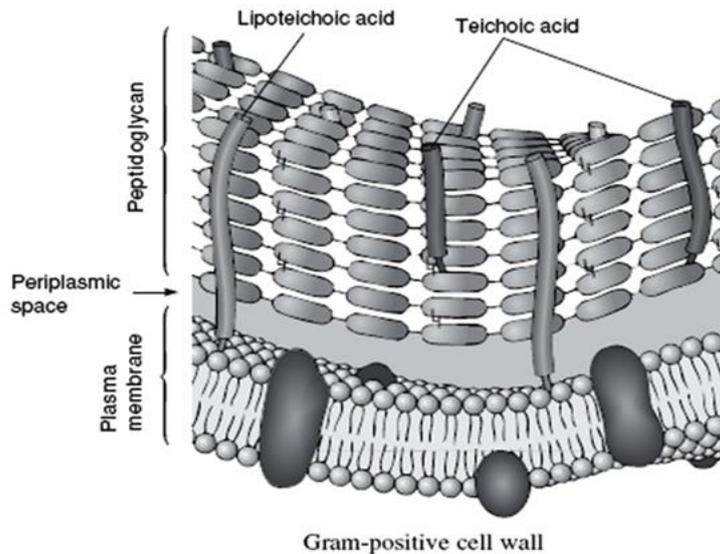


Figure 5.6 : Enveloppe des bactéries Gram-positives (major differences, 2013)

5.B.2.1. Le peptidoglycane :

Le peptidoglycane est un polymère de glycosaminopeptide où la N-acétyl-glucosamine et l'acide N-acétyl-muramique sont liés par des liaisons osidiques.

Le peptidoglycane forme la paroi bactérienne des bactéries à Gram positif et à Gram négatif, assurant la forme des cellules ainsi qu'une protection mécanique et physique (Schleifer et Kandler, 1972).

- La N-acétylglucosamine est un glucose lié en 2C par une amine secondaire au groupement acétyle ;
- L'acide N-acétylmuramique est constitué de N-acétylglucosamine et de l'acide lactique lié par une liaison osidique au C3 du glucose ;

- Le peptide liant les N-acétylmuramique entre eux sont liés par une liaison peptidique par l'acide lactique du N-acétylmuramique. (www.biologiemarine.com)

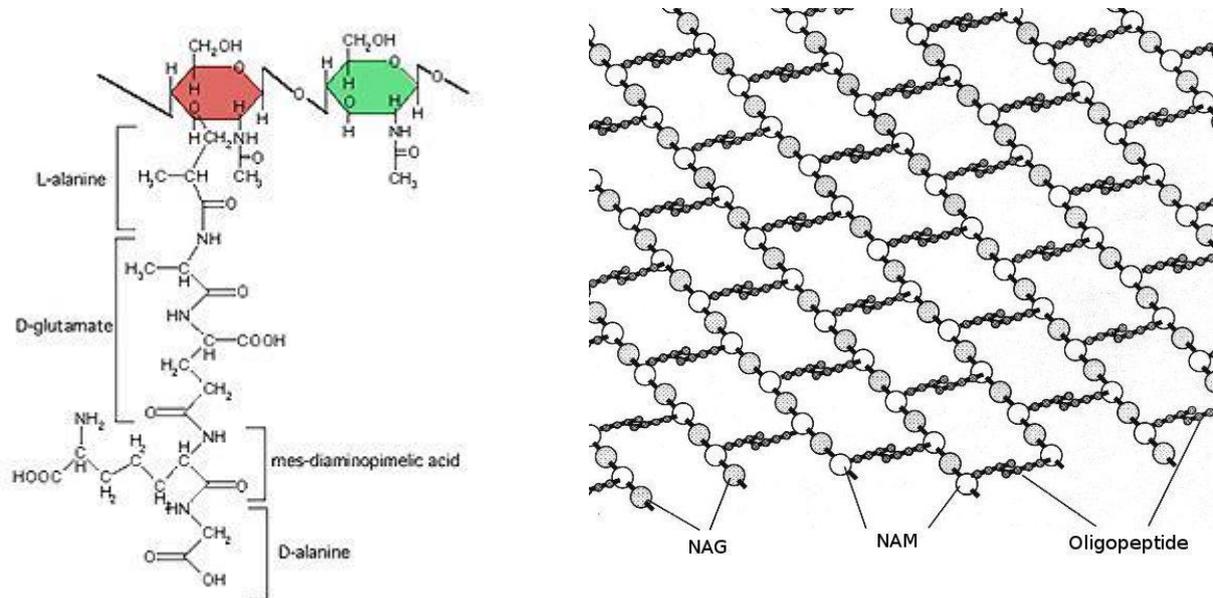


Figure 5.7 : Structure des peptidoglycans

5.B.2.2. L'acide teichoïque :

Les acides teichoïques, polymères de glycérol ou de ribitol et de phosphore fixés sur la N-Acetyl-Glucosamine, jouent un rôle dans les transferts d'ions et dans la fixation de certaines protéines par l'intermédiaire d'un ion Ca^{2+} , Ils constituent jusqu'à 50 % du poids sec de la paroi et 10 % du poids de la cellule totale.

La charge négative des acides teichoïques contribue également négativement à la charge de l'enveloppe gram-positive des cellules.

Du fait de sa propriété ionique, l'acide teichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques. Il joue donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption

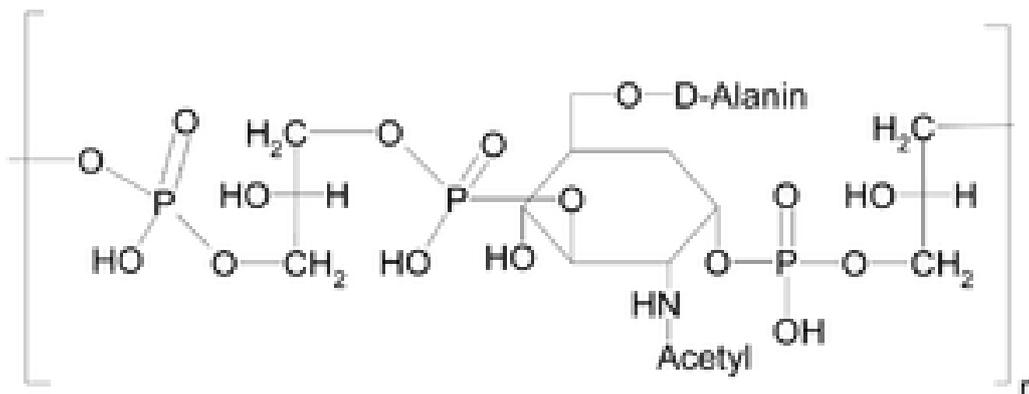


Figure 5.8 : Structure chimique de l'acide teichoïque

Partie C : Quelques travaux réalisés sur l'adsorption de métaux lourds sur la *pleurotus mutilus* et la *streptomyces rimosus* :

Plusieurs travaux récents ont été effectués dans le domaine de la biosorption des métaux lourds sur ces deux types de biomasses, et qui ont démontré l'importance et l'efficacité des biosorbants biologiques pour l'élimination de ces polluants prioritaires en raison de leur mobilité dans l'écosystème aquatique et leur toxicité.

Ghania et al (Ghania et al, 2011) ont testé les performances de la biomasse *Pleurotus mutilus* à éliminer les ions cuivre Cu^{2+} et la possibilité de sa régénération par desorption. Ils ont estimé une grande porosité de ce bio-matériel grâce à sa surface spécifique, ainsi qu'une importante capacité d'adsorption dans les conditions optimales, ils ont constaté que la desorption est possible dans les conditions suivantes : l'acide sulfurique comme desorbant optimal, $\text{pH}_{\text{optimal}}=1,5$. Pour une masse de biomasse régénérée de 10g.L^{-1} , le maximum de capacité d'adsorption atteint les $59,75\text{ mg.g}^{-1}$, une valeur inférieure mais qui reste significative. L'utilisation de la desorption permet de rendre le processus plus économique.

S. R.Suseem et A.Mary Saral (Suseem, Mary Saral, 2014) ont confirmé l'efficacité du support biologique qui est le champignon *Pleurotus eous* à adsorber les métaux lourds comme le plomb, le nickel ou le chrome, et ont déterminé les conditions (pH, la vitesse d'agitation, la masse de la biomasse, le temps...) pour une biosorption optimale. Cette étude a montré que l'adsorption du plomb est plus importante que celle du chrome et du nickel. Aussi, la culture de ce type de champignon est écologique.

A.Chergui, R.Kerbachi, G.Junter (Chergui et al, 2009) ont étudié la biosorption en batch du complexe anionique hexacyanoferrate (III) par la biomasse morte *Pleurotus mutilus* prétraitée, ils ont constaté que la capacité d'adsorption est en fonction de plusieurs paramètres y compris le prétraitement de la biomasse, le pH de la solution, la taille des particules...

En effet, ils ont constaté que le maximum de la capacité d'adsorption de ce complexe anionique a été obtenu pour une taille de particules de la biomasse prétraitée compris entre 315 et 400 μm , un pH autour de 12, et d'autres conditions opératoires. Ils ont aussi déterminé la cinétique et les isothermes d'adsorption, et ont constaté que la capacité maximale de la monocouche de la biomasse fongique dans des conditions opératoires optimales est au-dessus de 600 mg.g^{-1} .

A. Tassist et al, (Tassist et al, 2010) ont étudié 3 facteurs ; la cinétique de biosorption, l'équilibre de biosorption et l'aspect thermodynamiques pour l'élimination de l'aluminium par la biomasse *Streptomyces rimosus*. La caractérisation de cette dernière a révélé la présence des groupements hydroxyle, méthyle, carboxyle, amine, thiol et phosphate. Ils ont pu déterminer les conditions et les paramètres opératoires pour une biosorption optimale (granulométrie [250–560] μm , pH 4–4.25, teneur en biomasse 25 g.L^{-1} , vitesse d'agitation 250 rpm et sous une température de 25 $^{\circ}\text{C}$). Ils ont observé que la capacité d'adsorption est meilleure pour un Ph fixe ($\text{pH}_f=4$; 11.76 mg.g^{-1}) que pour un pH variable ($\text{pH}_i=4$; 6.62 mg.g^{-1}). Ils ont constaté que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire la biosorption de l'aluminium sur la *Streptomyces rimosus*.

Bibliographie :

BRAY.A, RAFF.L, WATSON.R, "biologie moléculaire de la cellule, Flammation, medecine sciences", 1988.

BAL Y, BAL K.E, BOUAMRANE.L, AND LALLAM A, "Copper (II) uptake by *Pleurotus mutilus* biomass, chitin and chitosan", *Mineral Eng*, Vol 19, 2006.

BARRETO-BERGTER *et al*, "Structural chemistry of polysaccharides from fungi and lichens. In: *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*", Eds, Academic Press New York; Vol. 41; 1983.

BARTNICKI-GARCÍA.S, "Cell wall chemistry, morphogenesis, and taxonomy of fungi", *Annu. Rev. Microbiol*, 1968.

BUTTER. T.J, EVISION.L.M, HANCOCK.T.C, HOLLAND.F.C, "Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, elution and electrolysis", 9th forum for appl, biotechnol, Gent, 2581-2583, 1995.

CHERGUI.A, KERBACHI.R, JUNTER.G, "Biosorption of hexacyanoferrate(III) complex anion to dead biomass of the basidiomycete *Pleurotus mutilus*: Biosorbent characterization and batch experiments", *Chemical Engineering Journal*, 2009.

CRINI Grégorio et BADOT Pierre-Marie, "Traitement et épuration des eaux industrielles polluées", *presse universitaire de Franche-Comté*, 2007.

FERNANDEZ-KIM S.O, "Physiochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols". Thesis of the Louisiana State University, 2004.

HEINZ karl, SCHLEIFER, et KANDLER otto, "Peptidoglycan .Types of Bacterial Cell Walls and their Taxonomic Implications", *Botanisches Institut der Universitat Munchen,Germany*. 1972.

HENINI Ghania et al, " study of adsorption of copper on biomass *pleurotus mutilas* and the possibility of its regeneration by desorption ", *Energy Procedia* 6, 2011.

HU Ke-Jin; HU Jin-Lian; HO Kwok-Ping and YEUNG Kwok-Wing, "Screening of fungi for chitosan producers, and copper adsorption capacity of fungal chitosan and chitosanaceous materials. *Carbohydrate polymers*" Vol.58, (1), 45-52, 2004.

MAJTÁN juraj , BÍLIKOVÁ Katarína, MARKOVIČ Oskar, GRÓF Ján , KOGAN Grigorij, ŠIMÚTH Jozef, "Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*)", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol.40, (3), 237–241, 2007.

KASAAI Mohammad R, "A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy". *Carbohydrate Polymers*, Vol.71, (4) 497–508, 2008.

- KHOR E, "Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise", Elsevier Science, 2001
- KIEFER, "Le chitosane : <http://www.France.com/kiefer/Es.htm>", 1999
- KITTUR F.S, Harish P.K.V, Udaya S.K, Tharanathan R.N, "Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry". Carbohydrate polymers, Vol.49, (2), 185-193, 2002.
- KURITA K., "Controlled functionalization of the polysaccharide chitin". Prog. Polym. Sci. Vol.26, (9), 1921-1971, 2001.
- KURITA K, "Chitin and chitosan from marine crustaceans: Functional biopolymers. Mini-review Marine Biotechnology", Vol.8, (3), 203-226, 2006.
- "La peptidoglycane", site internet: www.biologiemarine.com
- "Le revêtement cellulaire des cellules procaryotes" , site Internet : www.bact.wisc.edu
- « Les différentes classes d'antibiotique », site Internet : www.123bioNet/cours. 2003.
- LI Q, DUNN E.T, GRANDMAISON E.W and GOOSEN M.F.A, "Applications and properties of chitosan". J bio-act compat polym. Vol.7, (4), 370- 397, 1992.
- MAJETI N. V. RAVI Kumar, "A review of chitin and chitosan applications". React. & Func. Poly. Vol.46, (1), 1-27, 2000.
- MATHUR N.K, and NARANG C.K., "Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals", Journal of Chemical Education Vol.67, (11), 938-942, 1990.
- MONTSERRAT R. P, "Developpement of techniques based on natural polymers for the recovery of precious metals", 2002.
- MORIMOTO M, SAIMOTO H and YOSHIHIRO S, "Control of functions of chitin and chitosan by chemical modification". Trends in Glycosc. and Glycotechno. Vol.14, (78), 205- 222, 2002.
- MRUNAL R.T, "Synthesis and antibacterial assessment of water-soluble hydrophobic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium functionality", Doctor of philosophy, Louisiana State University, 2004.
- Muséum national d'Histoire naturelle [Ed], Inventaire national du Patrimoine naturel, 2003-2006.
- MUZZARELLI R.A.A., "Chitin". Oxford, Pergamon Press, 1977.
- PERCOT A. ; VITON C, DOMARD A, "Optimization of chitin extraction from shrimps shells". Biomacromolecules Vol.4, (1) 12-18, 2003.
- REETARANI S. Patil, VANDANA Ghormade, MUKUND V. Deshpande, "Chitinolytic enzymes: an exploration. Enzyme and Microbial Technology", Vol.26, (7), 473-483, 2000.

SUSEEM S. R. and MARY SARAL A, "Biosorption of heavy metals using mushroom Pleurotus eous", Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2014.

TASSIST.A , LOUNICI.H, ABDI.N, MAMERI.N, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (*Streptomyces rimosus*)", Journal of Hazardous Materials 2010.

"The differences in Gram positive and Gram negative cell walls" site internet : www.arches.uga.edu/emilyd/theory.html, 2003.

YANG Y-P., XU X-H., CHEN H-F, "Treatment of chitin-producing wastewater by micro-electrolysis- contact oxidization". Journal of Zhejiang University Science Vol. 5, (4), 436- 440, 2004.

ZOUAGHI.A, "Optimisation de la production de l'oxytetracycline par *Streptomyces rimosus*", Projet de fin d'étude, Université 7 Novembre de Carthage, INSAT, Tunisie 2007.

Chapitre 6

Caractérisation des biomasses

Chapitre 6 : Caractérisation des biomasses

6.1. Description des biomasses :

Les biomasses utilisées : la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus*, sont des rejets de la filiale d'antibiotiques « SAIDAL » de Médéa. Issues de la production de la Pleuromutiline et de l'oxytétracycline respectivement.

A l'état brut, la première a une couleur jaune avec une odeur caractéristique et un aspect humide, alors que la seconde se présente sous forme de feuillets superposés de couleur marron (Boulaiche, 2008, Yous, 2005).

La caractérisation a pour but la détermination des propriétés physico-chimiques et structurales de ces biomasses à partir des quelles, on peut interpréter les résultats du phénomène d'adsorption.

6.2. Prétraitement des biomasses :

Ce traitement consiste en plusieurs étapes successives (Boulaiche, 2008 , Yous, 2005) :

- le lavage à plusieurs reprises à l'eau distillée afin d'enlever les impuretés.
- Le séchage dans une étuve pendant 24 heures à 50°C
- Un broyage mécanique, ensuite un tamisage nous permet d'obtenir plusieurs granulométries.
- Conservation dans des boites en polyéthylène en fonction de leurs granulométries.

6.3. Analyse structurale des biomasses :

6.3.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant (Kushwaha *et al*, 2011) Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Chaque vibration moléculaire de groupement entraîne une variation du moment dipolaire et implique une création d'un champ magnétique. Donc, une bande d'adsorption qui correspond à une certaine intensité, cette intensité de bande est spécifique à un groupement donné.

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge des deux biomasses ; la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus* sont présentés respectivement par les figures ci-dessous :

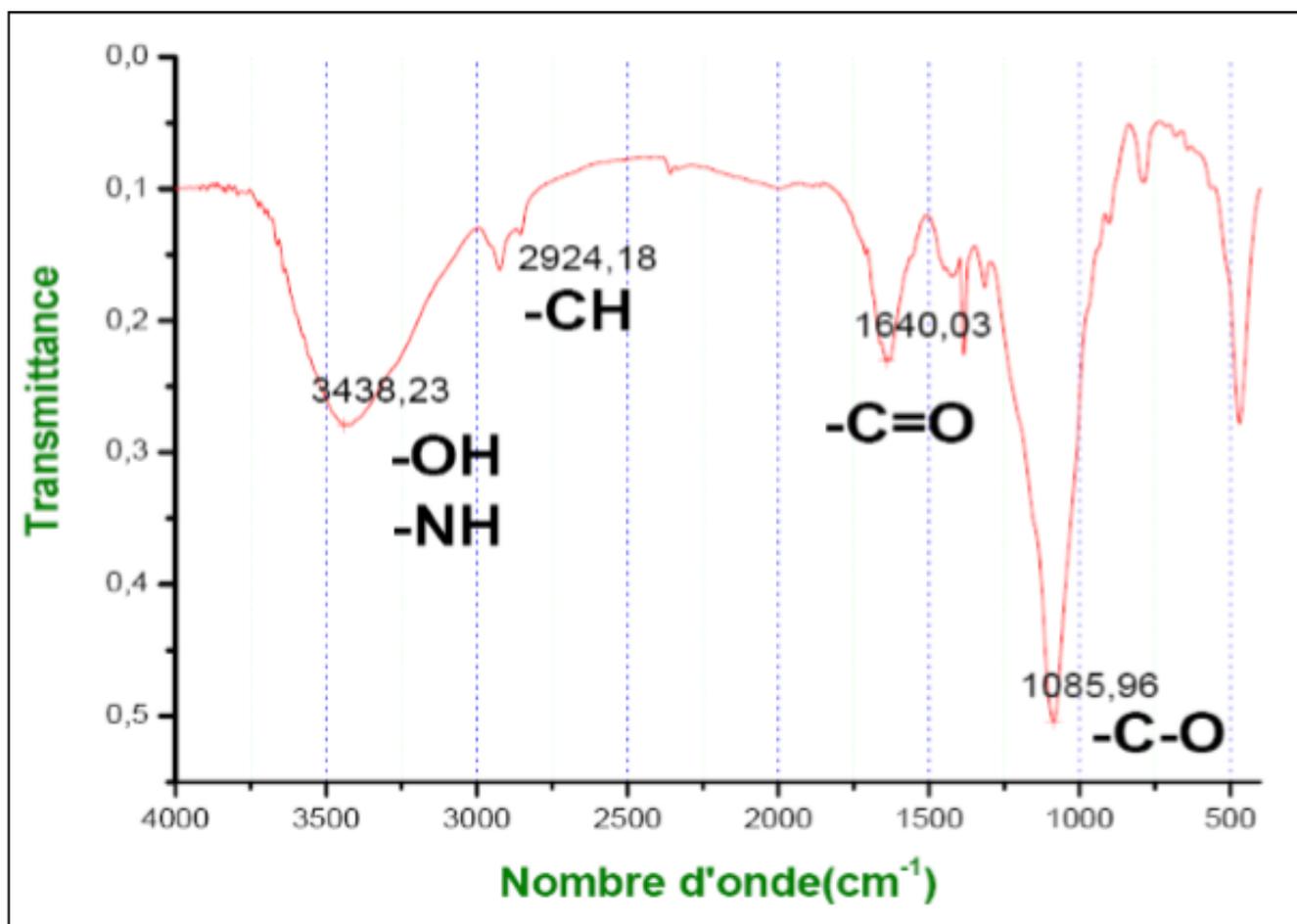


Figure 6.1 : Spectre infrarouge de la biomasse brute *Pleurotus mutilus* (Boulaiche, 2008)

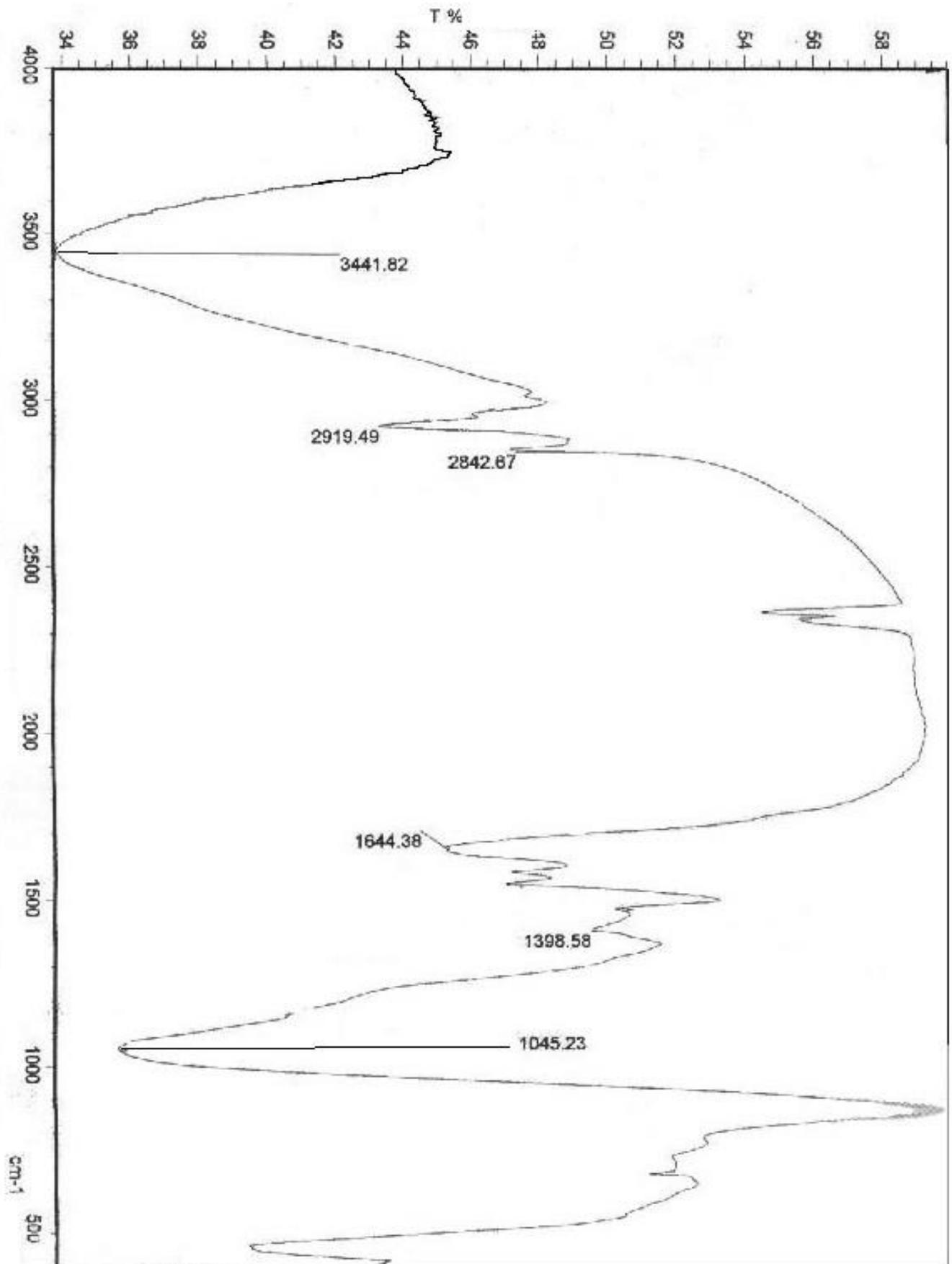


Figure 6.2 : Spectre Infrarouge de la biomasse brute *Streptomyces rimosus* (Yous, 2005)

Les fréquences de vibrations et leurs groupements correspondants existants sur la surface des deux biomasses brutes sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau 6.1: Fréquences de vibrations des groupements existants sur les surfaces des deux biomasses

Groupement fonctionnel	Fréquences (cm ⁻¹)	
	<i>Streptomyces rimosus</i>	<i>Pleurotus mutilus</i>
O-H (alcool), N-H (amine)	3441	3438
C-H (aldéhyde)	2842	-
C=C, -C=O (amide, acide)	1644	1640
C-H (CH ₂ alcane).	1398	2924
C-O (alcool), C-C, C-N, P=O, P-O.	1045	1085

Ces résultats confirment la présence des groupements carboxylique –COOH et amine –NH₂, ainsi que des groupement –OH et phosphate, sur la surface des deux biomasses étudiées.

Ces groupements peuvent être responsables de la charge globale de la surface de la biomasse.

6.3.2. Analyse élémentaire des biomasses brutes:

- **Spectrométrie par fluorescence X:**

C'est une méthode d'analyse utilisée pour la détection et la quantification des éléments présents dans des échantillons liquides, solides ou en poudre. Elle permet de doser tous les éléments dont le numéro atomique « Z » est supérieur ou égal à 13 (Arabi, 1997).

Le principe étant le suivant ; Un électron des couches internes est excité par un photon de la région des rayons X, un autre électron saute d'un niveau d'énergie supérieur pour remplir la lacune ainsi formée. La différence d'énergie entre les deux couches apparait comme un rayon X émis par l'atome.

Le spectre des rayons X accumulé pendant ce processus révèle un certain nombre de pics caractéristiques. Les énergies des pics nous permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que les intensités des pics fournissent la concentration relative ou absolue (analyse quantitative).

L'analyse élémentaire des biomasses *Pleurotus mutilus* et *Sptreptomyces rimosus* a donné respectivement les résultats suivants:

Les figures suivantes présentent la composition des biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus* en pourcentage (%).

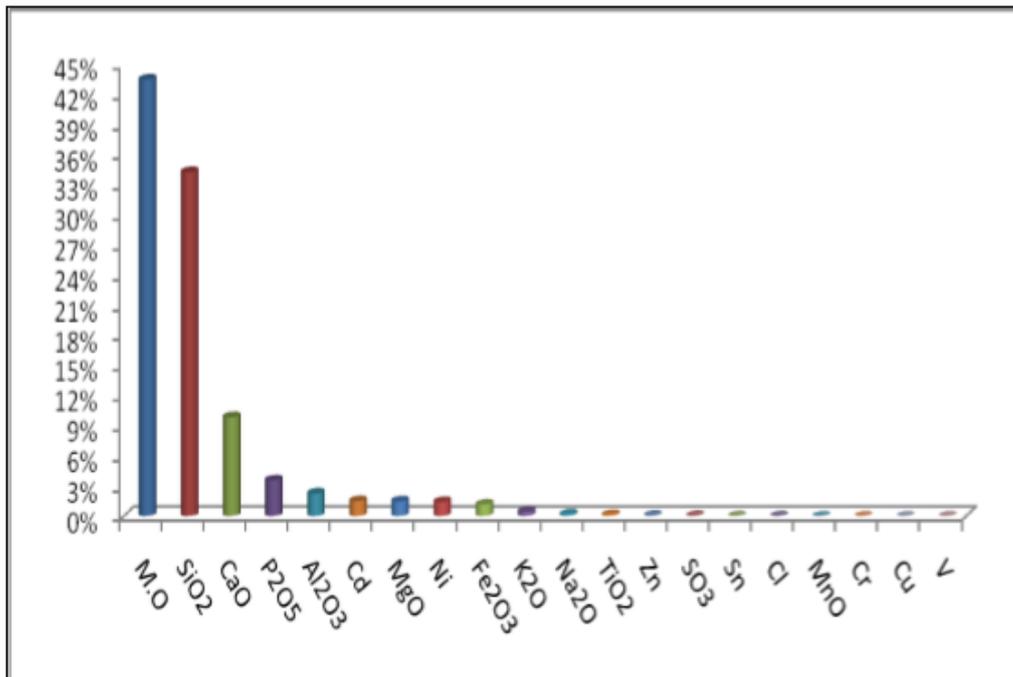


Figure 6.3 : Histogramme de l’analyse de la biomasse *Pleurotus mutilus* par spectrométrie fluorescence X (Boulaiche, 2008)

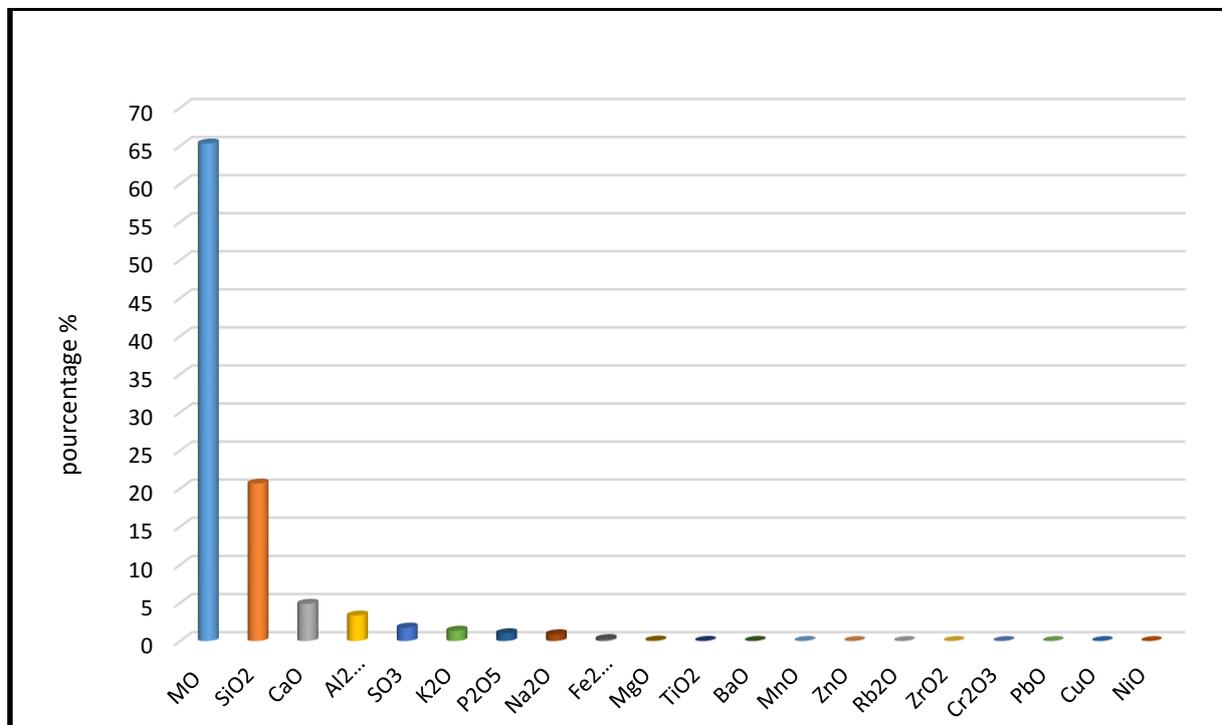


Figure 6.4 : Histogramme de l’analyse de la biomasse *Streptomyces rimosus* par spectrométrie fluorescence X (Yous, 2005)

La biomasse *Pleurotus mutilus* contient 43,5% en poids de matières organiques et 56,5% de matières minérales. Tandis que la biomasse *Streptomyces rimosus* contient 65,3 % en poids de matière organique.

6.4. Caractéristiques physico-chimiques des biomasses :

La comparaison entre les deux biomasses mortes, *Streptomyces rimosus* et *Pleurotus mutilus*, passe par l'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus de la biosorption et nécessite donc la connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales des deux biomasses.

6.4.1. Granulométrie :

Pour pouvoir comparer les résultats de la biosorption des ions Ni^{2+} sur les deux biomasses, nous devons travailler avec la même granulométrie, pour cela nous avons effectué un tamisage de la biomasse *Streptomyces rimosus* à l'aide de la tamiseuse Retsch-AS200 du département Génie Minier à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pendant 6 minutes pour obtenir une taille des particules comprise entre 100 et 160 μ m.

6.4.2. Masses volumiques apparentes :

La mesure de la masse volumique apparente se fait en introduisant une masse M_0 de la biomasse utilisée, après traitement physique c'est-à-dire broyée et séchée jusqu'à un poids constant, dans un pycnomètre de volume $V_0=10$ mL, elle est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = M_0 / V_0 \quad (\text{Equation 6.1})$$

- ♣ ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3)
- ♣ V_0 : volume du pycnomètre (cm^3)
- ♣ M_0 : masse de la biomasse introduite (g)

6.4.3. Surface spécifique :

Elle représente la surface totale par unité de masse du produit, elle est calculée à partir de la relation suivante (Mermoud, 2002) :

$$S = 6 / \rho_{app} * d_p \quad (\text{Equation 6.2})$$

- ♣ S : surface spécifique de la biomasse (m^2/g)
- ♣ d_p : diamètre moyen du grain du biosorbant (m)

♣ ρ_{app} : masse volumique apparente (g/m^3)

Le tableau suivant, regroupe les principales caractéristiques des biomasses étudiées :

Tableau 6.2 : Les caractéristiques des biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus*.

	<i>Pleurotus mutilus</i>	<i>Streptomyces rimosus</i>
Granulométrie (μm)	100-160	100-160
Diamètre moyen (μm)	150	130
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,57	0,43
Surface spécifique par unité de masse de la particule (m^2/g)	0,070	0,107

Partie
Expérimentale

Chapitre 7

Etude comparative de la biosorption du Nickel sur deux types de biomasses

Chapitre 7 : Etude comparative de la biosorption du nickel sur deux types de biomasses

7.1. Introduction :

Le but de cette étude est de comparer la biosorption des cations métalliques Ni²⁺ sur deux types de biomasses : une biomasse fongique ; *Pleurotus mutilus* et une bactérie mycélienne ; la *Streptomyces rimosus*.

7.2. Produits utilisés:

Les produits utilisés pour les différentes manipulations présentent les caractéristiques suivantes :

- HCl 37%
- NaOH 99%

7.3. Matériels utilisés:

7.3.1 Appareillage :

- pH mètre HANNA instruments, pH 211 microprocesseur
- Agitateurs magnétiques chauffants (Fisher Scientific FB1 5001 et Fisher Bioblock Scientific 10516)
- Balance Adventurer pro - OHAUS
- Tamis RETSCH-AS200

7.3.2 Verrerie :

- Erlenmeyers de 250 mL
- Fioles jaugées de 1L, 500 mL, 100mL
- Pipette de 10 mL, 5 mL, 2mL
- Epruvettes graduées 50 mL, 10 mL
- Entonnoirs
- Bechers de 500 mL, 250mL, 100mL

7.4. Préparation des solutions métalliques:

Les ions métalliques en solution, avec lesquels nous avons travaillé sont obtenus à partir des composés complexes cités dans le tableau 7.1

Tableau 7.1 : Caractéristiques des composés complexes utilisés

Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mole)	Pureté (%)
Chlorure de Nickel	NiCl ₂ ; 6 H ₂ O	237,71	98

Les expériences ont été réalisées à une température de 21± 2 °C en suspension agitée, contenant une concentration donnée de biosorbant et d'ions métalliques. Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée de plus de 3 heures.

L'opération a été menée avec une agitation suffisante assurant une bonne homogénéité du système.

Tous les résultats expérimentaux ont été exprimés de manière générale sous forme de capacité d'adsorption «q» que nous définissons comme suit :

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) V \quad \text{(Equation 7.1)}$$

Posant $C_b = m/V$, l'équation devient alors :

$$q = ((C_0 - C)/C_b) \quad \text{(Equation 7.2)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du métal en solution exprimée en mg.L⁻¹,

C : Concentration résiduelle du métal en solution exprimée en mg.L⁻¹,

q : Capacité de biosorption de la biomasse en mg de métal adsorbé par g de biosorbant mg.g⁻¹,

m : Quantité de biomasse utilisée exprimée en g,

V : Volume de la solution métallique exprimé en L,

C_b : Concentration de la biomasse exprimée en g.L⁻¹.

7.5. Titrage potentiométrique :

Un titrage potentiométrique permet de déterminer la charge globale des biomasses et avoir une idée sur les groupements existants à leurs surfaces. Il est possible de faire une détermination

quantitative et qualitative des groupements carboxyliques et amines présents sur la paroi de la biomasse.

♣ **Mode opératoire :**

A la température de 22 °C, 1,25 g de biomasse brute (mesurée avec une balance Adventurer Pro-OHAUS) de granulométrie comprise entre 100 et 160µm est introduite dans des erlenmeyers de 250 mL de volume, contenant 125 ml d'eau distillée. Le titrage se fait en ajoutant un volume précis d'une solution de HCl (0.1 N) ou de NaOH (0.1 N). Le mélange est laissé sous agitation pendant 12 heures. Ensuite, le pH est mesuré dans chaque erlenmeyer grâce à un pH-mètre de marque pH 211 Microprocessor pH meter, Hanna instruments.

♣ **Résultats :**

Sur la figure suivante nous avons rapporté le pH du milieu en fonction des volumes ajoutés de l'acide HCl et de la base NaOH pour les deux biomasses:

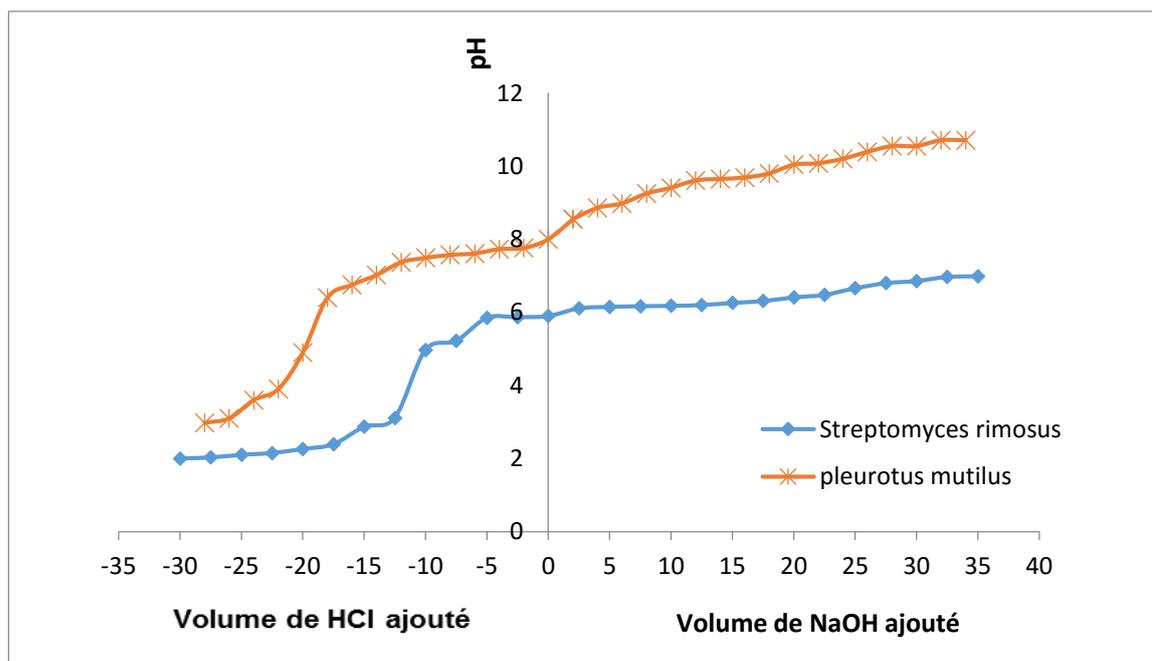


Figure 7.1 : Variation du pH en fonction des volumes de l'acide HCl et de la base NaOH ajoutés aux solutions contenant les biomasses.

Les résultats du titrage potentiométrique sur les deux biomasses ont montré que les valeurs du pH obtenus pour les mêmes volumes de HCl ou de NaOH ajoutés sont supérieures pour la *Pleurotus mutilus*.

En milieu acide, les valeurs du pKa pour les deux biomasses peuvent être déduites du graphe. Ces valeurs sont les suivantes :

- pKa= 5 dans le cas de la *Pleurotus mutilus*
- pKa= 3,9 dans le cas de la *Streptomyces rimosus*

Ces valeurs correspondent au début de la dissociation des groupements (-COOH) dans la solution en COO⁻ et H⁺. Ces groupements COO⁻ représentent les sites d'adsorption des ions Ni²⁺.

7.6. La charge globale de la biomasse :

A partir du titrage potentiométrique, nous pouvons déterminer les charges globales des biomasses et les tracer en fonction du pH du milieu selon la formule :

$$\text{La charge } Q = \frac{Ca - Cb + [OH^-] - [H_3O^+]}{S \cdot a} * F \quad (\text{Equation 6.3})$$

Avec:

- Q : la charge globale de la biomasse en C.m²
- C_a : la concentration de l'acide HCl dans la solution en mol.L⁻¹
- C_b : la concentration de la base NaOH dans la solution en mol.L⁻¹
- [OH⁻] : la concentration des ions hydroxylys dans la solution en mol.L⁻¹
- [H₃O⁺] : la concentration des ions hydronium dans la solution en mol.L⁻¹
- F : la constante de Faraday F= 96485 en C.mol⁻¹
- S : la surface spécifique de la biomasse en m².g⁻¹
- a : la concentration de la biomasse en g.L⁻¹ qui est égale à :

$$a = \frac{\text{masse de la biomasse ajoutée}}{\text{volume total de la solution}} \quad (\text{Equation 6.4})$$

Nous avons donc rapporté l'évolution des charges globales des deux biomasses en fonction du pH du milieu :

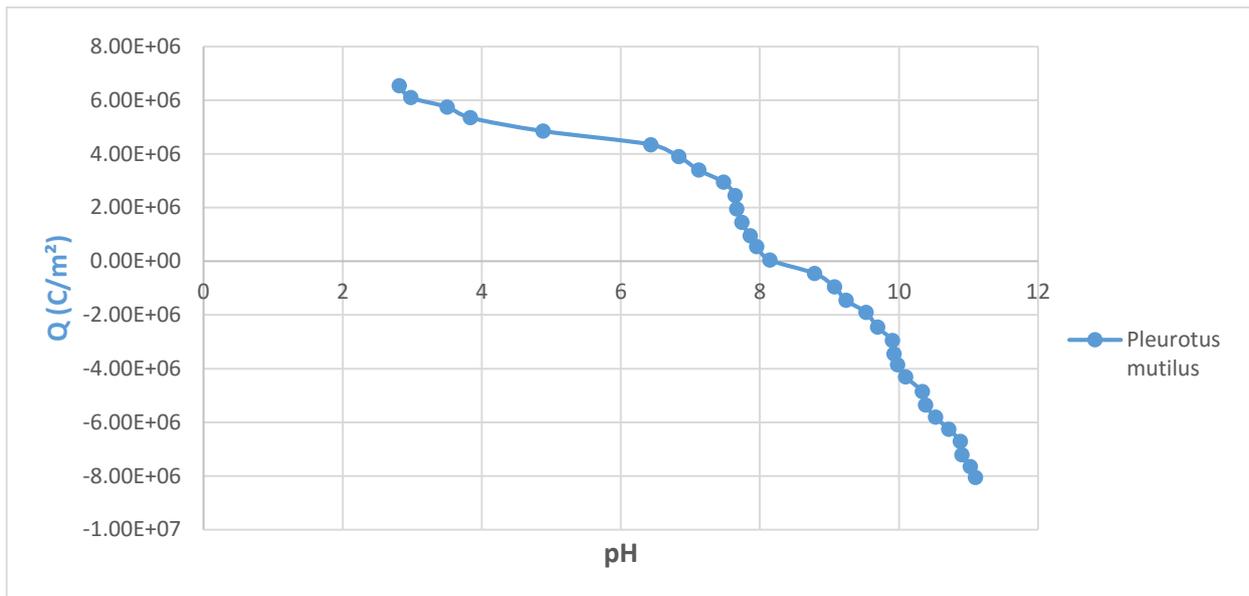


Figure 7.2 : Evolution de la charge globale de la biomasse *Pleurotus mutilus* en fonction du pH du milieu (Boulaiche, 2008)

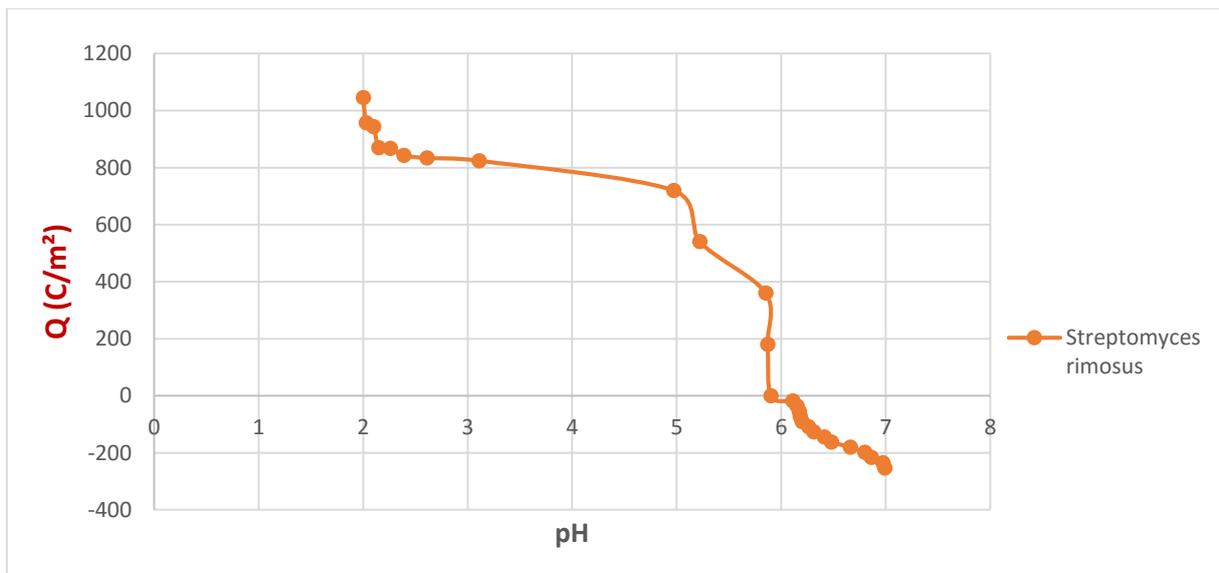


Figure 7.3 : Evolution de la charge globale de la biomasse *Streptomyces rimosus* en fonction du pH du milieu

Ces figures mettent en évidence le comportement des deux biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus* dans un milieu acide et un milieu basique.

En milieu acide les charges globales des surface des deux biomasses brutes sont positives, elles s'annulent à pH=8 et pH=5,85 respectivement pour la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus*. Et elles sont négatives dans le milieu basique.

En augmentant le pH, et à partir du point où $\text{pH}=\text{pK}_a$, les groupements carboxyliques s'ionisent progressivement, le nombre de sites COO^- augmente jusqu'à dépasser celui des sites NH_3^+ , donnant ainsi à la biomasse une charge globale négative.

7.7. La capacité d'échange ionique :

La capacité d'échange ionique sert à quantifier les ions H^+ et/ou OH^- à la surface de la biomasse. Elle est influencée par le pH de la solution, elle nous permet de comprendre les interactions entre la biomasse et les ions présents dans la solution. Elle nous permet donc d'interpréter le phénomène d'adsorption, elle peut être calculée à partir de l'équation suivante:

$$q = C*(V_1-V_2) / 1000*m \quad (\text{Equation 6.5})$$

Avec :

- q : capacité d'échange ionique exprimée en eq.g^{-1}
- C : concentration de l'acide ou de la base ajoutée en solution exprimée en mol.L^{-1}
- V_1 : volume ajouté de l'acide ou de la base pour la valeur du pH exprimé en L
- V_2 : volume ajouté de l'acide ou de la base à blanc pour obtenir la même valeur du pH en L
- m : masse de la biomasse exprimée en g.

Pour obtenir les volumes V_1 et V_2 , nous avons rapporté les résultats du titrage potentiométrique des solutions contenant la biomasse et celui des solutions contenant seulement la solution aqueuse (eau distillée + acide ou base) en fonction des volumes de HCl et NaOH ajoutés. Pour une même valeur du pH, nous obtenons le volume V_1 (en présence de biomasse) et le volume V_2 (absence de biomasse).

Nous avons donc tracé les courbes de l'évolution des capacités d'échange ionique des deux biomasses en fonction du pH de la solution :

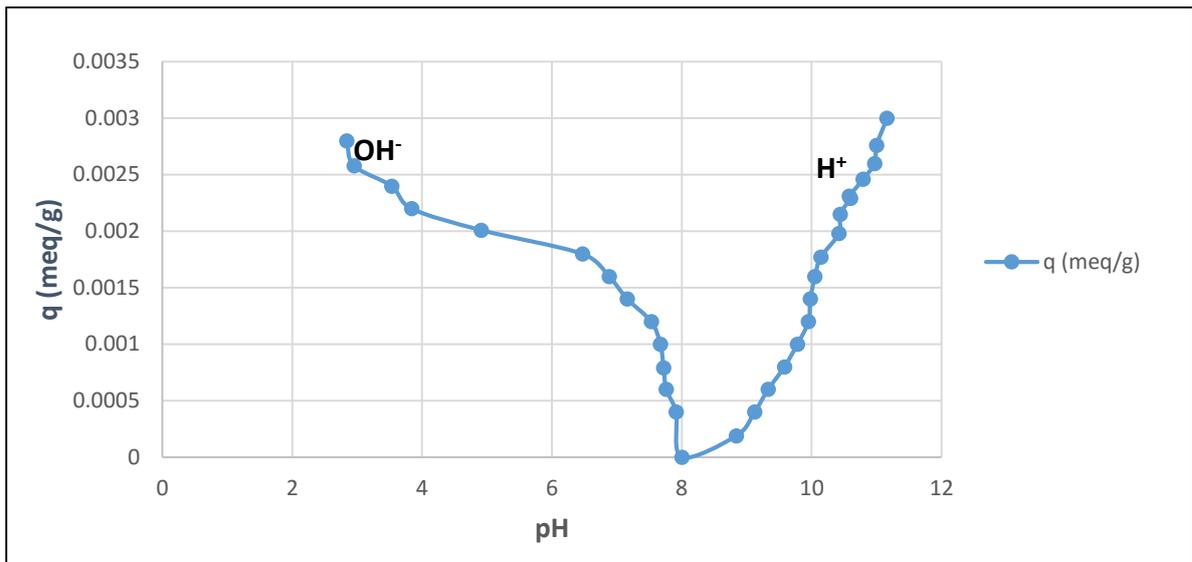


Figure 7.4 : Evolution de la capacité d'échange ionique ou quantité des ions OH⁻ et H⁺ sur la biomasse brute *Pleurotus mutilus* en fonction du pH du milieu. (Boulaiche, 2008)

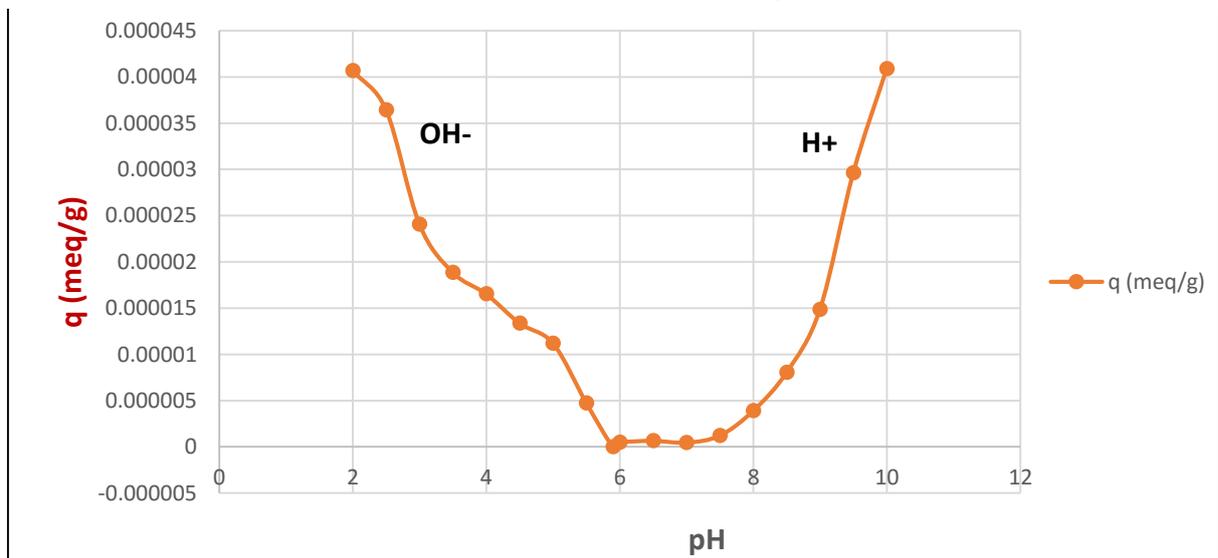


Figure 7.5 : Evolution de la capacité d'échange ionique ou quantité des ions OH⁻ et H⁺ sur la biomasse brute *Streptomyces rimosus* en fonction du pH du milieu.

L'analyse des graphes, nous permet de tirer les informations suivantes :

- Dans un premier temps, les valeurs des capacités d'échange ionique diminuent jusqu'à s'annuler, pour ensuite remonter, et ceci avec l'augmentation du pH.
- Les capacités d'échange ionique de la biomasse *Pleurotus mutilus* sont largement supérieures à celles de la biomasse *Streptomyces rimosus*.

Ceux-ci indique que la biomasse *Pleurotus mutilus* contient plus de sites OH⁻ et H⁺ sur sa surface que la biomasse *Streptomyces rimosus*.

7.8. Comparaison de l'influence de la concentration en ions Ni²⁺:

Afin de comparer l'efficacité d'adsorption des deux biomasses vis-à-vis des ions nickel, nous allons déterminer le comportement des deux biomasses en fonction des différentes concentrations initiales en métal. Les résultats sont obtenus dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution métallique $V = 500 \text{ mL}$,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250 \text{ tours.min}^{-1}$,
- Durée d'agitation $t = 3 \text{ heures}$,
- Concentration de la biomasse $C_b = 3 \text{ g.L}^{-1}$.
- pH initial = 6
- Concentration initiale en métal C_0 varie de 0 à 450 mg.L^{-1} pour la *S.rimosus*,
 C_0 varie de 0 à 140 mg.L^{-1} pour la *P.mutilus*

Après un temps d'agitation de 3h les mélanges biomasse et solutions contenant les ions Ni²⁺ ont été séparé par filtration à l'aide de papiers filtres.

La concentration des ions Ni²⁺ a été mesuré à l'aide d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique pour une longueur d'onde de 232 nm.

Les résultats obtenus pour les deux biomasses sont présentés dans la figure ci-dessous :

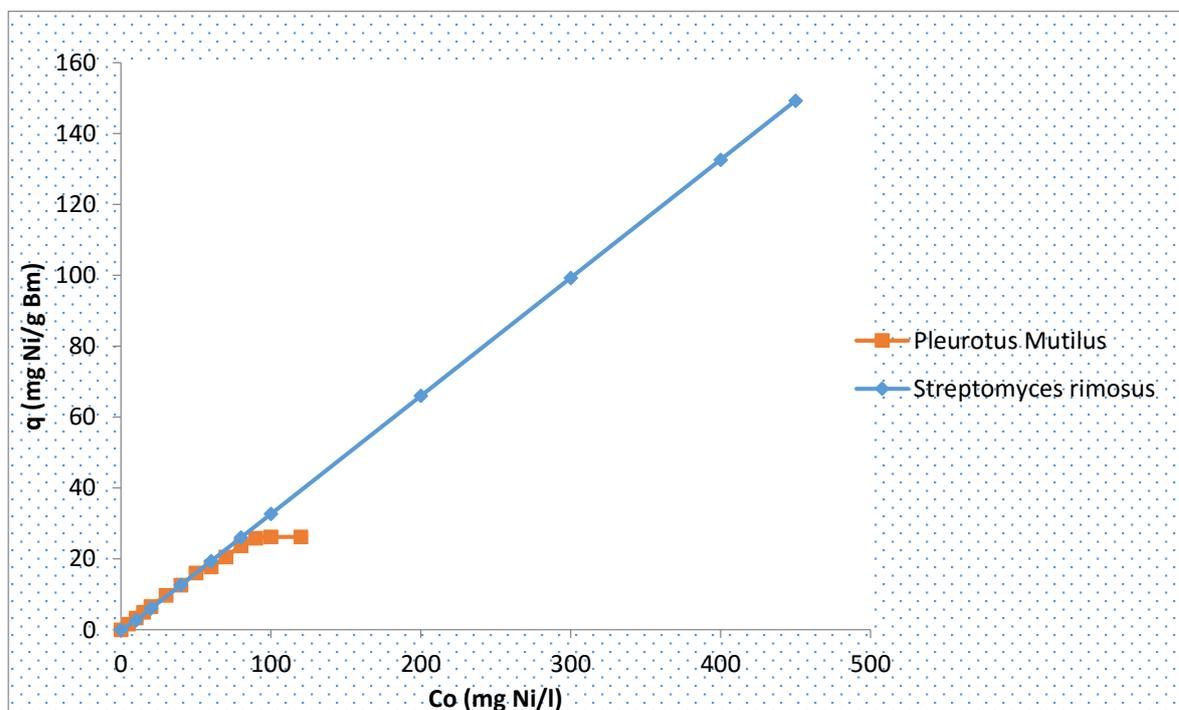


Figure 7.6 : Evolution de la quantité adsorbée des ions Ni²⁺ sur les deux biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus* en fonction des concentrations initiales en

Nous remarquons que pour des concentrations inférieures à 90 mg.L^{-1} , les capacités d'adsorption des deux biomasses sont comparables. Elles augmentent avec l'augmentation des concentrations initiales.

Le maximum d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la *Pleurotus mutilus*, qui est de $26,2 \text{ mg.g}^{-1}$, est atteint à une concentration initiale de 90 mg.L^{-1} .

Cependant, pour la *Streptomyces rimosus*, l'allure de la courbe peut être expliquée de deux manières différentes :

- Une précipitation s'est produite durant le processus d'adsorption. Cela signifie la présence d'hydroxyde ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) dans la solution, or, (Ji et Cooper, 1995) ont démontré que, pour une solution de NiCl_2 à une concentration inférieure à 10^{-2} M , et un $\text{pH}=6$, le nickel se trouve à 100% sous forme ionique Ni^{2+} . Donc cette hypothèse est éliminée.
- La deuxième est que le maximum d'adsorption n'a pas encore été atteint.

La capacité maximale atteinte pour une concentration initiale de 450 mg.L^{-1} est de $149,31 \text{ mg.g}^{-1}$.

La capacité d'adsorption de la *Streptomyces rimosus* est clairement supérieure à celle de la *Pleurotus mutilus*.

A partir de notre étude potentiométrique, nous avons trouvé qu'à une valeur de $\text{pH}=6$ la charge globale de la *Streptomyces rimosus* est négative alors que celle de la *Pleurotus mutilus* est positive. Cette valeur positive engendre une répulsion des ions Ni^{2+} et défavorise donc le phénomène d'adsorption. Ce qui pourrait expliquer la différence de capacités d'adsorption des deux biomasses.

Chapitre 8

*Modélisation des
isothermes d'adsorption*

Chapitre 8 : Modélisation des isothermes d'adsorption

8.1. Les données d'équilibre :

Les données d'équilibre de l'adsorption des ions Ni^{2+} par les deux biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus*, rapportées des deux thèses de magister de (Boulaïche, 2008) et (Yous, 2005), sont représentées sur les figures (8.1) et (8.2) respectivement.

L'évolution du taux d'adsorption du nickel a été très rapide pendant les premières étapes du processus d'adsorption par les deux biomasses. Après une adsorption très rapide, la capacité d'adsorption du nickel (q_e) augmente lentement jusqu'à atteindre l'équilibre, comme indiqué par la valeur de la quantité maximale adsorbée ($q_{e\text{max}}$) d'équilibre qui est de $17,4 \text{ mg.g}^{-1}$ pour la biomasse *Pleurotus mutilus* et de $25,22 \text{ mg.g}^{-1}$ pour la biomasse *Streptomyces rimosus*. C'est une isotherme de type IV.

Des résultats comparables ont été observés dans la littérature : (Sahmoune et al, 2009), (Selania et al, 2004) sur *Streptomyces rimosus*, (Mezaguer et al, 2013) sur la *Pleurotus mutilus* et (Xiangliang et al, 2005), (Vàsquez et al, 2007), (Fagundes-Klen et al, 2007), (Ariff et al, 1999), (Flouty et al, 2014) sur d'autres biomasses

Ce type de biosorption est typique pour l'adsorption des métaux impliquant des biomasses métaboliquement inertes, où l'enlèvement du métal de la solution est dû à une interaction purement physico-chimique entre la biomasse et le métal en solution (Schumate et al, 1995).

La biosorption des ions métalliques par les micro-organismes se produit en deux étapes: une adsorption initiale rapide à la surface sur les sites d'adsorption de la paroi cellulaire et une adsorption ultérieure lente. Avec l'occupation progressive des sites de surface de liaison, le processus de biosorption a été ralenti en raison de la disponibilité réduite des sites de fixation, d'où le système atteint un plateau (état d'équilibre).

Afin d'expliquer le type d'isotherme IV, ce travail rapporte l'élaboration d'un modèle mathématique non-linéaire obtenu par la somme de deux isotherme Langmuir-Langmuir ou Langmuir-Freundlich avec l'hypothèse selon laquelle les sites d'adsorption existant sur le biosorbant seront stériquement ou énergétiquement hétérogènes.

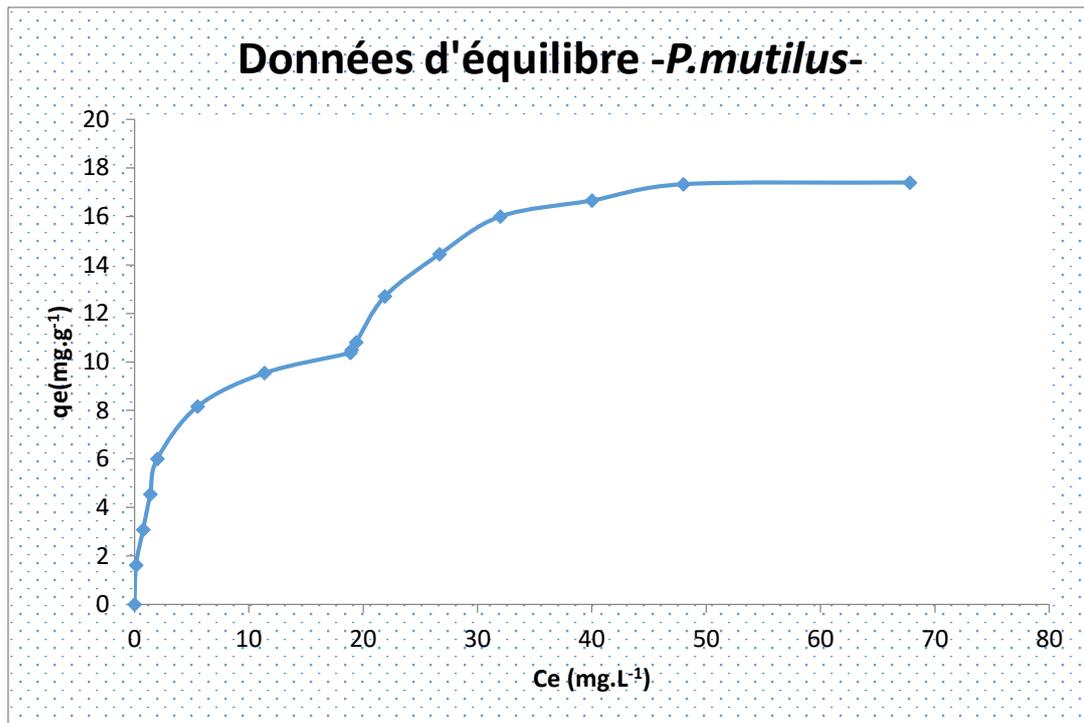


Figure 8.1 : Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni²⁺ sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

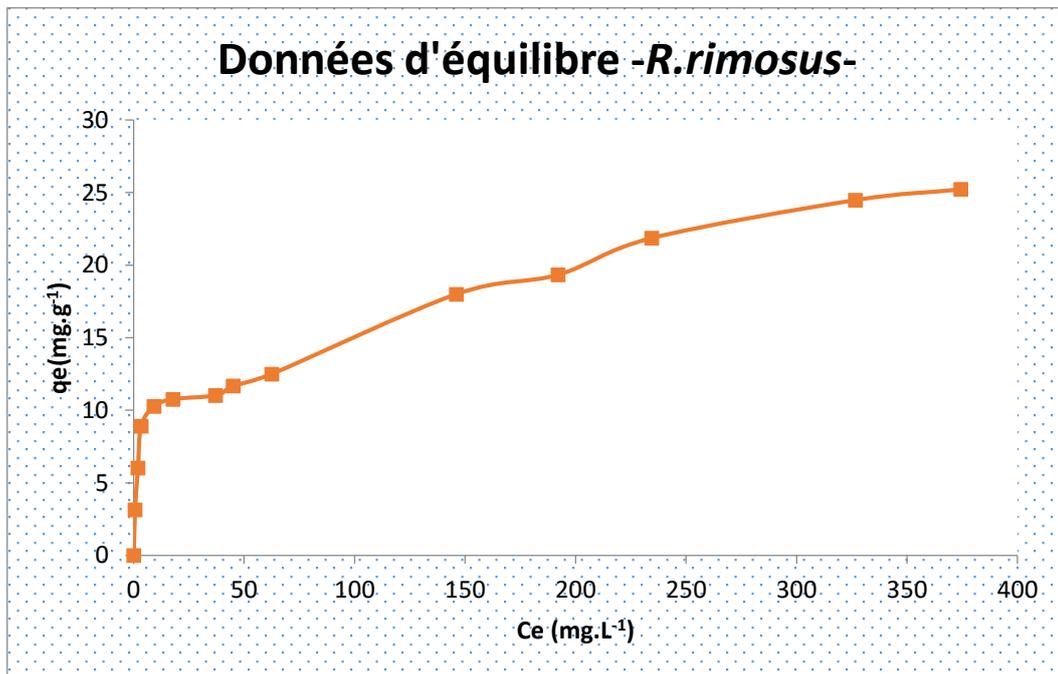


Figure 8.2 : Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni²⁺ sur la biomasse *Streptomyces rimosus*

8.2. Les isothermes d'adsorption :

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide.

Les outils informatiques existants de nos jours permettent de comparer les résultats des expériences menées avec les modèles disponibles dans la littérature.

En utilisant un modèle de régression non linéaire (Algorithme de Levenberg Marquardt) , nous avons tracé les isothermes d'adsorption relatives aux deux biomasses.

La représentation des isothermes par ce modèle ne nécessite pas la linéarisation des équations. Il suffit de représenter les variations des quantités des ions adsorbés en fonctions de leurs concentrations à l'équilibre, et de les comparer avec la représentation du modèle.

8.2.1 Isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} de la biomasse *Pleurotus mutilus*

- Isotherme de Langmuir

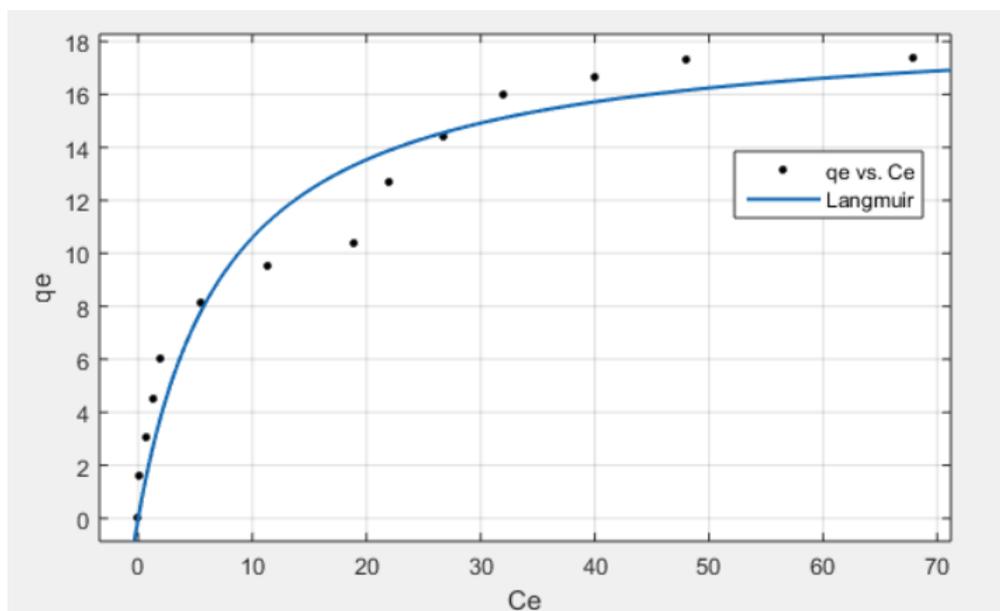


Figure 8.3 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption pour du nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Langmuir

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.1

Tableau 8.1 : Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

Paramètres	q_m	b	R^2
valeurs	18,74	0,13	0,94

- Isotherme de Freundlich

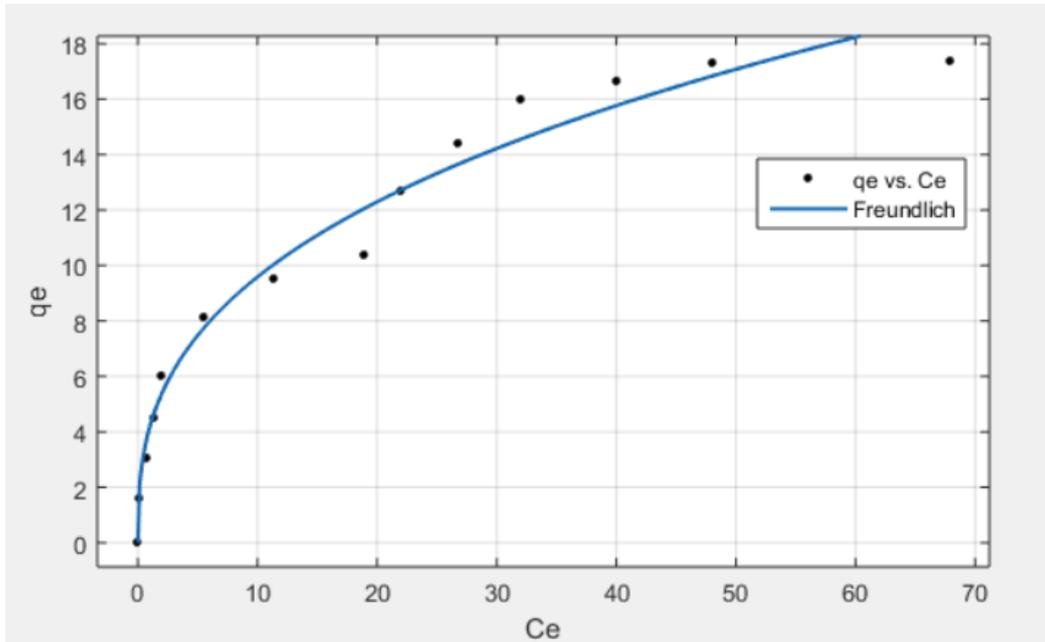


Figure 8.4 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption pour le nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Freundlich

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.2

Tableau 8.2 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

Paramètres	K_F	n	R^2
valeurs	4,20	2,79	0,98

Nous constatons que les deux modèles de Langmuir et Freundlich décrivent d'une manière satisfaisante les données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus* ($R^2 > 0,9$).

- Modèle proposé

En observant la représentation des variations des quantités des ions adsorbés en fonctions de leurs concentrations à l'équilibre, nous remarquons qu'il est possible de diviser l'intervalle en 2 pour une meilleure modélisation. Le premier varie entre 0 et 18,89 mg.L⁻¹ et le deuxième varie entre 18,89 et 67,8 mg.L⁻¹.

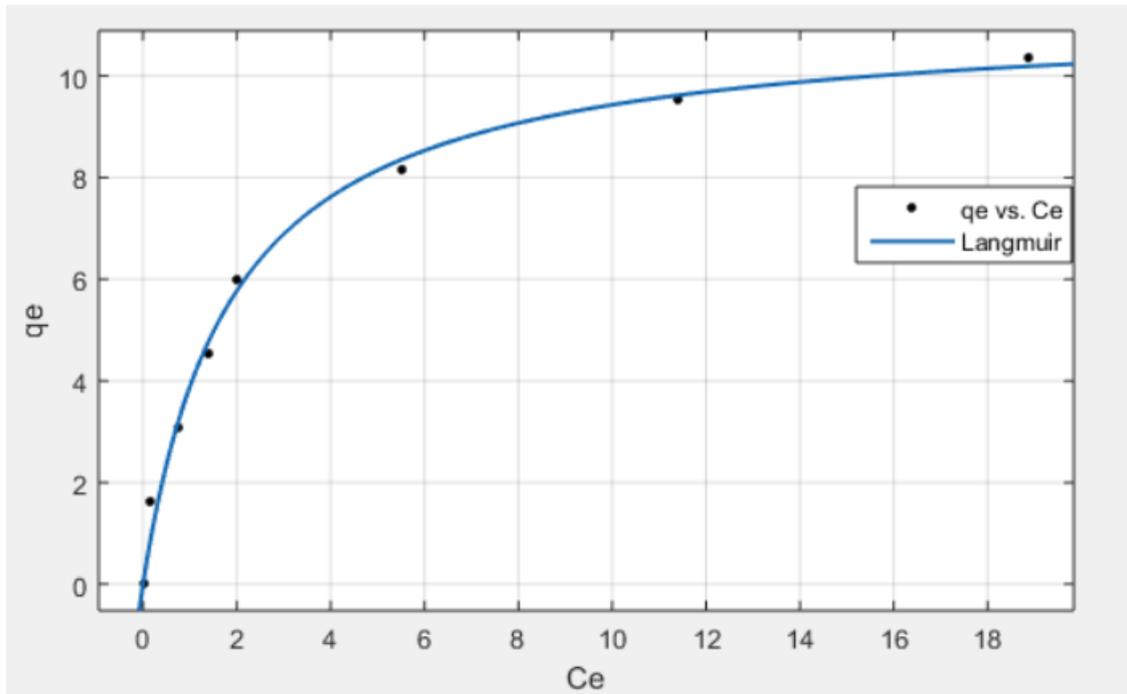


Figure 8.5 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Langmuir dans le premier intervalle

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.3

Tableau 8.3 : Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni²⁺ par la *Pleurotus mutilus* dans le premier intervalle

Paramètres	q_m	b	R^2
valeurs	11,20	0,53	0,99

Nous remarquons que le modèle de Langmuir décrit rigoureusement le premier intervalle des données d'équilibre, avec une valeur R^2 de 0,99.

La capacité maximale d'adsorption des Ni²⁺ par la *Pleurotus mutilus* selon le modèle de Langmuir pour le premier intervalle est de 11,2 mg.g⁻¹ de biomasse.

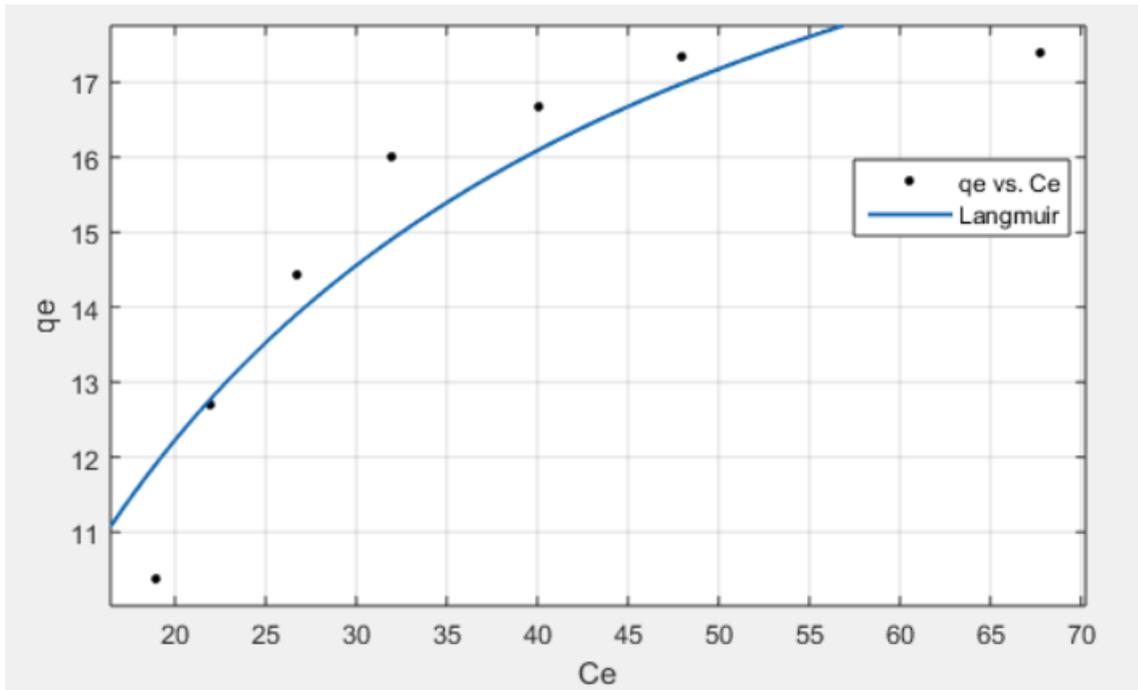


Figure 8.6 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en utilisant le modèle de Langmuir dans le deuxième intervalle

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.4

Tableau 8.4 : Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la *Pleurotus mutilus* dans le deuxième intervalle

Paramètres	q_m	b	R^2
valeurs	23,517458	0,05	0,87

Le modèle de Langmuir appliqué au deuxième intervalle des données d'équilibre donne une valeur R^2 de 0,87. Nous déduisons que les résultats ne sont pas très satisfaisants, d'autres modèles peuvent être utilisés pour modéliser cette deuxième partie.

La Capacité maximale d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la *Pleurotus mutilus* selon le modèle de Langmuir sur tout l'intervalle (premier et deuxième) est de 23,52 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de biomasse.

Nous constatons que le modèle de Langmuir décrit le mieux les résultats dans le premier intervalle que dans le deuxième intervalle.

De plus, le modèle de Freudlich, ne peut être appliqué dans les deux intervalles.

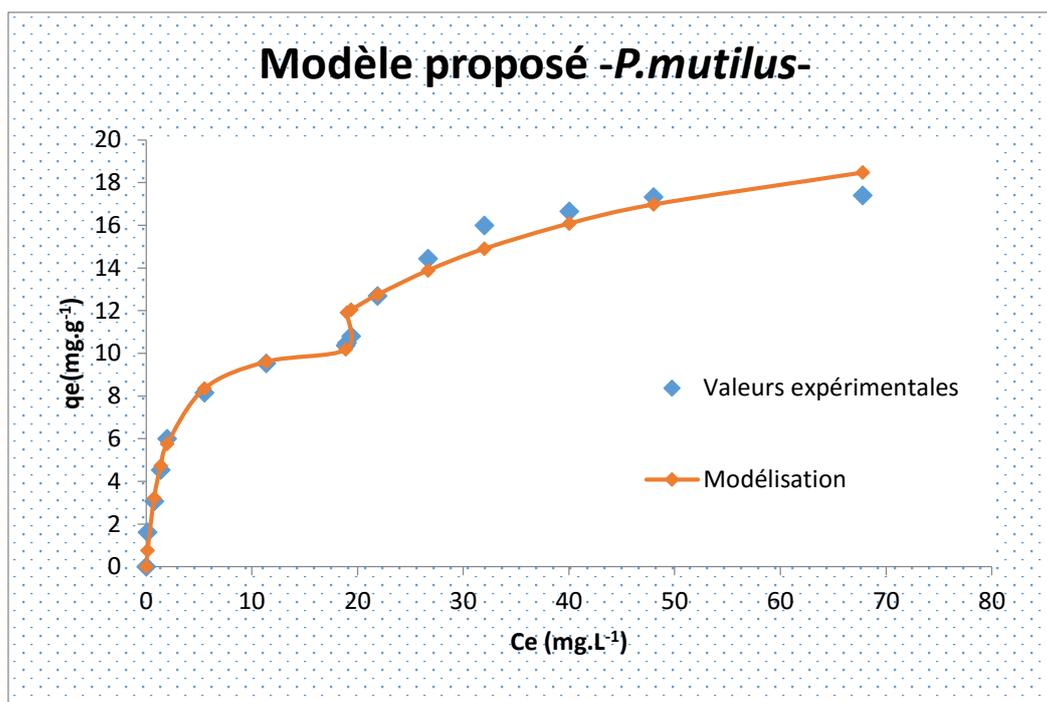


Figure 8.7 : Modélisation des données d'équilibre appliquée à l'adsorption des ions Ni²⁺ sur la biomasse *Pleurotus mutilus*, comparée aux valeurs expérimentales

8.2.2 La *Streptomyces rimosus*

- Isotherme de Langmuir

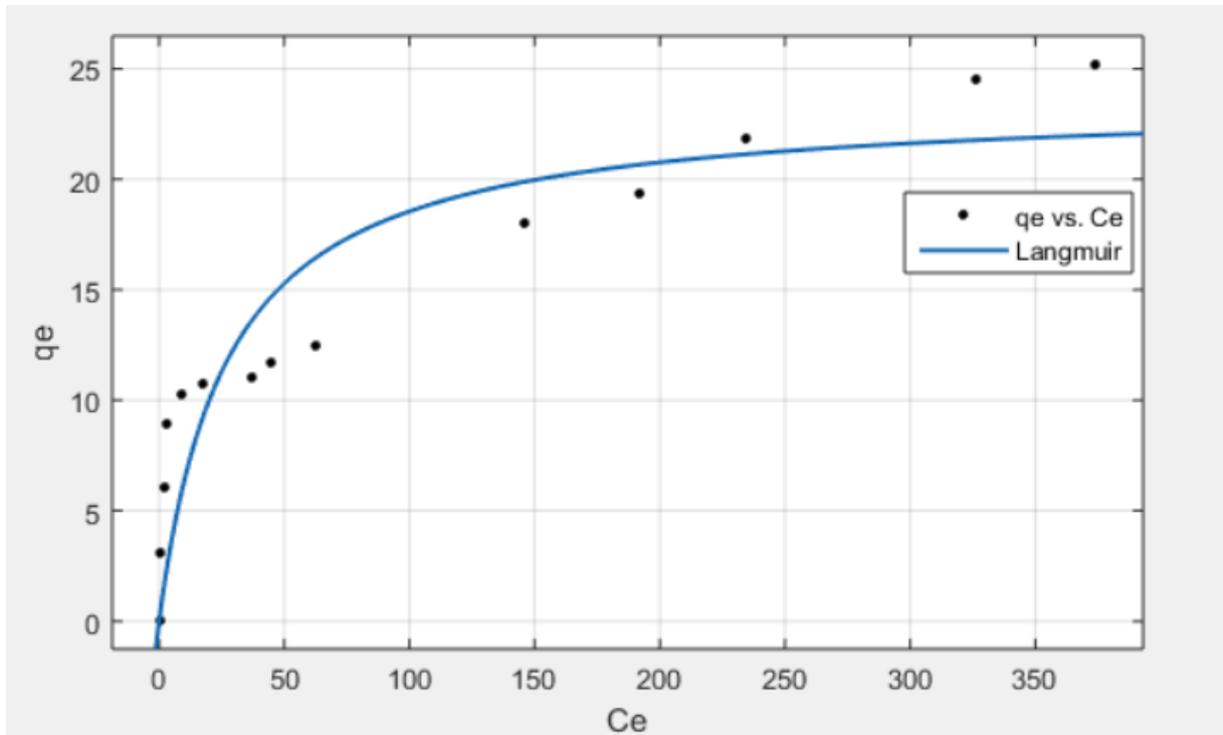


Figure 8.8 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Langmuir

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.8

Tableau 8.5 : Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus*

Paramètres	q_m	b	R^2
valeurs	23,58	0,04	0,82

- Isotherme de Freundlich

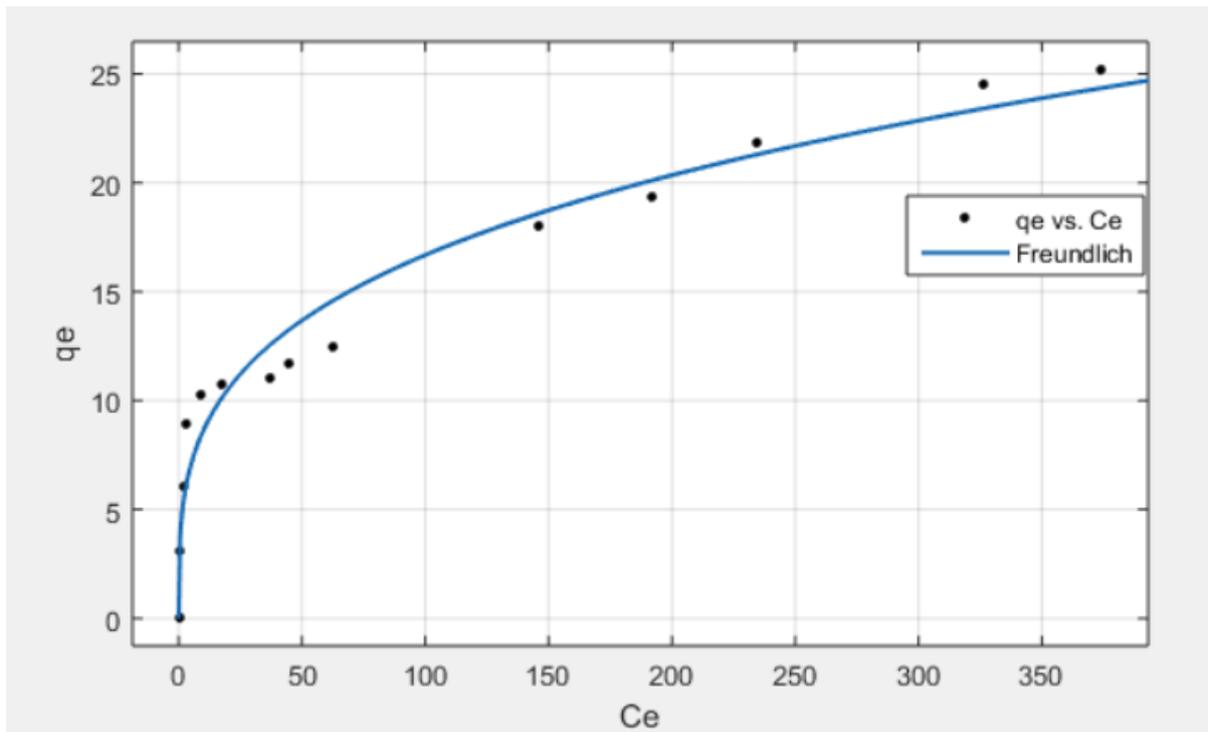


Figure 8.9 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Freundlich

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.9

Tableau 8.6 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus*

Paramètres	K_F	n	R^2
valeurs	4,46	3,49162	0,969

- Modèle proposé

La même observation est faite pour la *Streptomyces Rimosus*, il est possible de diviser l'intervalle de variation en 2 pour une meilleure modélisation. Le premier varie entre 0 et 36,95 mg.L^{-1} et le deuxième varie entre 36,95 et 374.35 mg.L^{-1} .

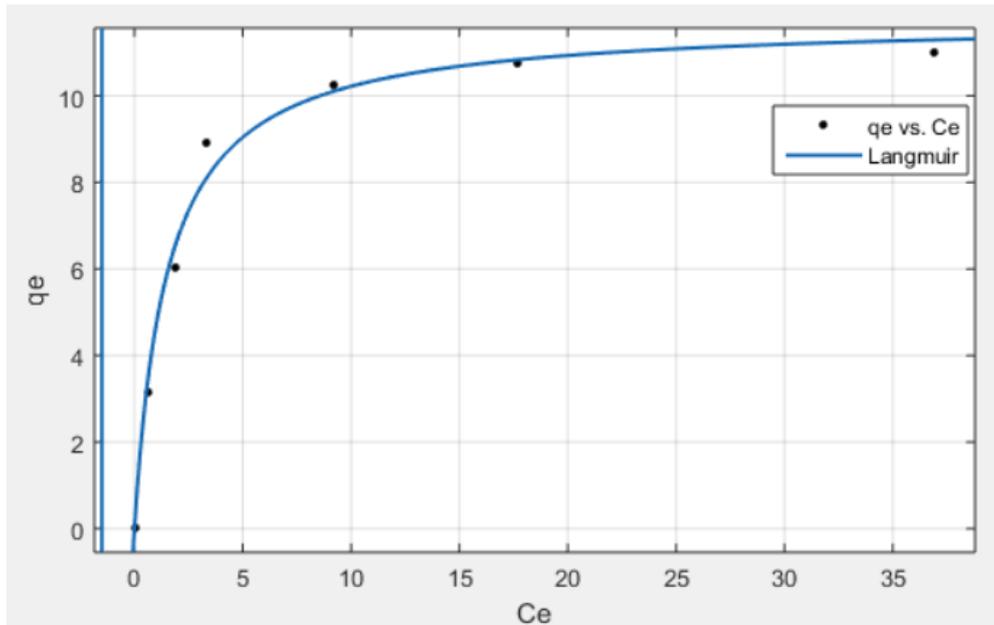


Figure 8.10 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel sur la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Langmuir dans le premier intervalle

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.10

Tableau 8.7 : Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des Ni²⁺ par la biomasse *Streptomyces rimosus* sur le premier intervalle

Paramètres	q_m	b	R ²
valeurs	11,75	0,67	0,99

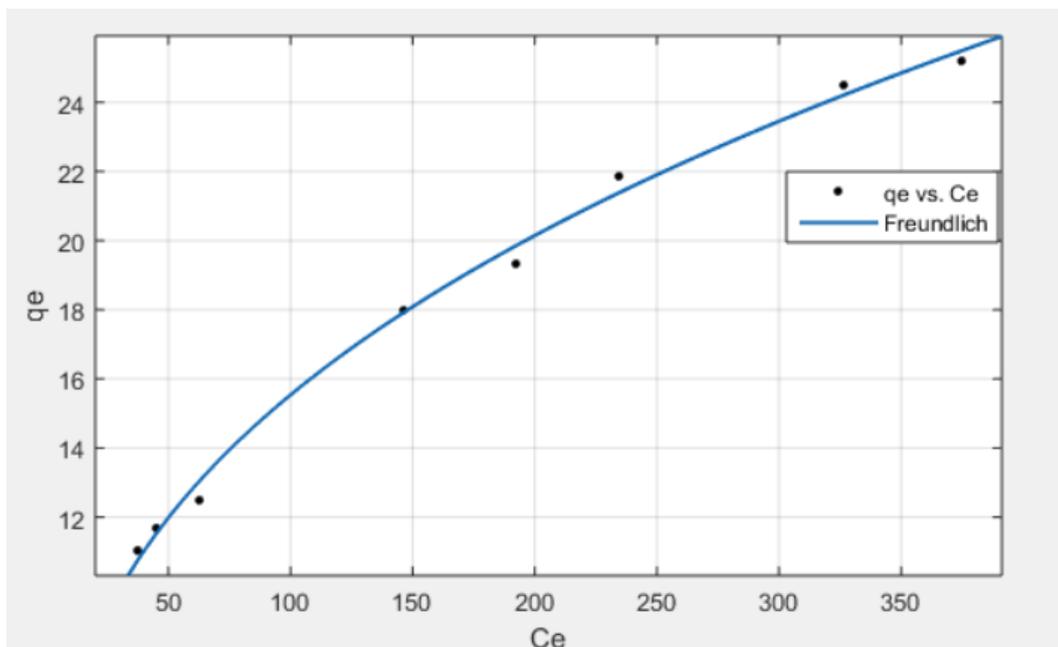


Figure 8.11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du nickel pour la biomasse *Streptomyces rimosus* en utilisant le modèle de Freundlich sur le deuxième intervalle

Les paramètres caractérisant le modèle sont rassemblés dans le tableau 8.11

Tableau 8.8 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption des Ni^{2+} sur la *Streptomyces rimosus* sur le deuxième intervalle

Paramètres	K_F	n	R^2
valeurs	2,76	2,67	0,99

Le modèle de Langmuir est applicable au premier intervalle avec une valeur R^2 de 0,9898, alors que le deuxième pourrait être décrit par le modèle de Freundlich qui donne une valeur R^2 de 0,99.

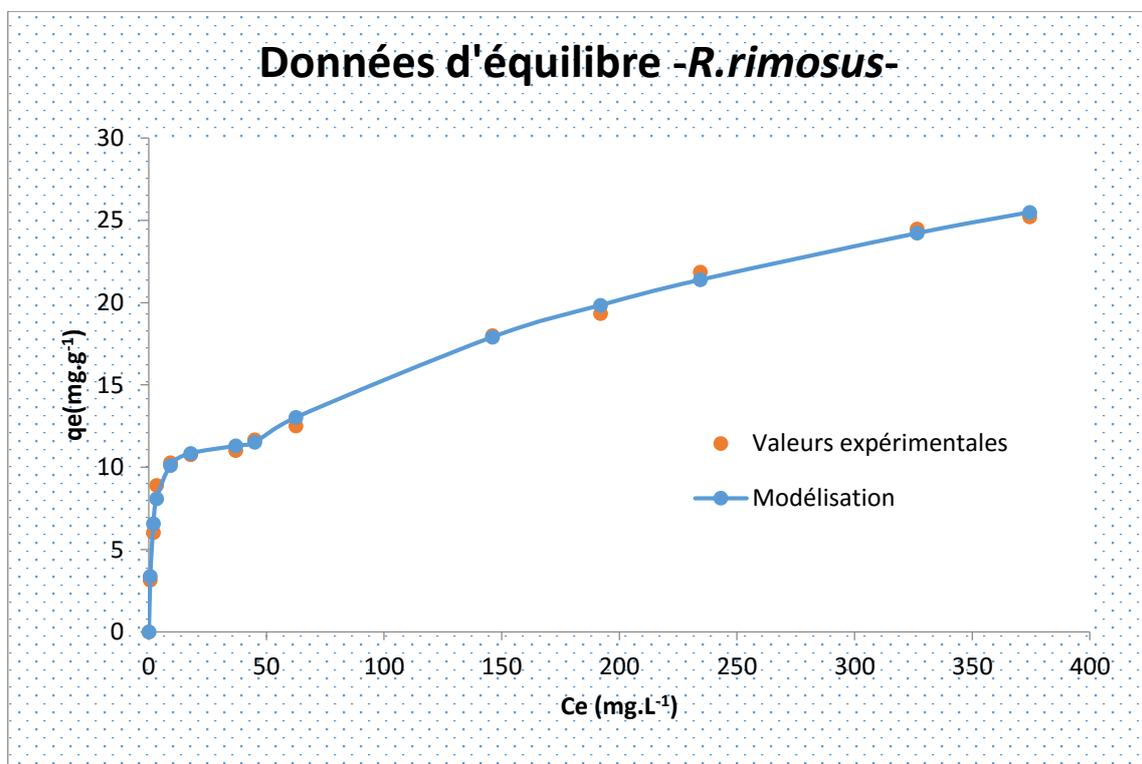


Figure 8.12 : Modélisation des données d'équilibre appliquée à l'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Streptomyces rimosus*, comparée aux valeurs expérimentales

Malgré la bonne modélisation, notre approche possède un point faible qui est le point de discontinuité généré par la division du domaine en deux intervalles. Ce point de discontinuité n'a pas d'explication physique.

Conclusion générale

Les milieux aquatiques ont été pollués ces dernières années par des rejets industriels, de toutes formes, tels que les métaux lourds qui entraînent des nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles.

De nombreuses recherches ont été menées pour trouver de nouveaux adsorbants économiques qui puissent substituer les adsorbants habituellement utilisés pour le traitement des eaux polluées.

L'adsorption sur des supports biologiques : la biosorption, est apparue comme approche intéressante pour l'élimination de ces métaux lourds présents dans des eaux usées.

Notre travail a porté sur une étude comparative de deux biomasses : *Streptomyces rimosus* et *Pleurotus mutilus*, en vue de l'élimination d'un ion métallique très dangereux pour la santé et l'environnement : le Ni²⁺

Les résultats obtenus ont révélé que, dans les conditions opératoires utilisées, la biomasse bactérienne *Streptomyces rimosus* possède une meilleure capacité d'adsorption.

La caractérisation physico-chimique des deux biomasses nous a permis d'avoir l'évolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH de la solution et d'estimer ou de quantifier les groupements H⁺ et OH⁻ disponibles sur la surface de la biomasse en fonction du pH de la solution.

Les données d'équilibre ont montré que l'isotherme d'adsorption est de type 4, qui pourrait être traduite par une série de modèles d'isothermes de type 1, à savoir, les modèles de Langmuir et Freundlich.

Ce travail pourrait être approfondi par l'élaboration de nouveaux essais, et l'application d'autres modèles d'isotherme d'adsorption, afin de décrire au mieux le phénomène de biosorption des métaux lourds dans l'eau.

Bibliographie de la partie expérimentale:

AKSU. Z, "Equilibrium and kinetics modelling of cadmium (II) biosorption by *C.vulgaris* in batch system: effect of temperature. Separation and purification,Technology", 2001.

ARABI M, "Evaluation de la vitesse de sédimentation par le CS (137) et les métaux lourds dans une colaire de sédiments au sit d'El Kittani (Baie d'Alger)", Université Blida, 1997.

ARIFF A.B., MEL M., HASAN M.A., KARIM M.I.A., The kinetics and mechanism of lead(II) biosorption by powderized *Rhizopus oligosporus*, World Journal of Microbiology & Biotechnology 15: 291-298, 1999

BOULAÏCHE Wassila, " Biosorption des ions Ni²⁺ et Cd²⁺ par la biomasse pleurotus mutilus", Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2008.

CHERIFI Hakima, "Traitement des rejets pharmaceutiques liquides: approche expérimentale et numérique", Université des Sciences et de le Technologie Houari Boumediene. Laboratoire "Phénomènes de Transfert, 2010.

FAGUNDES-KLEN M.R., FERRI P., MARTINS T.D., TAVERES C.R.G., SILVA E.A., Equilibrium study of the binary mixture of cadium-zinc ions biosorption the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network, Biochemical Engineering Journal 34 p136-146, Brazil, 2006

FLOUTY Roula, KHALAF Gaby, NAJJAR Elie, étude de la biosorption du cuivre et du plomb par l'algue verte unicellulaire *chlamydomonas reinhardtii*, Lebanese Science Journal, Vol. 15, No. 2, 2014

KUSHWAHA.A.K, Gupta.N, Chattopadhyaya.M.C, "Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*", Journal of Saudi Chemical Society, 2011.

MEZAGUER Meriem, LOUNICI Hakim, KAMEL Ziane, Characterization and properties of *Pleurotus mutilus* fungal biomass as adsorbent of the removal of uranium(VI) from uranium leachate, J Radioanal Nucl Chem, 295:393–403, Hungry, 2013

SAHMOUNE M.N., LOUHAB K., BOUKHIAR A., Biosorption of Cr (III) from Aqueous Solutions Using Bacterium Biomass *Streptomyces rimosus*, Int. J. Environ. Res., 3(2):229-238, Algeria, Spring 2009

SELATNIA A., MADANI A., BAKHTI M.Z., KERTOUS L., MANSOURI Y., YOUS R., Biosorption of Ni²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, Algeria, 2004

SCHUMATE S.E., STRANDBERG G.W., PARROT I., Biological removal of metal ions from aqueous process streams. Applied Microbiology and Biotechnology 42, 807-811, 1995