

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat En Génie Chimique

Biosorption du Ni²⁺ sur la biomasse

« Pleurotus mutilus »

Soutenu devant le jury composé de :

Présidente : M^{me} F. SOUABI

Professeur à l'E.N.P

Promoteur : M^r A. SELATNIA

Professeur à l'E.N.P

Examinatrice : M^{me} MEFTI

Maître de conférences E.N.P

Examineur : M^r A.CHERGUI

Maître de conférences E.N.P

Présenté par :

LOUAHEM M'SABAH djalel

19/06/2014

REMERCIEMENT

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à Dieu pour nous avoir donnés la force et le savoir pour élaborer ce modeste travail.

Nous remercions respectueusement notre promoteur Monsieur le Professeur A.SELATNIA, pour son précieux encadrement. Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions Madame F.SOUAHI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour nous avoir honorés en présidant notre jury.

Que soient remerciés Madame MEFTI, Maitre de conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique et M^r A.CHERGUI Maitre-Assistant à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous profitons de cette occasion pour remercier l'ensemble des Professeurs du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui ont contribué à notre formation, et ainsi tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

À mes très chers parents.

À mes frères et mon très chère ami al3eed.

.

À tous mes amis (es) sans exception.

*Une dédicace très spéciale à tous ceux qui
me sont très chers.*

ملخص:

يتضمن عملنا دراسة امتزاز شوار الحديد والمنغنيز المتواجدة في المياه وكذلك شوارد النيكل الموجودة في مياه صرف المصانع على الكتلة الحيوية الميتة «بلوروتيس ميتيليس» في نظام باتش.

قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل مثل الزمن, درجة الحموضة والتراكيز الابتدائية على قدرة الامتزاز. من هذه الدراسة نستنتج أن الامتزاز هو طريقة فعالة لمعالجة المياه الملوثة و تتم في شروط مخبرية معينة.

الكلمات المفتاحية :

الامتزاز، المنغنيز ، الحديد، بلوروتيس ميتيليس، نظام باتش

Résumé

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques, puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous-produits naturels en l'occurrence la biomasse morte, et d'autre part, à examiner les capacités d'adsorption de la biomasse *Pleurotus mutilus* vis-à-vis des ions Ni^{+2} dans un système batch en fonction de différents paramètres opératoires à savoir : la concentration initiale de la solution à traiter, le pH de la solution et le temps Les données d'équilibre ont été modélisées par le modèle de *Langmuir, Freundlich*,

En fin, la biosorption présente un moyen de traitement très efficace et très économique pour des solutions peu concentrées.

Mots clés : adsorption, Ni^{2+} , *pleurotus mutilus*, système batch, désorption

Abstrat:

With the rise and the development of the industrial sector, the problem of pollution remains the subject of interest of many scientists, since it touches several vital sectors.

Our work presents a double environmental aspect, on the one hand a valorization of under natural products in fact the dead biomass, and on the other hand, the ability of « *Pleurotus Mutilus* » biomass to adsorb heavy metals from aqueous solution was investigated in batch system. The experiments were conducted to study the effect of important parameters such as initial concentration, solution pH and the time.

The models which used to modulate the equilibrium data are: Langmuir, Freundlich, .

Finally, the biosorption presents a very efficient and very economic treatment for little concentrated solution.

Keywords: adsorption, Ni^{+2} , *Pleurotus Mutilus*, batch system, desorption

Nomenclature

A : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1}).

C_e: concentration à l'équilibre ($mg.l^{-1}$).

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

C : Concentration résiduelle du métal en solution ($mg.l^{-1}$)

q : La quantité en métal adsorbé par gramme de biosorbant ($mg.g^{-1}$)

C_o : La concentration initiale du soluté dans une solution ($g.l^{-1}$)

C_b : La concentration de la biomasse ($g.l^{-1}$)

d_p : Le diamètre de la particule (μm)

ρ_{app} : La masse volumique apparente de la biomasse ($g.cm^{-3}$)

t : Temps de contact (min)

h : humidité en pourcentage (%)

ρ : masse volumique

M : masse de l'échantillon (g).

q_i : La capacité d'échange ionique ($mol.g^{-1}$)

λ : longueurs d'onde

w : Vitesse d'agitation

d_{moy}: Diamètre moyen des particules de biomasse (μm)

b: constante de Langmuir déterminée expérimentalement.

K_f et n : Constantes de frundlich déterminée expérimentalement

Table des matières

Introduction général.....	17
Chapitre I : La pollution des eaux par les métaux lourds	19
I.1 Introduction	19
I.2 Définition de la pollution de l'eau.....	19
I.3 Définition d'un métal lourd.....	20
I.4 Les effets des métaux lourds sur le milieu vivant	20
I.5 Toxicité des métaux	21
I.6 Sources des métaux lourds dans l'environnement	22
I.7 Forme des métaux lourds dans les eaux :.....	23
I.8 Normes de rejet des métaux lourds dans l'eau [6, 7]	25
I.9 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	25
Chapitre II : Pollution par le nickel et ses effets sur l'Environnement et la santé humaine.	28
II.1 Introduction.....	28
II.2 Les propriétés physico-chimiques du nickel.....	28
II.3 toxicité.....	29
II.4 Impact sur la santé	29
II.5 Impact sur l'environnement.....	30

Chapitre III Différents procédés de traitement des eaux polluées.....	32
III.1 introduction.....	32
III.2 Les méthodes chimiques.....	33
III.2.2.1 Précipitation sous forme d'hydroxydes.....	34
III.2.2.2 Précipitation sous forme de composés soufrés	35
III.2.2.3 Facteurs influant sur le processus de précipitation	35
III.3 Les méthodes électrochimiques	36
III.4 Les méthodes physico-chimiques	38
III.5 Les méthodes biologiques	39
Chapitre IV Généralités sur l'adsorption.....	41
IV.1 Modèle d'immobilisation des cations par une surface	41
IV.2 Adsorption	42
IV.3 Principaux facteurs qui influent sur l'adsorption.....	47
IV.4 Les isotherme d'adsorption en phase liquide	47
IV.5 Modèle d'adsorption	50
Chapitre V : La biosorption des métaux lourds	55
V.1 Introduction.....	55
V.2 Définition de la biosorption	55

V. 3 Les biosorbants [55]	56
V.4 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption [55]	57
V.5 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds [55].....	57
V.6 Description des biomasses [55]	58
V.6.1.1 Les bactéries	58
V.6.1.2 Les algues	58
V.6.1.3 Les champignons	58
Chapitre VI : Description de la biomasse « <i>Pleurotus Mutilus</i>».....	61
VI.1 Morphologie de <i>Pleurotus Mutilus</i>	62
VI.2 Composition de la paroi cellulaire.....	62
VI.3 Structure de la chitine et le chitosane.....	63
VI.4 Structure du glucane.....	64
VI.5 Structure des glycoprotéines	64
VI.6 Description du biosorbant <i>Pleurotus mutilus</i> :.....	66
VI.7 Prétraitement et caractérisation de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	66
VI.8 Caractérisation physico-chimique de la biomasse :	67
VI.9 Détermination des caractéristiques structurales	73
Chapitre VII Etude de la biosorption du nickel sur la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	77
VII.1 Introduction :	77

VII.2 Préparation d'une solution de mélange métallique (Ni^{2+}) à 50 mg/l	77
VII .3 Etude de la cinétique d'adsorption.....	78
VII .4 Effet du pH initial :	79
VII.5 Etude des isothermes d'adsorption :	81
VII.6 Modèles d'isothermes :	83
VII.7 Etude de la désorption de la biomasse brute :	85
Conclusion.....	88
Bibliographie.....	90
Annexe.....	96

Liste des figure

Chapitre IV

Figure IV.1 Modèle de triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmotz	45
Figure IV.2 : Différentes zones des isothermes de sorption.	48
Figure IV.3 : Classification de Gilles et al. [44]	49
Figure IV.4 Représentation de l'isotherme de Langmuir	51

Chapitre VI

Figure VI. 1 Aspect morphologique du <i>Pleurotus Mutilus</i>	61
Figure VI.2 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique	63
Figure VI. 3 Structure de la chitine et de le chitosane.....	64
Figure VI.4 Structure du β - glucane.	64
Figure VI.5 Structure du Glycoprotéine	65
Figure VI.6 : Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et NaOH ajoutés à la solution contenant la biomasse brute.....	69
Figure VI.7 Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu.....	71
Figure VI.8 : Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH	72
Figure VI.9 : Spectre infrarouge de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	73
Figure VI.10 Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.	75

Chapitre VII

Figure VII.1 Etude cinétique de la biosorption des ion Ni^{2+} sur la biomasse brute.....	79
--	----

Figure VII.2 Influence du pH initial de la solution sur la biosorption du Ni ²⁺ sur la biomasse brute.....	80
Figure VII.3 Influence du pH sur la quantité éliminée de Ni ²⁺ sans ou avec la présence de la biomasse brute	81
Figure VII.4 Données d'équilibre d'adsorption des ions (Ni ²⁺) sur la biomasse brute..	82
Figure VII.5 L'application de modèle de Langmuir aux données expérimentales d'équilibre d'adsorption des ions Ni ²⁺ sur la biomasse <i>Pleurotus mitulus</i>	83
Figure VII.6 L'application de modèle de freundlich aux données expérimentales d'équilibre d'adsorption des ions Ni ²⁺ sur la biomasse <i>Pleurotus mitulus</i>	84
Figure VII.7 Etude de la cinétique de désorption des ions Ni ²⁺ sur la biomasse brute .	85

Liste des Tableaux

chapitre I

Tableau I.1 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	23
Tableau I. 2 Formes de quelques métaux lourds dans les eaux [7].....	23
Tableau I.3 Teneurs limites en métaux lourds [8, 9].....	25
Tableau I.4 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en ($\mu\text{g} /\text{L}$)	26

chapitre III

Tableau III.1 Valeurs limite de chargement avec des métaux lourds des eaux usées évacuées dans des récepteurs naturels.....	33
--	----

chapitre VI

Tableau VI .1 Caractéristiques des produits utilisés	77
Tableau VI.2 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.....	68
Tableau VI.3 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.....	74

chapitre VII

Tableau VI .1 Caractéristiques des produits utilisés.....	78
Tableau VII .2 Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir.....	83
Tableau VII .3 Valeurs des paramètres du modèle de Freundlich.....	84

Partie

théorique

Généralités sur les métaux lourds

Introduction générale

Introduction général

Introduction général

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de nos sociétés modernes. La conférence des Nations Unies sur l'environnement de Stockholm en juin 1972 a été l'évènement qui a fait de l'environnement une question majeure au niveau international, reconnaissant sa protection et la gestion efficace des ressources naturelles comme des questions majeures. Cette conférence a conduit à la création, dans de nombreux pays, de ministères de l'environnement tels qu'on les connaît actuellement.

Les institutions internationales se mobilisent ainsi pour préserver l'environnement et réduire la pollution qui est le résultat du processus d'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles au cours des trois derniers siècles. Alors que la pollution de l'air et de l'eau a été étudiée et réglementée dès les années 60, les études sur la pollution des sols ont été quant à elles longtemps négligées.

Parmi les différents types de pollutions (organique et/ ou minérale), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est tout à fait singulier. Il est lié à la spécificité de la contamination, souvent multiéléments, et aux caractéristiques chimiques du système (sol/pollution). La présence des métaux lourds dans le milieu est particulièrement problématique en raison de leur non-biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité. Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (par exemple le zinc et le cuivre) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes teneurs alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium). Les métaux lourds peuvent être impliqués dans de nombreuses pathologies (atteintes du système nerveux central, du foie, des reins, mais aussi cancers et malformations embryonnaires). Ainsi, pour reprendre les termes d'un récent rapport de l'Office Parlementaire des Choix Scientifiques et Technologiques, il est dit : « si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire ». Il est donc aujourd'hui indispensable non seulement de mieux connaître les effets de ces polluants sur les organismes vivants, mais aussi de mettre en œuvre des solutions durables, visant à limiter leurs risques.

Introduction général

L'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, plusieurs méthodes en particulier chimiques, électrochimiques et physico-chimiques telle que l'adsorption sont continuellement développées et améliorées. La méthode d'élimination des polluants par adsorption présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais l'inconvénient d'être chère à cause des adsorbants utilisés. C'est pour cette raison qu'un grand nombre de travaux récents sont consacrés à la recherche d'adsorbants naturels, peu onéreux et efficaces en ce qui concerne l'élimination de polluants minéraux.

Cette étude comporte deux parties dont la première est consacré à l'état de l'art métaux lourds en général et au nickel en particulier. L'origine, la toxicité et la spéciation des ces métaux et la description détaillée du phénomène d'adsorption, l'une des méthodes la plus utilisée pour l'élimination des polluants en solutions aqueuses. L'adsorption est abordée en rappelant succinctement les différents concepts de physisorption et de chimisorption. Les facteurs ayant une certaine influence sont passés en revue et les modèles d'adsorption classique utilisés sont décrits. Pour finir les aspects cinétiques du phénomène d'adsorption sont introduits ainsi qu'une synthèse de travaux rapportés à l'adsorption de métaux lourds sur la calcite.

Dans la seconde partie, nous avons décrit la caractérisation de la biomasse utilisée dans cette étude et présentée les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. L'influence de plusieurs paramètres sur l'adsorption du nickel en solutions aqueuses, la cinétique ainsi que les isothermes d'adsorption ont été abordée par le nickel.

Pour finir une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'une certaine perspective ont été présenté dans la conclusion

Chapitre I : La pollution des eaux par les métaux lourds

I.1 Introduction

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certain milieu, surtout le milieu aquatique. La pollution des eaux par les métaux lourds (plomb, mercure, nickel, cuivre, zinc et le cadmium) est due principalement à des émissions provenant des activités humaines, Essentiellement, elle a pour origine les fonderies de la métallurgie et les incinérateurs d'ordures, ainsi que les installations minières abandonnées. Avec les pluies et le lessivage, ils se retrouvent dans les océans et les mappes phréatiques. La facilité avec laquelle les polluants sont emportés par l'eau de lessivage dépend fortement de conditions spécifiques (surface spécifique, forme, taille des grains...).

I.2 Définition de la pollution de l'eau

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, mais aussi bactériologiques, thermique. Les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles.

Elle peut aussi concerner des interfaces, dont les estuaires, les zones humides et en particulier leurs sédiments qui peuvent absorber puis relâcher certains polluants. Les sédiments peuvent être fortement pollués et conserver les traces de pollutions anciennes.

La lutte contre cette pollution est d'autant plus difficile que ce qui est au fond de l'eau, ou dilué dans l'eau est souvent invisible, et que certains toxiques infiltrés dans le sol ne produisent souvent leur effet qu'après un long délai et que de nombreux polluants agissent en synergies complexes.

En Algérie, La pollution de l'eau est une réalité, Les rejets d'eau non contrôlés des industries, le rejet direct des eaux usées en mer, l'état vétuste de la plupart des réseaux de distribution d'eau potable et leur juxtaposition avec les réseaux d'assainissement, contamination des eaux par des rejets accidentels, sont à l'origine de la pollution qui atteint par moments un stade critique avec l'occurrence de graves épidémies.

On distingue :

- Pollution par les nitrates
- Pollution par les phosphates
- pollution par les résidus médicamenteux
- pollution par les métaux lourds
- pollution par les PCB

I.3 Définition d'un métal lourd

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux, de masse volumique supérieure à 5 g/ml ou bien de masse atomique élevée supérieure à 100.

Ainsi normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0,1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants ([1];[2]).

Ces faibles concentrations en métaux lourds constituent le fond géochimique d'un certain environnement. Pour évaluer l'impact d'un métal lourd dans l'environnement, la seule présence n'est pas suffisante. Cet impact est potentiel si le métal donné se trouve à des niveaux des concentrations anormalement élevées par rapport au fond géochimique ([1])

I.4 Les effets des métaux lourds sur le milieu vivant

Les métaux ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes ; ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes ([1]). Toutefois, si ces éléments essentiels en fortes concentrations, ils peuvent devenir toxiques pour les organismes ; c'est pourquoi ils existent des guides pour la qualité des eaux et des sédiments. Ces guides de qualité sont déterminés en fonction d'un organisme ponctuel par exemple : l'homme pour le guide de qualité

de l'eau ([3]). Quand le guide de qualité cherche à avoir un caractère général, les organismes choisis sont les plus simples possibles, en bout de chaîne trophique, comme c'est le cas des guides de qualité des sédiments ([4]).

Ces guides fixent également des limites sur la présence des autres métaux lourds qui ne sont pas considérés comme essentiels. La présence de ces métaux n'est pas rare dans le milieu vivant ([5]). Ces éléments qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme «non essentiels» et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques ([1 ;3 ;4 ;5]). Ces éléments non essentiels sont : As, Cd, Pb, Ni, Hg.

I.5 Toxicité des métaux

La plupart du temps ces métaux sont ingérés sous forme ionique. Pour autant, il existe aussi des risques sous forme cutanée ou par inhalation.

Le Nickel : Il est toxique par contact cutané (il provoque des dermatites), par ingestion et inhalation. Il est considéré comme cancérigène. Il donne lieu à une concentration modérée dans les chaînes alimentaires.

Le Plomb : Il est fortement toxique, par ingestion et inhalation, avec des effets sur le système cardiovasculaire, les systèmes nerveux et le rein. Les infections au plomb sont nombreuses, avec en particulier le saturnisme.

Le Zinc : Il est relativement soluble, notamment dans les sols légers et acides. C'est un oligo-élément pour les plantes, les animaux et les hommes, il est peu toxique dans l'environnement.

Le Cadmium : Il est toxique par inhalation et ingestion, et il est considéré comme cancérigène. S'il est présent dans l'organisme (rein), son élimination est très lente.

Le Chrome : C'est un oligo-élément à faible dose. Il est fortement toxique par contact cutané, ingestion et inhalation, et considéré comme cancérigène..

Le Cuivre : Il est relativement peu toxique, et est considéré comme un oligo-élément à faible dose.

Le Mercure : Sa faible température de fusion le rend volatil à température ordinaire. Il est considéré comme l'un des éléments les plus dangereux pour les êtres vivants. Il y a possibilité de concentration dans les chaînes alimentaires, notamment dans l'eau.

I.6 Sources des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes.

✓ Parmi les importantes sources naturelles, citons : L'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts... La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma.

- ✓ Les sources anthropogènes sont les suivantes :
- Effluents d'extractions minières ;
 - Effluents industriels ;
 - Effluents domestiques ;
 - Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides ;
 - Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles ;
 - Activités pétrochimiques.

Le tableau (I.1) ci-dessous regroupe les sources d'émission des métaux dans l'environnement.

Tableau I.1 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [6].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.7 Forme des métaux lourds dans les eaux :

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester de la manière suivante :

- Colloïdal
- Soluble
- En suspension

Le tableau (I.2) indique les différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux lourds dans les eaux [7].

Tableau I. 2 Formes de quelques métaux lourds dans les eaux [7]

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux	
Cadmium	Cd	Cd en suspension	
		Cd dissous	
Chrome	Cr	Cr en suspension (Cr (OH) ₃)	
		Cr dissous	Cr ⁺⁶
			Cr ⁺³
	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 mais possibilité de Cu ⁺¹
			dissous 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]	
		Ni dissous	Ni ionique Ni ⁺²

I.8 Normes de rejet des métaux lourds dans l'eau [6, 7]

Pour chaque pays, des normes de rejet des eaux résiduaires ont été établies en donnant la concentration maximale que pourraient contenir ces eaux pour chaque métal jugé nocif à l'environnement. Le tableau I.3 présente les teneurs limites en métaux lourds dans les ordures ménagères (déchet sec), les boues d'épuration, les eaux industrielles et dans les égouts publics.

Tableau I.3 Teneurs limites en métaux lourds [8, 9].

MÉTAL	TENEUR MOYENNE DANS LES EAUX INDUSTRIELLES (mg/L)	TENEUR MOYENNE DANS LES ORDURES MENAGERES (g/T)	TENEUR MOYENNE DANS LES SOLS SECS (mg/Kg)	TENEUR MOYENNE DANS LES BOUES D'EPURATION (g/T) MES	TENEUR MOYENNE DANS LES EGOUTS PUBLICS (mg/Kg)
Cadmium	0.2	1.6	3	10	0.1
Chrome	0.01	-	200	100	2
Mercure	0.01	1.0	1.5	10	-
Nickel	5.0	48	75	200	2.0
Plomb	1.0	800	300	80	2.0
Zinc	5.0	-	300	300	2.0

(g/T) MES : gramme par tonne de matière en suspension.

I.9 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau suivant qui représente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Tableau I.4 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en ($\mu\text{g/L}$) [10, 11].

métal	Teneur limite des métaux lourd dans l'eau potable ($\mu\text{g/L}$).
Cadmium	5
Chrome	50
Nickel	50
Mercure	1.0
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	200
Cuivre	100
Aluminium	200
Fer	200
Arsenic	50

Chapitre II

Pollution par le nickel et ses effets sur l'Environnement et la santé humaine

Chapitre II : Pollution par le nickel et ses effets sur l'Environnement et la santé humaine.

II.1 Introduction

L'utilisation du nickel est très ancienne, et l'on peut le remonter jusqu'à 3500 av. J.-C. Des bronzes trouvés en Syrie possèdent une teneur en nickel jusqu'à 2 %. De plus d'anciens manuscrits chinois suggèrent que « le cuivre blanc » était utilisé en Chine entre le XVIII^e siècle av. J.-C. et le XV^e siècle av. J.-C.. Toutefois compte tenu du fait que le minerai de nickel était souvent confondu avec celui d'argent, sa connaissance et ses usages ne seront développés que bien plus tard. La nickéline, minerai de nickel, était très appréciée pour sa capacité à colorer le verre en vert. En 1751, le baron Axel Frederik Cronstedt essaya d'extraire du cuivre de ce Kupfernickel, « cuivre du diable », et obtint à la place un métal blanc qu'il appela nickel .

II.2 Les propriétés physico-chimiques du nickel

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe du fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite , à l'arsenic dans la nickéline.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est ferromagnétique, et est fréquemment accompagné de cobalt. Il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme.

Le nickel possède 31 isotopes de nombre de masse variant entre 48 et 78, ainsi que sept isomères nucléaires. Il existe dans la nature sous la forme de cinq isotopes stables : ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni , ^{58}Ni étant le plus abondant (abondance naturelle de 68,077 %)¹²). On lui attribue une masse atomique standard de 58,6934(2) u. 26 radio-isotopes ont été caractérisés, le plus stable étant ^{59}Ni avec une demi-vie de 76 000 années, suivi de ^{63}Ni (100,1 années) et de ^{56}Ni (6,077 jours). Tous les autres radio-isotopes ont une demi-vie inférieure à 60 heures, et la plupart inférieure à 30 secondes.

II.3 toxicité

Le Centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles.

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.).

Malgré ce fait incontestable de sa toxicité, le nickel est resté partie intégrante de la construction des pièces en Euros. Exemple : dans la couronne de la pièce de 2€ ou dans le centre de la pièce de 1€ il y a du nickel, mais se rajoute le cupronickel (alliage de cuivre et nickel) et aussi un alliage avec de plus fortes proportions de cuivre pour les pièces de 1, 2 et 5 centimes d'Euros, ainsi que du cuproaluminium (alliage de cuivre et aluminium).

II.4 Impact sur la santé

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux.

Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Le chocolat et les graisses sont connus pour en contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plantes assimilent le nickel.

L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminés par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel. En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'adsorption est trop importante il peut présenter un risque pour la santé.

L'adsorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir les conséquences suivantes:

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- Embolies pulmonaires
- Echec respiratoire
- Echec de naissance
- Asthme et bronchite chronique
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux)
- Problèmes cardiaques [12]

II.5 Impact sur l'environnement

Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le nickel de l'air. Le nickel peut aussi finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées.

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines.

Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humains. On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel.

Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries [12].

Chapitre III

Différents procédés de traitement des eaux polluées

Chapitre III Différents procédés de traitement des eaux polluées

III.1 introduction

La récupération et la recirculation des métaux est importante pour le contrôle de la pollution de l'environnement, la protection des ressources de l'eau et pour la protection de la santé de la population.

En Roumanie il y a des problèmes graves de l'environnement à la suite de la politique industrielle basée sur une haute productivité dans la période antérieure, communiste, qui n'a pas tenu compte de l'impact sur celui-ci et sur la santé des hommes. Les plus graves problèmes sont liés à la qualité de l'eau, à la gestion des déchets et la pollution de l'air et du sol.

En présent, l'alignement aux standards européens de protection de l'environnement est une priorité nationale. La surveillance de la qualité de l'eau impose des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre parce que l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en économie a déterminé l'augmentation du volume de l'eau usée restituée aux ressources naturelles, en provoquant la détérioration de la qualité et à la fois la balance quantitative.

Ainsi, l'éloignement des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocives, pour l'environnement, à cause de la toxicité et de la non biodégradabilité [13].

Les limites de chargement des eaux d'évacuation dans les effluents avec des métaux lourds sont très sévères (Tableau **III.1**):

Tableau III.1 Valeurs limite de chargement avec des métaux lourds des eaux usées évacuées dans des récepteurs naturels.

Indicateur de qualité	Limite maximum admise (mg/l)
$\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$	1,0
Cr^{6+}	0,1
Cu^{2+}	0,1
Zn^{2+}	0,5
Cd^{2+}	0,1
Ni^{2+}	0,1
Pb^{2+}	0,2
Ag^{+}	0,1

III.2 Les méthodes chimiques

III.2.1 neutralisation :

La neutralisation est un traitement qui consiste à modifier le pH d'une eau résiduaire pour l'amener à une valeur d'environ 7.5 à 8.5 avant de la rejeter dans l'émissaire[14]. Il s'agit d'une opération dans laquelle on ajoute à une eau à caractère basique ou acide une quantité suffisante soit d'acide soit de base, de manière à réaliser un échange protonique complet entre les deux constituants acide et basique [15].

La neutralisation des métaux lourds provoque toujours la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes s'ils ne sont pas présents à l'état d'ions complexes.

La neutralisation de l'eau résiduaire a deux buts :

D'une part elle doit amener les eaux résiduaires à un pH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques.

D'autre part, la neutralisation doit convertir les métaux lourds toxiques dissous en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires par une simple décantation

Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas pouvoir éliminer des ions métalliques à des concentrations faibles [14].

III.2.2 La précipitation chimique [16]

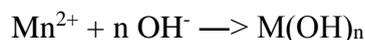
Cette méthode consiste à précipiter des métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface, les rejets d'hydrométallurgie et les eaux de lavage de gaz de combustion et d'ordures ménagères. Il existe cependant d'autres méthodes d'extraction des métaux lourds dans l'eau, telles que l'échange d'ions et l'adsorption. Le fer est un métal lourd fréquemment rencontré.

La précipitation à la chaux est la méthode la plus couramment employée car elle donne généralement de bons résultats, pour l'élimination des composés métalliques et de plus elle est relativement peu onéreuse.

III.2.2.1 Précipitation sous forme d'hydroxydes

Comme les hydroxydes de métaux lourds sont généralement insolubles, on utilise souvent la précipitation par ajout de chaux.

On a la réaction :



Le produit de solubilité de la réaction vaut :

$$K = [\text{Mn}^{2+}] * [\text{OH}^-]^n$$

La solubilité du métal, c'est-à-dire la concentration en métal présent sous toutes ses formes dans la solution, dépend donc fortement du pH.

On remarque donc que les pH de précipitation maximale de tous les métaux ne coïncident pas. Il faut donc rechercher une zone optimale de pH réactionnel, qui peut évoluer de 7 à 10,5 suivant les valeurs minimales recherchées pour l'élimination des métaux les plus nuisibles.

Si l'on utilise une coprécipitation de carbonates sous forme d'hydroxy carbonates moins solubles, le seuil d'élimination peut être amélioré, ce qui est le cas du plomb.

III.2.2.2 Précipitation sous forme de composés soufrés

Les valeurs résiduelles des métaux ionisés peuvent évoluer de 0,1 à 2 mg/l suivant les métaux, et ceci quels que soient les hydroxydes qui peuvent rester en dispersion colloïdale suivant la qualité de la floculation et de la décantation. Cependant, dans certains pays, les niveaux résiduels recherchés pour des métaux tels que le cadmium, l'argent ou le mercure, deviennent beaucoup plus sévères et descendent à des teneurs de moins de 100g/l.

La précipitation peut alors être effectuée sous forme de composés soufrés extrêmement peu solubles qui permettent ainsi de précipiter des métaux faiblement complexés et dans une zone étroite de pH. On utilise du sulfure de sodium (Na_2S) donnant des sulfures colloïdaux qui exigent la coprésence d'hydroxyde de fer pour être floculés, et également des dérivés de mercaptans organiques permettant une floculation moins difficile.

III.2.2.3 Facteurs influant sur le processus de précipitation

- **Le choix du réactif**
- **La température.** Le produit de solubilité dépend en effet de la température qui influe aussi sur la cinétique de la réaction (loi de Le Chatelier).
- **Le degré de valence du métal dans l'eau.** En effet, suivant leur nombre d'oxydation, les métaux sont plus ou moins solubles dans l'eau. Ainsi, le fer ferreux (Fe II) est beaucoup plus soluble que le fer ferrique (Fe III). C'est la raison pour laquelle, dans le procédé d'élimination du fer présent dans l'eau, on ajoute du chlore ou du permanganate de potassium, afin d'oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} . Un autre exemple est celui du chrome qui, sous sa forme hexavalente (CrO_4^{2-}), est beaucoup plus soluble que sous sa forme trivalente (Cr^{3+}). Pour extraire le chrome dans un procédé de précipitation, on préfère donc d'abord réduire le chromate (Cr VI) en Cr III en utilisant le SO_2 à bas pH.
- **Le potentiel Zeta du précipité colloïdal initial du métal lourd.** En effet, dans de nombreuses installations d'élimination des métaux lourds, un des problèmes importants pour

arriver aux limites désirées de l'effluent est l'état colloïdal des produits précipités qui n'ont pas été convenablement neutralisés, coagulés et floculés.

- La **formation possible d'ions complexes**. Ce processus est courant lorsqu'on a affaire à des eaux résiduaires chargées en métaux lourds et qui contiennent également de l'ammoniaque, des fluorures et des cyanures.

III.3 Les méthodes électrochimiques

III.3.1 Cémentation :

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (par exemple : oxydation du fer métallique (Fe) en Fe^{2+}) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (exemple : réduction du Cu^{2+} en Cu^+). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction d'oxydation réduction [17].

Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70 % à plus de 99 % selon les systèmes de traitement des effluents considérés [18].

III.3.2 Electrolyse :

Ces méthodes sont mises en œuvres dans certains procédés industriels. L'électrolyse est l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique, Les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode [19].

La récupération du cuivre par électrolyse est notamment appliquée au traitement des bains de décapage. L'électrolyse peut être aussi appliqué à la récupération du nickel, néanmoins l'efficacité du traitement est faible permettant dans le meilleur des cas, la récupération de seulement 65 à 70% du nickel présent dans les effluents traités [20].

III.3.3 Les méthodes membranaires :

Les procédés membranaires sont des traitements poussés de purification de l'eau. Leurs emplois nécessitent un prétraitement préalable afin d'éviter un colmatage trop rapide de la membrane et d'optimiser l'élimination des composés indésirables.

III.3.4 Osmose inverse :

L'osmose inverse est un système comportant une membrane semi-perméable séparant une solution aqueuse saline moins concentrée. La membrane semi-perméable a la propriété de laisser passer l'eau pure (solvant) et non les corps en solution (ions).

L'osmose inverse consiste à appliquer à la saline une pression supérieure à la pression osmotique, il y a transfert du solvant vers le compartiment contenant le solvant pur, ceci conduit à un enrichissement en sel de la solution [21].

L'une des applications de l'osmose inverse est la récupération du nickel, le chrome, le cuivre et le zinc dans l'industrie métallurgique.

III.3.5 Electrodialyse :

C'est une opération qui se réalise dans un électrodialyseur. L'existence d'un champ électrique permet de renforcer le transfert des ions.

Une membrane perméable aux anions est placée entre deux électrodes. Après l'application du champ électrique, les anions se déplacent vers l'anode tandis que les cations sont bloqués par la membrane, pour conserver l'électroneutralité du système. L'électrodialyse doit avoir lieu simultanément aux électrodes.

- Au niveau de l'anode : l'oxydation qui génère des ions H^+ compense l'arrivée des anions à travers la membrane
- Au niveau de la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions OH^- compense le départ des anions [22].

III.4 Les méthodes physico-chimiques

III.4.1 Traitement par échange d'ions :

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, minérales ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique, qui comportent des fonctions acides ou basiques susceptible d'échanger leurs ions mobiles avec les ions de même signe contenus dans la solution avec lesquelles ils sont mis en contact.

Cette permutation, ne modifie ni l'aspect, ni la structure, ni le caractère insoluble de l'échangeur d'ions, par contre elle permet de modifier la composition ionique de la solution à traiter [23].

La capacité de rendement de l'installation d'échangeurs d'ions dépend essentiellement de la qualité des eaux résiduaires [15].

Ce procédé convient pour le traitement des eaux résiduaires d'ateliers de galvanoplastie et des usines d'affinages d'or et d'argent ainsi que pour les eaux de mines contenant du nickel et du plomb [21].

Toutefois ce procédé présente certains inconvénients qui sont dus à la sensibilité des résines à la présence du fer, de l'Aluminium, de la matière colloïdale et de la matière en suspensions.

III.4.2 La sorption

- **L'adsorption :**

L'adsorption définit la capacité de certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules d'une manière plus ou moins réversible.

Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles et zéolites...) ou organiques. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif [23].

- **La biosorption :**

La biosorption signifie la rétention des polluants par une biomasse vivante ou non vivante avec un mécanisme passif (indépendant du métabolisme). Le terme biosorption est utilisé pour indiquer les variétés de mécanismes intervenant dans le procédé d'élimination des polluants (adsorption physique et chimique, interaction électrostatique, échange ionique, complexations, chélation, et micro précipitation.) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires).

III.5 Les méthodes biologiques

Les méthodes biologiques servant à l'élimination des métaux lourds sont principalement des méthodes de phytoremédiation utilisant des plantes spécifiques

III.5.1 La rhizofiltration :

Ce traitement est un processus de traitement de métaux lourds par les racines des végétaux, au cours du transit d'un affluent pollué au travers de la masse racinaire (bassin, lagune, canal...). Les mécanismes mis en jeu sont nombreux, il s'agit surtout d'adsorption et précipitation de sels de métaux [25].

III.5.2 La phytoextraction :

C'est un processus d'extraction et d'accumulation des contaminants dans les tissus des racines et les parties aériennes des végétaux; la technique est utilisée pour les métaux lourds qui sont littéralement pompés par les plantes et transférés ainsi du sol (à condition qu'ils soient accumulables en quantité suffisantes par les plantes sans devenir toxiques) [25]

Chapitre IV
Généralités sur
L'adsorption

Chapitre IV Généralités sur l'adsorption

Plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent au cours des transferts des « éléments traces » de la phase liquide vers la phase solide ou inversement. C'est le cas de l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique et la précipitation.

Ces processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément, avec une plus ou moins grande importance sur l'interaction totale entre les cations métalliques et la phase solide.

IV.1 Modèle d'immobilisation des cations par une surface

Deux types de modèles mécanistiques complémentaires permettent de décrire la fixation d'ions sur une surface chargée : le modèle de complexation de surface et le modèle de la double couche électrique [26, 27].

IV.1.1 Modèle de complexe de surface

D'après Alloway [26] les cations métalliques et les groupements fonctionnels de la surface du solide peuvent interagir selon trois modes pour former :

- Un complexe de surface de sphère interne : l'ion ou la molécule adsorbé est en contact direct avec les groupes fonctionnels de surface
- Un complexe de surface de sphère externe : une ou plusieurs molécules d'eau s'interposent entre l'ion et les groupes fonctionnels
- Une nuée d'ions diffus : l'ion hydraté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel de la surface chargée, mais neutralise une charge de signe opposé appartenant à la surface adsorbante.

Les complexes de sphère externe et la nuée d'ions diffus sont généralement liés par des forces électrostatiques. Ils sont moins stables que les complexes de sphère interne qui font intervenir des liaisons de type chimique [28- 32].

IV.1.2 Origine de la charge électrique de surface

La charge électrique totale d'un minéral peut se décomposer en deux termes

- La charge intrinsèque.
- La charge de surface variable.

Dans le premier cas la charge est conditionnée par la structure et plus particulièrement par les substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Cette charge est fixée et indépendante de la composition de la solution [32]. Dans le deuxième cas, la charge créée par la protonation ou la déprotonation des sites fonctionnels est différenciée de celle causée par les réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution. Les ions adsorbés peuvent être des ions indéterminants le potentiel, c'est-à-dire des ions constitutifs de la structure du solide, ou des ions spécifiques. Ces derniers possèdent une affinité pour la surface non chargée ou de signe opposé. Ces ions ont donc la capacité de déplacer le point de charge zéro (PZC). Cette interaction dépend de la nature de l'ion adsorbé.

IV.2 Adsorption

De manière générale, l'adsorption se définit comme « un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës, selon un arrangement en deux dimensions [33].

Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés : l'adsorption et la précipitation hétérogène.

L'adsorption est un phénomène de surface basé sur des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, d'oxydoréduction, de complexation, ou à leur combinaison. Les réactions acido-basiques sont des transferts de protons, et les oxydoréductions des transferts d'électrons. La complexation désigne le transfert de particules autres que le proton ou l'électron.

Selon les liaisons chimiques mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués deux types l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique.

IV.2.1 Adsorption non spécifique

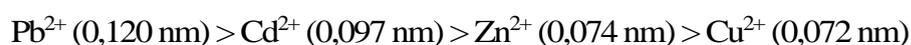
L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption ou abusivement « échange ionique » [34, 35], peut être dissociée en deux phénomènes, la complexation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique.

1. Complexation surfacique de sphère externe

Cette complexation, également nommée adsorption physique spécifique, a lieu dans la couche externe de Helmholtz (PEH). Les sites de surface du solide et les cations métalliques sont séparés par la sphère d'hydratation qui accompagne ces derniers. Les interactions de type Van Der Waals (énergie de l'ordre de 1 à 50 kJ.mol⁻¹) prédominent.

La surface est sélective vis-à-vis des cations qu'elle fixe par physisorption. L'affinité du cation pour les sites de surface est fonction de plusieurs facteurs : la charge, le rayon hydraté, la spéciation du cation et surtout la nature des sites de surface du solide.

D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé [28]. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. L'ordre de sélectivité des cations est le suivant:



2. Adsorption physique non spécifique

L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre-ions) situés dans la couche diffuse. Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des ions indifférents qui n'ont qu'une interaction électrostatique avec la surface et ils n'ont aucune influence sur la charge et le point de charge nulle du solide. Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide [36]. Dans la couche diffuse, la

distribution des contre-ions et des Co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique.

Dans les deux cas, les liaisons mises en jeu sont de type électrostatique. Ces liaisons sont relativement faibles. De ce fait, les éléments sont facilement démobolisables lors de changements physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique. Ce mécanisme dépend du pH, qui :

- Régule la valeur et la densité des charges de surface ;
- Détermine l'activité des protons, qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface, peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface ;
- Conditionne la spéciation des métaux en solution.

La résultante est que l'adsorption est maximale aux alentours des pH neutres et décroît fortement dans les zones extrêmes de pH ($\text{pH} < 2$ ou $\text{pH} > 10$) [36].

IV.2.2 Adsorption spécifique

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne, c'est-à-dire que le soluté et les sites de surface sont en contact direct (sans molécule d'eau interposée). Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne de Helmotz (PIH) (**Figure IV.1**). Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifiques) ; on parle alors de chimisorption. Ce type de réaction est donc largement conditionné par la structure électrochimique du cation métallique et celle des groupes fonctionnels de surface.

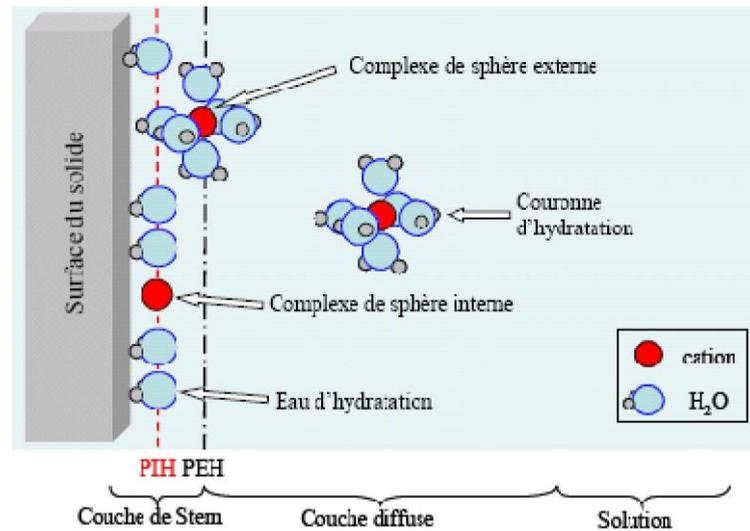
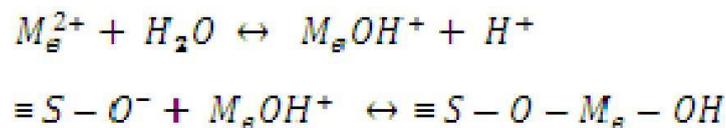


Figure IV.1 Modèle de triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmholtz

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables, ce qui rend les cations difficilement échangeables.

L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est liée à l'hydrolyse des ions métalliques. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement [35]. La réaction d'adsorption, entraînant la formation de complexes de sphère interne, peut être décrite selon le processus suivant :



La valeur de la constante de première hydrolyse des cations pK1 détermine donc l'efficacité de l'adsorption des métaux.

La proportion d'adsorption en sphère interne est d'autant plus grande que la valeur de pK1 est faible. Ainsi, le plomb se fixe plus favorablement en sphère interne que le cadmium. Pour un même pK1, le cation le plus fortement adsorbé est celui dont le diamètre ionique est plus grand [33].

En effet la complexation en sphère interne suppose la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface [37].

De plus, après avoir été adsorbés spécifiquement à la surface du matériau, les métaux lourds peuvent diffuser et s'incorporer dans la structure du solide. Ces réactions présentent généralement des cinétiques lentes en fonction de la constante de diffusion dans le solide mais également du pH [36].

IV.2.3 Echange ionique

L'échange ionique constitue un cas particulier de l'adsorption. Une réaction d'échange ionique, selon la définition Sposito [38] est le remplacement d'un ion adsorbé par un ion de la solution. Elle peut être schématisée par l'équilibre suivant :



Avec $(M^{2+})_r$ et $(M_e^{2+})_r$ les ions retenus à la surface et $(M^{2+})_s$ et $(M_e^{2+})_s$ les ions en solution.

L'échange ionique est un phénomène de surface qui est par nature stoechiométrique [39], isoionique ou hétéroionique [39], et pouvant impliquer des réactions de physisorption mais également de chimisorption [38].

Le terme « échange ionique » est très souvent utilisé pour définir un mécanisme de substitution [40 - 43]. Si l'on s'en tient aux définitions, cette association est incorrecte. En effet, même si les deux mécanismes peuvent être décrits par le même équilibre, les réactions ne sont pas localisées au même endroit. Un échange ionique implique un échange entre un ion en solution et un ion de surface, alors qu'une substitution décrit un échange entre un ion de surface et un atome situé sur son site cristallographique dans le solide.

Parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides, la précipitation est considérée comme le phénomène le plus important, après l'adsorption, elle conduit à la formation d'une phase tridimensionnelle.

IV.3 Principaux facteurs qui influent sur l'adsorption

Différents facteurs affectant l'adsorption du soluté sur la surface solide sont brièvement présentés et discutés :

- La surface spécifique est une caractéristique importante et peut être directement proportionnelle à la capacité d'élimination des ions métalliques ;
- La porosité ou le diamètre des pores. Celle-ci contrôle l'accessibilité de l'ion;
- Le rayon de l'ion métallique seul ou solvaté est un facteur important en termes de diffusion et de site d'adsorption ;
- Dans une solution multi-composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée ;
- Le pH intervient à la fois sur la spéciation des ions en solution mais également sur les charges globales de surface des solides ;
- Une variation de la température influe sur la cinétique de transfert et sur les coefficients de diffusion;

IV.4 Les isotherme d'adsorption en phase liquide

Il est parfois difficile d'identifier clairement les réactions de fixation mises en jeu lorsqu'un métal est en contact avec un milieu poreux bien que des observations spectroscopiques puissent apporter des informations sur la nature des liaisons formées. Le problème se complique encore si le milieu poreux est complexe et mal défini. Ces incertitudes sur les réactions impliquées peuvent être contournées par l'emploi d'isothermes d'adsorption. Cette approche a été très largement utilisée pour décrire les équilibres d'adsorption qui présentent en générale trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier sur le produit (**Figure IV.2**):

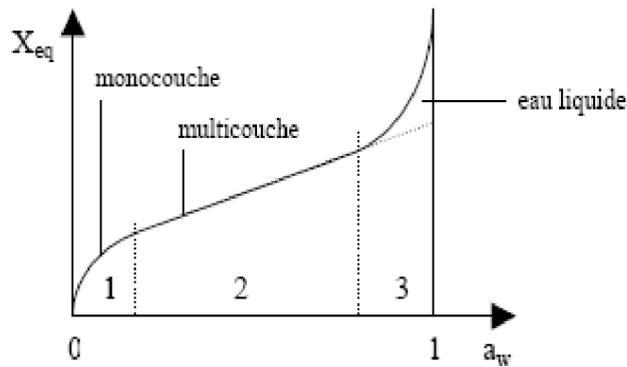


Figure IV.2 : Différentes zones des isothermes de sorption.

La zone I correspond à la formation d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van Der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores de l'adsorbant. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

La zone II correspond à l'adsorption de molécules d'adsorbat sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

La zone III est attribuée à la présence de l'adsorbat à l'état liquide dans les pores du matériau.

Les différentes formes d'isothermes que l'on rencontre sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de la courbe permet de définir le type de porosité présent au niveau de l'échantillon analysé.

II.4.1 Classification

Parmi les classifications proposées dans la littérature, on distingue celle de Brunauer et coll. et celle de Gilles et al. [44]. Cette dernière (**Figure IV.3**) qui présente quatre classes principales (S, L, H et C) est la plus utilisée dans l'adsorption en phase aqueuse.

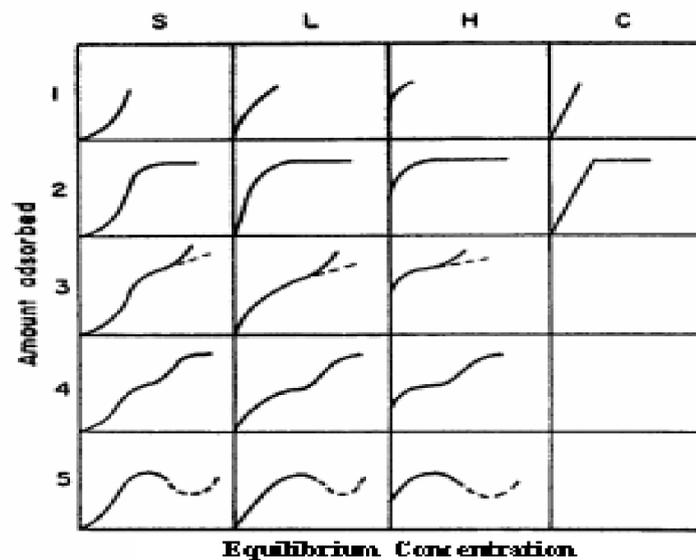


Figure IV.3 : Classification de Gilles et al. [44]

Le type S

Les isothermes de type S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement.

Le type L

Cette forme courante, présente un palier indiquant que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Elle est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.

L'isotherme L est de loin la plus répandue dans la littérature de la chimie des sols [44, 45] et l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuses. Elle est caractérisée par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations, ce qui indique que l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [43, 44].

Le type H

Ce type de courbes s'observe lorsque les solutés présentent une grande affinité pour les adsorbants. A très faibles concentrations ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des quantités adsorbées à l'équilibre mais à une valeur positive. Ces isothermes sont souvent rencontrées lorsque le soluté est chimisorbé.

Le type C

Ce type d'isothermes indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption. Elles sont caractéristiques de l'adsorption de solutés ayant une grande affinité pour le solide.

IV.5 Modèle d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich, etc... Ces modèles, notamment celui de Freundlich, s'ils prennent en compte implicitement l'hétérogénéité énergétique de la surface, ne permettent pas de l'étudier ni de connaître la nature des sites de fixation des différentes molécules.

IV.5.1 Modèle de Langmuir

Développée à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption d'un gaz sur un solide, l'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes diphasiques gaz-solide et liquide-solide.

Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible (désorption).

Par la suite d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ou une molécule
- L'adsorption est limitée à une seule couche
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent
- Tous les sites sont identiques.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Ou :

q_e = quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_m = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g)

C_e = Concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L)

x = quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)

m = masse de l'adsorbant (g).

La représentation de q_e en fonction de C_e conduit à la **figure IV.4** suivante :

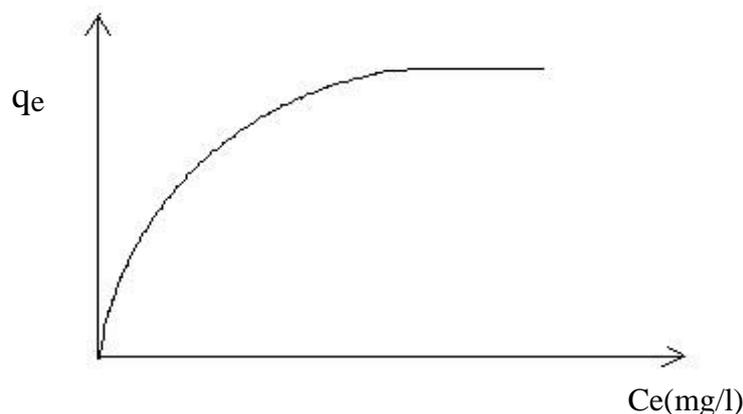


Figure IV.4 Représentation de l'isotherme de Langmuir

Lorsque le terme $K_L C_e$ tend vers 0, l'équation de Langmuir devient:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e$$

Lorsque $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L [45].

IV.5.2 Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale). Elle se présente sous la forme :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

K_F : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité

d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

L'équation du modèle de Freundlich est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

La représentation graphique de $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$ permet d'accéder aux constantes k_F et n .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [46] :

- $1/n = 1$ l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

R.E Treybal [47] rapporte que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

Chapitre V
la biosorption des
métaux lourds

Chapitre V : La biosorption des métaux lourds

V.1 Introduction

Les métaux lourds sont des polluants dangereux, qui peuvent être accumulés par les organismes vivants. Parmi les méthodes utilisées pour l'élimination de ces métaux, la biosorption semble la plus avantageuse [48].

Les métaux lourds sont extrêmement préoccupants pour l'environnement et peuvent être piégés efficacement par ces micro-organismes. Ces dernières années, plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin d'utiliser des adsorbants biologiques tels que les champignons, les algues et les bactéries pour traiter les eaux chargées en métaux lourds.

Dans ce contexte, nous citons quelques travaux de recherches : Lodeiro et al [49] ont utilisé une macroalgue *Cystoseira baccata* pour la biosorption des ions Cd (II) et Pb (II) d'une solution aqueuse, Runping Han et al [50] ont étudié la biosorption dynamique des ions Cu (II) et Pb (II) d'une solution aqueuse sur de la paille.

V.2 Définition de la biosorption

La biosorption est le terme général utilisé pour décrire la propriété que possèdent certaines biomasses à capter les ions métalliques, des composés organiques ou inorganiques et des radionucléides à leurs surfaces [52].

V.2.1 Domaines d'application de la biosorption [53, 54]

La biosorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours de ces dernières années et présente une option intéressante pour le traitement de divers types de polluants. L'utilisation de cette dernière semble intéressante dans les domaines d'application suivants:

- La détoxification et la décontamination des eaux ;
- La valorisation des ions métalliques (principalement les métaux précieux) ;
- La récupération des métaux lors du traitement des minerais ;
- L'épuration des eaux résiduaires ;

V. 3 Les biosorbants [55]

Il existe un grand choix de biosorbants pouvant être utilisés dans l'élimination des polluants. Ces matériaux sont classés selon l'origine ou le mode d'obtention.

Les algues, les bactéries et les champignons se sont avérées être des biosorbants puissants des divers polluants pouvant exister dans les effluents industriels.

V.3.1 Sources et provenances des biosorbants [54, 55]

La majorité des cellules vivantes ou mortes peuvent être utilisées comme des biosorbants, car elles offrent un arrangement et une structure commodes aux processus appropriés pouvant être adaptés aux phénomènes de biosorption. Ces matériaux ont généralement :

- Une structure macroscopique ;
- Des pores de très faible diamètre ;
- Une bioaccumulation des polluants ; Les divers biosorbants sont :
- Obtenus gratuitement à partir des déchets agricoles et industriels ;
- Disponibles dans la nature en quantité importante ;
- Cultivés car elles ont une croissance rapide ;
- Conçus à partir d'autres microorganismes ;

V.3.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants [54]

Les biosorbants offrent plusieurs avantages :

- Une bonne capacité de fixation des ions métalliques ;
- Une bonne sélectivité envers les ions ;
- Une disponibilité à des prix bas des biosorbants existant dans la nature ;
- Une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés ;
- Ne nécessitant pas beaucoup d'équipements ;
- Ne produisant pas de déchets notables ;

L'utilisation des biomasses mortes offre plus d'avantages par rapport aux vivantes

- Une meilleure capacité d'adsorption ;
- Une insensibilité à la toxicité des métaux lourds ;

V.4 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption [55]

Un nombre important de biosorbants est utilisé particulièrement pour décontaminer les eaux chargées en métaux lourds, on distingue :

V.4.1 Biosorption par des cellules vivantes

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

L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques et cela limite leurs capacités d'adsorption [55].

V.4.2 Biosorption par des cellules mortes

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

V.5 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds [55]

L'assimilation des métaux lourds par la surface des micro-organismes est dépendante de l'interaction entre le métal toxique et les différents groupements qui existent sur la paroi cellulaire comme les groupements carboxyliques, hydroxyles, sulfates, phosphates et amines.

Les interactions sont reliées par les processus d'échange ionique, complexation et adsorption physique .

V.6 Description des biomasses [55]

La biosorption se base sur la propriété que possèdent certaines biomasses à capter des ions métalliques ou des complexes ou des composés organiques sur les parois cellulaires .

V.6.1 Classification des biomasses

Un nombre important de biomasses est utilisé particulièrement pour décontaminer les eaux usées, on distingue :

V.6.1.1 Les bactéries

Les bactéries sont des procaryotes (absence de membrane nucléaire, l'ADN se trouve diffusé dans le cytoplasme). Ce sont les plus petits organismes connus, doués de métabolismes, et capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives.

V.6.1.2 Les algues

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

- Algue brune : phéophycée.
- Algue rouge : rhodophycée.
- Algue verte : chlorophycée.
- Algue bleue (microbiologie): cyanobactérie.

V.6.1.3 Les champignons

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

Partie expérimental

Chapitre VI

Description de la biomasse

« *Pleurotus mutilus* »

Chapitre VI : Description de la biomasse « *Pleurotus Mutilus* »

Le règne : fungi

Classe : basidiomycètes

Ordre : tricholomatales

Famille : *Pleurotus*

Espèce : *Pleurotus Mutilus*



Figure VI. 1 Aspect morphologique du *Pleurotus Mutilus*.

La *Pleurotus Mutilus* est une bactérie mycélienne gram positive appartenant à la famille des actinomycètes. C'est une bactérie filamenteuse. Son appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon. [56]

La *Pleurotus Mutilus* utilisée au cours de ces expériences a été récupérée au niveau de l'unité BIOTIC de Médéa relevant de l'entreprise SAIDAL. C'est un sous-produit de l'activité industrielle de cette entreprise issue de la production des antibiotiques. Pour une utilisation adéquate de cette biomasse dans la fixation des ions, elle a subi un traitement préalable pour

augmenter ses capacités adsorbantes. Le nom le plus commun de cette biomasse est *Omphalina mutila*.

Pour quoi choisir la *Pleurotus Mutilus* ?

Notre choix s'est porté sur cette biomasse pour les raisons suivantes :

- 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.

VI.1 Morphologie de *Pleurotus Mutilus*

Nous pouvons décrire la morphologie de cette espèce comme suit:

- Chapeau 0,5-3cm, plan-convexe parfois à aspect pétaloïde.
- Marge onduleuse plus ou moins incisée, lisse, blanc à crème et palissant en blanc d'aspect soyeux.
- Lames décurrentes, moyennement serrées, plus ou moins fourchues.
- Stipe central ou latéral, totalement et très finement ruineux, 0,5-1,5 x 0,2-0,4 cm.
- Chair très mince et fragile, blanche, insipide et inodore [57]

VI.2 Composition de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de biosorption. La paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou chitosane (voir la figure ci-dessous) ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques [58].

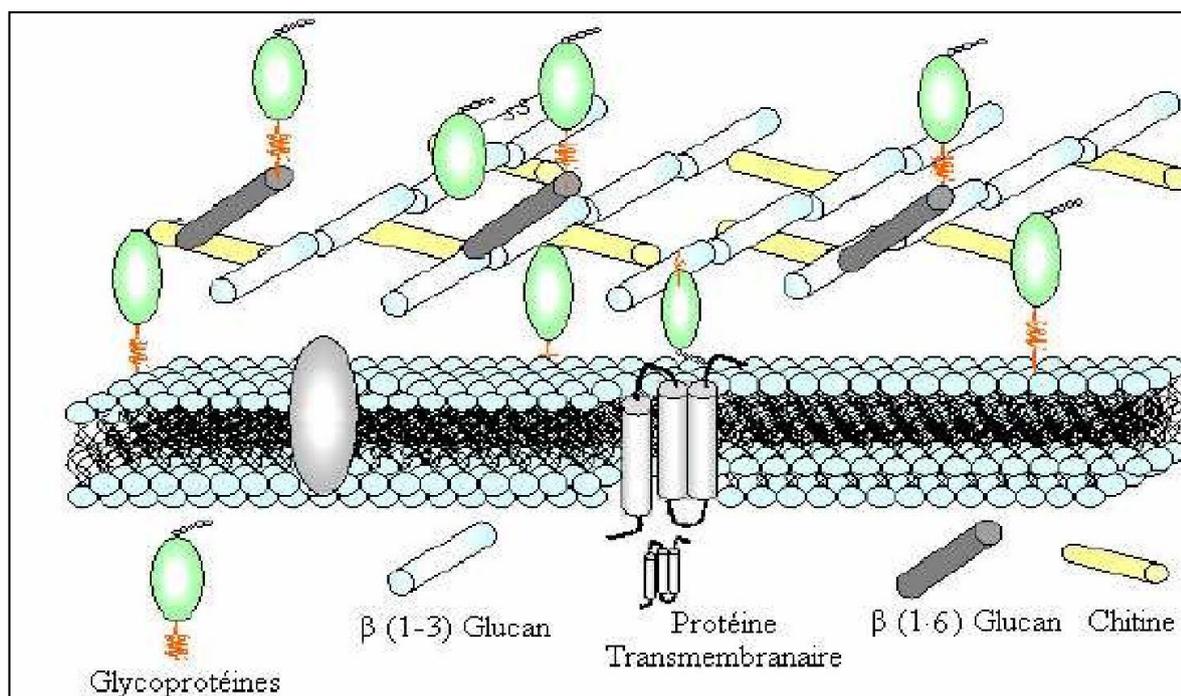


Figure VI.2 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique

VI.3 Structure de la chitine et le chitosane

La chitine est un polysaccharide, de structure linéaire. C'est un polymère de Nacétylglucosamine(N-acétyl-D-glucose-2-aminé) reliés entre eux par une liaison du type β -1,4(Voir la figure ci-dessous), on le retrouve chez certains animaux particulièrement les crustacées, les mollusques et les insectes. Il est le composé majeur des squelettes extérieurs, et dans certains champignons (cas du *Pleurotus Mutilus*). La chitine possède une structure cristalline constituée de nombreuses fibres organisées qui lui donne une rigidité et une résistance de la paroi.

Le chitosaneest un polysaccharide composé par une distribution aléatoire du D-glucosamine lié en β -(1-4). Les polysaccharides (parfois appelés glycanes) sont une forme de glucides appelés dans le langage courant les sucres. La (**figure IV.4**) montre la structure de la chitine et de la chitosane [58].

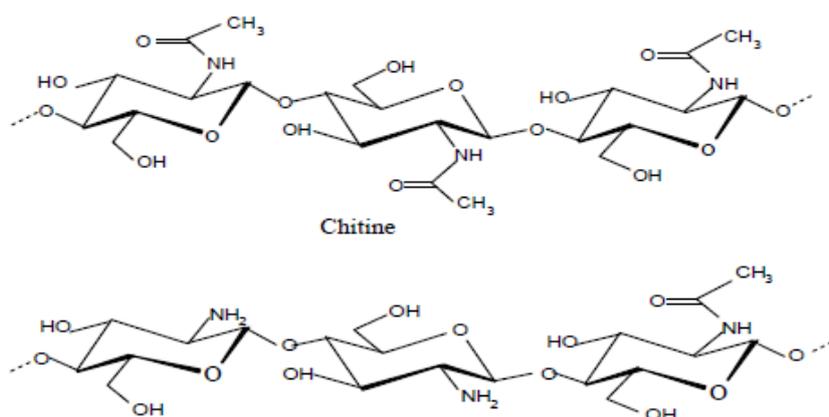


Figure VI. 3 Structure de la chitine et de le chitosane

VI.4 Structure du glucane

La structure chimique du β - glucane change d'une mycète à une autre. Sa structure contient des polysaccharides liés (1-3) au β - glucose, et un petit pourcentage lié en (1-6) au β -glucose.

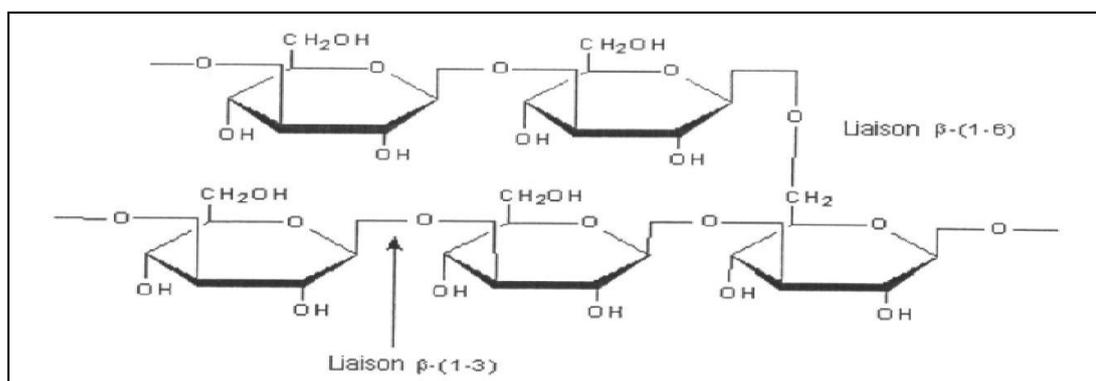


Figure VI.4 Structure du β - glucane.

VI.5 Structure des glycoprotéines

Les glycoprotéines sont un groupe de protéines conjuguées constituées de protéines et de glucides. Les protéines sont des macromolécules constituées de longues chaînes d'acides aminés

(les éléments de base). Un acide aminé est une molécule organique possédant un squelette carboné et deux fonctions : une amine ($-NH_2$) et un acide carboxylique ($-COOH$).

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

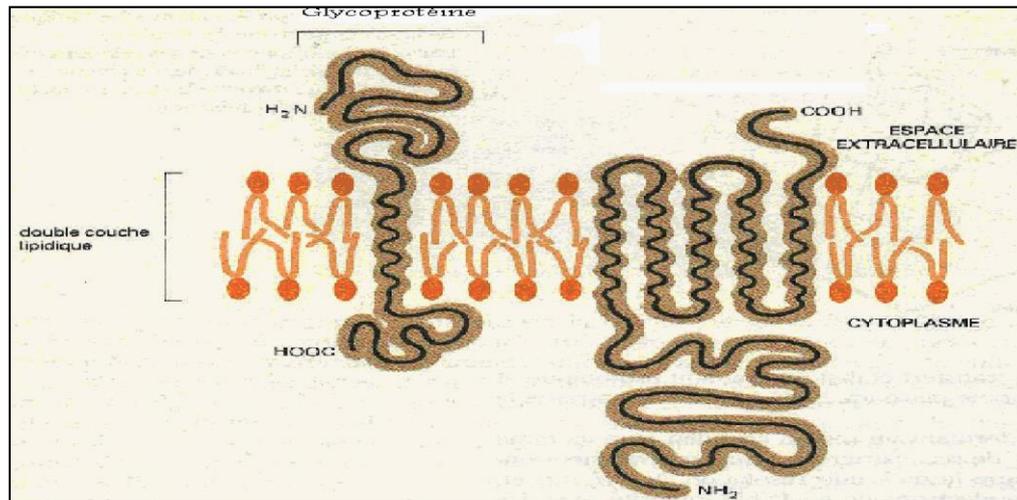


Figure VI.5 Structure du Glycoprotéine

VI.6 Description du biosorbant *Pleurotus mutilus* :

La biomasse utilisée *Pleurotus mutilus*, a une couleur jaune avec une odeur caractéristique et un aspect humide. Elle est fournie par le complexe d'antibiotiques SAIDAL de Médéa. Cette biomasse est utilisée pour la fabrication d'un antibiotique « Pleuromutiline » qui est destiné aux activités vétérinaires.

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus de biosorption du cadmium nécessite la caractérisation de la biomasse brute. L'objectif de cette caractérisation est la détermination des différents paramètres qui nous permettent de définir leurs propriétés intrinsèques qui ont une relation avec les phénomènes d'adsorption.

VI.7 Prétraitement et caractérisation de la biomasse *Pleurotus mutilus*

VI.7.1 Prétraitement physique de la biomasse

- **Lavage**

La biomasse brute est lavée trois fois à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Ce lavage a pour but d'éliminer les impuretés issues des procédés d'extraction d'antibiotiques. Elle est séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 h.

- **Broyage et tamisage**

La biomasse ainsi séchée se présente sous forme de flocons. Elle subit d'abord un broyage mécanique ensuite un tamisage pendant 10 min. On obtient différentes granulométries. La biomasse séchée est tamisée puis conservée dans des boîtes en polyéthylène en fonction de leur granulométrie.

VI.7.2 Prétraitement chimique de la biomasse

La biomasse broyée, tamisée et séchée subit un traitement chimique. Ce traitement a pour but d'augmenter le nombre des sites d'adsorption sur la surface de la biomasse. Pour cela, nous avons utilisé de la soude NaOH (0,1M) pour le traitement de la biomasse.

- **Mode opératoire :**

Dans un bêcher d'un litre on introduit 500 ml d'une solution de NaOH (0,1M), nous ajoutons une quantité de 100 g de biomasse brute de granulométrie comprise entre 100 et 160 μm . On laisse le mélange sous agitation à 250 trs/min pendant 30 min. Ensuite on récupère la biomasse par filtration sur un papier filtre. Cette biomasse est séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 h. Après ces étapes , la biomasse dite traitée subit un broyage mécanique et un tamisage. Dans le cas de notre étude, nous avons sélectionné une granulométrie comprise entre 100et 160 μm .

VI.8 Caractérisation physico-chimique de la biomasse :

La biomasse fongique *Pleurotus mutilus* se présente après son extraction du Pleuromutiline sous forme de floccs humides.

L'objectif de cette caractérisation est la détermination des différents paramètres qui nous permettent de définir les propriétés intrinsèques ayant une relation avec les phénomènes d'adsorption.

VI.8.1 Masse volumique apparente et réelle :

Pour mesurer la densité apparente, on introduit une quantité de biomasse dans un pycnomètre ayant un volume de 10 ml, le pycnomètre est pesé vide (m_0) puis avec la biomasse (m_1), V étant le volume du pycnomètre en cm^3 .

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_1 - m_0}{V} \text{ en g/cm}^3$$

Pour mesurer la densité réelle on introduit dans le pycnomètre contenant la biomasse une quantité d'éthanol de densité 0,8142 g/ml, jusqu'à 10 ml. Soit (m_2) la masse du pycnomètre avec la biomasse imprégnée dans l'alcool.

L'éthanol a été choisi du fait que ses propriétés n'entraînent pas le gonflement de la biomasse. La densité réelle est donnée par la formule suivante:

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m_1 - m_0}{10 - \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{éthanol}}}} \quad \text{en g/cm}^3$$

VI.8.2 Surface spécifique

La surface spécifique par rapport à la masse de la biomasse peut être calculée selon l'équation :

$$S = \frac{6}{\rho * d \text{ (particule)}}$$

Où :

S : surface spécifique de la biomasse (m²/g).

d particule : diamètre moyen du grain du biosorbant (µm).

ρ : masse volumique apparente du biosorbant (g/m³).

Les résultats de la caractérisation physique de la biomasse sont regroupés dans le **tableau VI.2**.

Tableau VI.2 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.

Paramètres	Biomasse
Granulométri	100-160
d _p (µm)	150
ρ _{app} (g/cm ³)	0,57
S (m ² /g)	0,070

VI.8.3 Titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique est une méthode qui permet à la fois d'avoir une idée sur les groupements existants sur la surface, ainsi que la détermination de la charge globale de la biomasse. Il est possible de faire une détermination qualitative des groupements carboxyliques et amines présents sur la paroi de la biomasse.

Les différents essais ont été réalisés à la température ambiante. Nous avons tracé la courbe du titrage potentiométrique en rapportant le pH du milieu en fonction des volumes ajoutés d'HCl et de NaOH.

❖ Mode opératoire

Dans des erlenmeyers de 250 ml, on met 125 ml d'eau distillée avec 1,25 g de biomasse d'une granulométrie comprise entre 100 et 160 μm . Le titrage se fait en ajoutant une quantité précise de HCl (0,1 N) ou de NaOH (0,01 N). On laisse le mélange sous agitation à 150 trs/min avec un agitateur rotatif. Après 12 heures d'agitation on procède à la mesure de pH. Chaque erlenmeyers est fermé à l'aide d'un para film pour éviter une éventuelle contamination par des agents extérieurs.

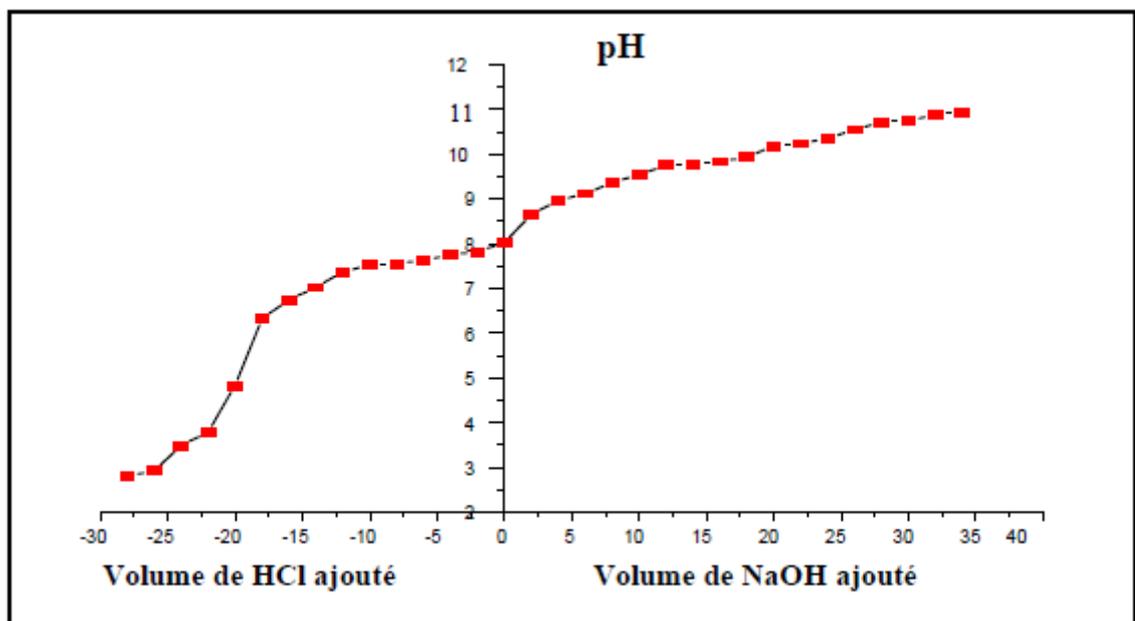


Figure VI.6 : Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et NaOH ajoutés à la solution contenant la biomasse brute.

A partir de la **figure VI.6** nous constatons que nous avons deux valeurs de pKa à savoir $pK_a = pH = 5$ et $pH = pK_a = 8,5$ relatives à la neutralisation des groupements $-COOH$ et $-NH_2$ présents à la surface de la biomasse.

VI.8.4 La charge globale de la biomasse

A partir du titrage potentiométrique on peut estimer la charge globale de la biomasse en fonction du pH final selon la formule:

$$Charge \ C_b / m^2 = \frac{[C_a] - [C_b] * [OH^-] - [H_3O^+]}{S \times a} F$$

C_a : concentration de l'acide :

C_b : concentration de la base :

$[OH^-]$: concentration des ions hydroxylys dans la solution (mol/l)

$[H_3O^+]$: concentration des ions hydronium dans la solution (mol/l).

$$a = \frac{1.25}{V_{total}}$$

S : surface spécifique (m^2/g)

a : concentration de la biomasse (g/l)

F : constante de Faraday (96500 C_b/mol)

La charge globale de la biomasse *Pleurotus mutilus* brute varie en fonction du pH du milieu comme le montre La figure VI.7 :

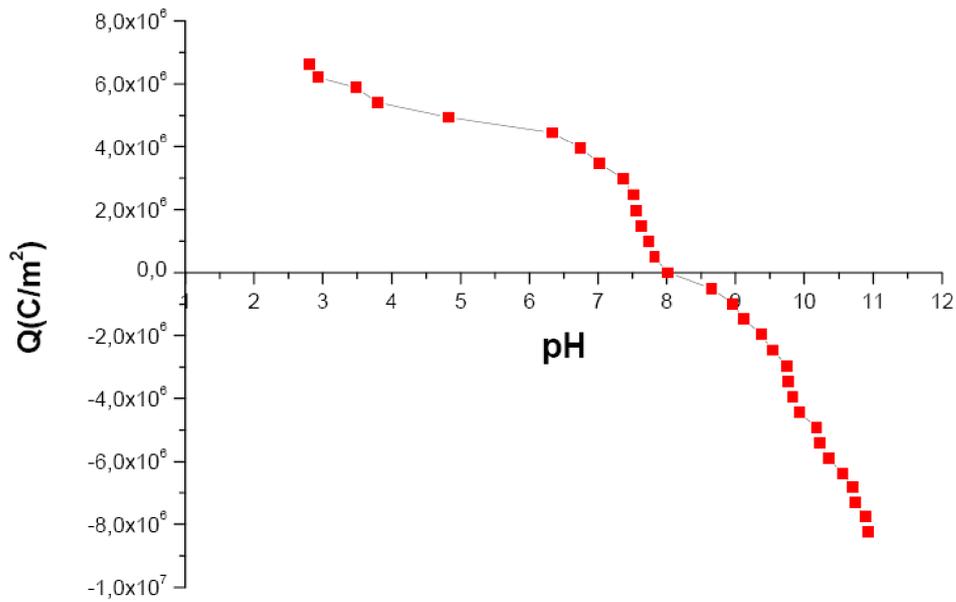


Figure VI.7 Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu

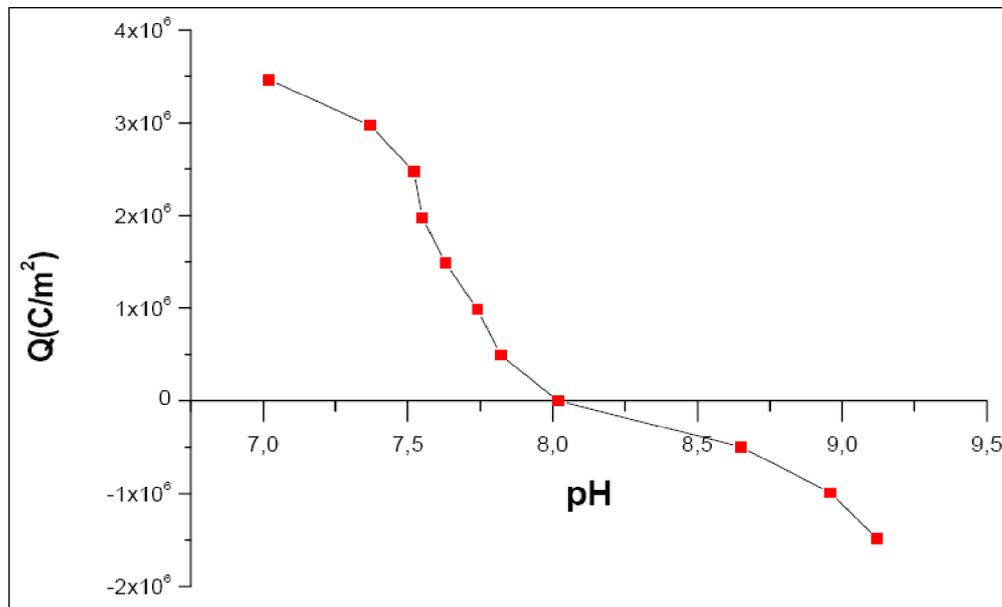


Figure VI.8 : Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu compris entre 6,5 et 9,5.

L'observation de cette figure montre le comportement de la biomasse dans le milieu acide et basique. En milieu acide la charge globale de la surface de la biomasse brute est positive, elle s'annule à un $\text{pH}=8$ (**figure VI.8**), elle est négative pour des $\text{pH}>8$.

VI.8.5 La capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique représente l'échange des ions H^+ et/ou OH^- entre la surface de la biomasse et la solution aqueuse, elle est influencée par le pH de la solution. La détermination de cette capacité est importante pour la compréhension des phénomènes d'interactions entre la biomasse et le polluant.

La **figure VI.9** présente l'évolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH .

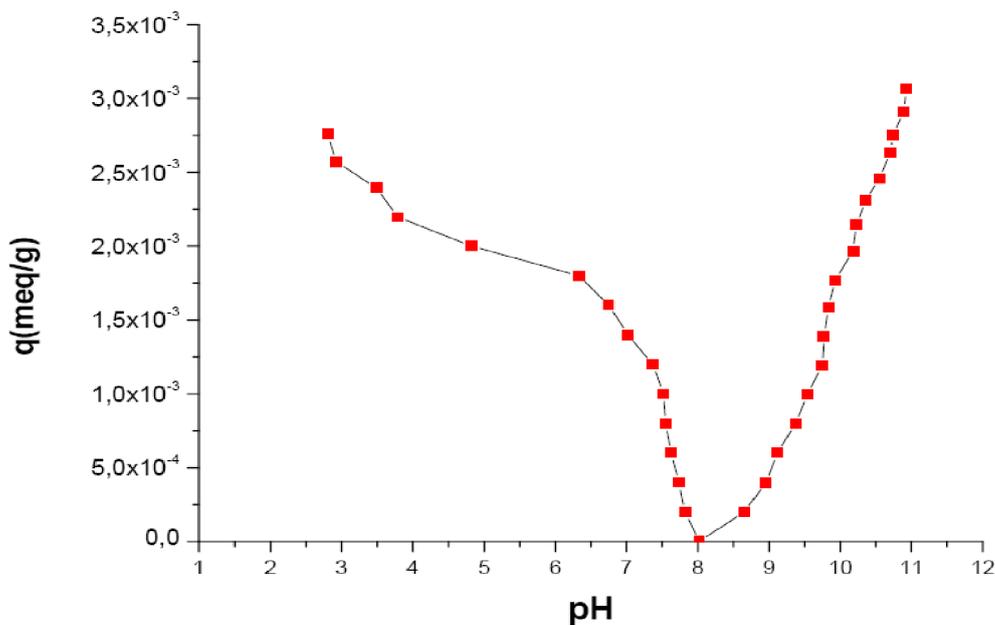


Figure VI.9 : Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH

L'observation de cette figure montre que le dosage des ions H^+ ou OH^- présents sur la surface de la biomasse; nous à permis d'estimer les quantités des groupements OH^- et H^+ .

VI.9 Détermination des caractéristiques structurales

VI.9.1 Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse

Pour connaître les différents groupements chimiques existants sur la paroi de la biomasse, nous avons réalisé une analyse spectroscopique à infrarouge.

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux phénomènes de vibration moléculaire, ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc création d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption correspondant à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre et qu'on utilise pour l'analyse qualitative des groupements présents à la surface de la biomasse.

Le but de cette étude est de compléter les résultats de l'analyse des caractérisations physique et chimique.

Les différents groupements présents à la surface de la biomasse sont :

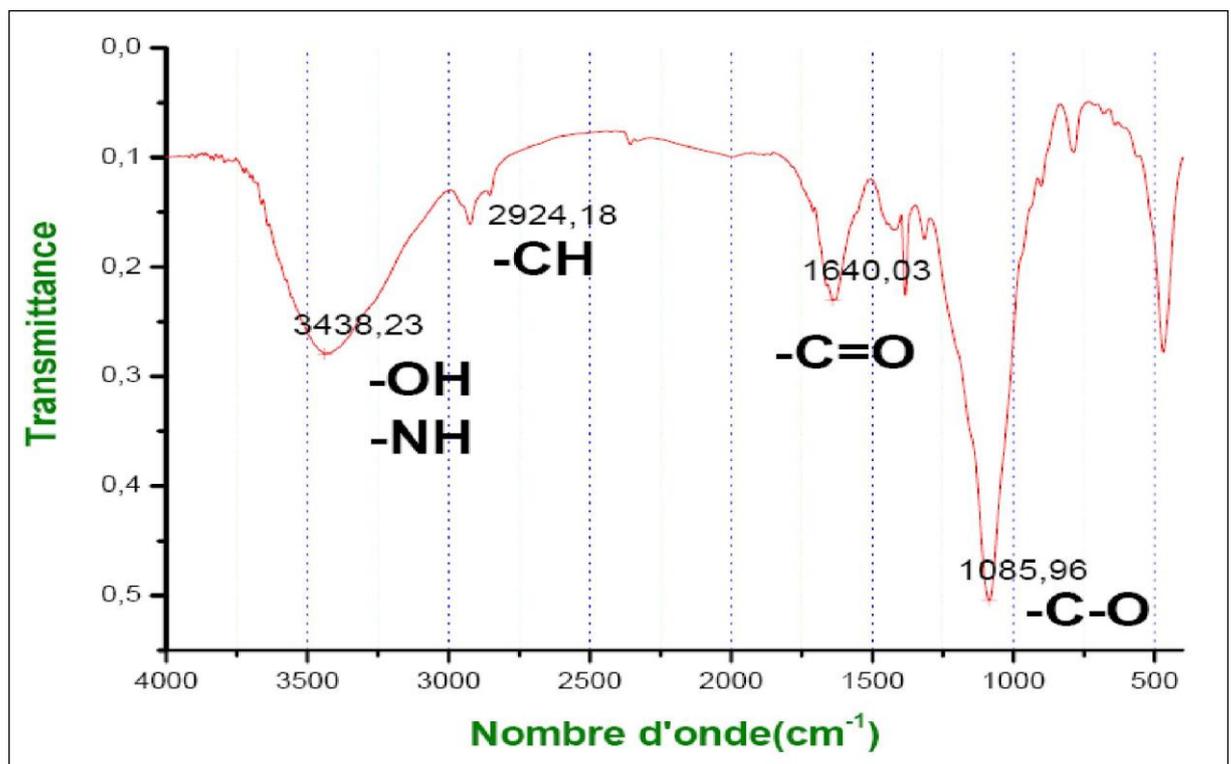


Figure VI.9 : Spectre infrarouge de la biomasse *Pleurotus mutilus*.

La première vibration enregistrée à $3438,2286 \text{ cm}^{-1}$ correspond soit aux groupements –OH, présents sur les molécules N- acétyl-glucosamines (chitine), Polysaccharides (glucane : polymère du glucose), ou les glycoprotéines, soit aux groupements (N-H) relatifs aux amines présents sur N- acétyl-glucosamines ou les glycoprotéines.

La seconde vibration enregistrée à $2924,18208 \text{ cm}^{-1}$ correspond au groupement relatif aux groupements –CH relative aux groupements (–CH₂–).

La vibration due au groupement de la double liaison (–C=O) est observée à une vibration à $1640,030 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la fonction amides primaires, secondaires, ou acides carboxyliques.

Une liaison (–C–O) se manifeste en $1085,9594 \text{ cm}^{-1}$ qui présente les groupements d'acides carboxyliques.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infra rouge et les fréquences de vibrations et les groupements fonctionnels sont présentés dans le **tableau VI.3**.

Tableau VI.3 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.

Nombre d'onde	Groupements fonctionnels
3438,23	-OH aux molécules -NH (Amine primaire : -NH ₂)
2924,18	-CH (relative aux groupements –CH ₂ -)
1640,03	-C=O (amides primaires, secondaire, acides)
1085,96	-C-O- (acide carboxyliques)

VI.9.2 Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse de la matière minérale. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique.

On place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres; c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents; nous déduisons des pics caractéristiques des éléments présents. Ces éléments sont alors identifiés et la hauteur des pics permet de déterminer les quantités des éléments dans la biomasse. L'analyse a été réalisée au niveau du centre de recherche nucléaire de Draria (Alger).

Ces résultats montrent que la biomasse contient 43,5% en poids de matières organiques et (100-43,5%) de matières minérales. La figure suivante présente la composition de la biomasse *Pleurotus Mutilus* en pourcentage (%).

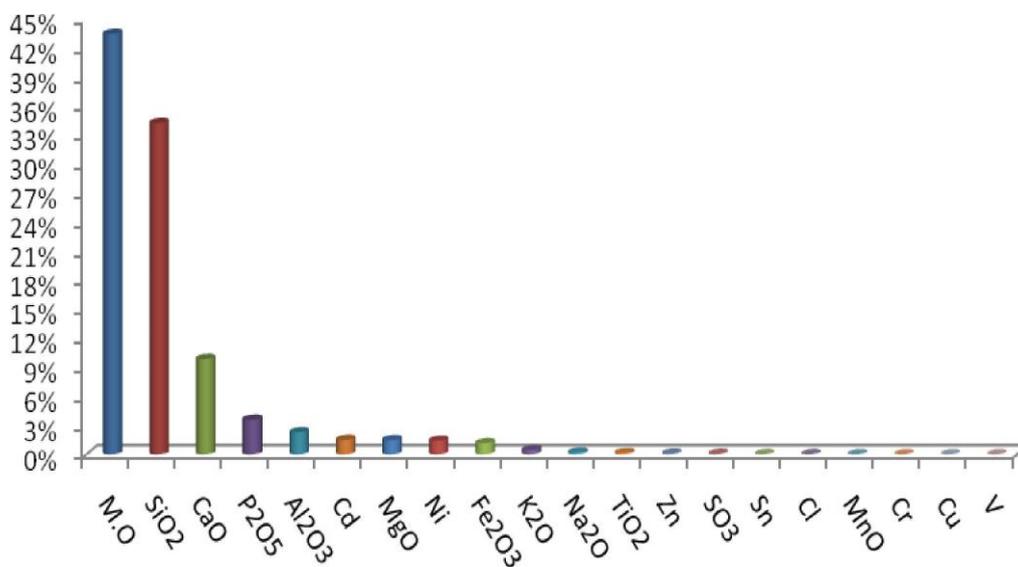


Figure VI.10 Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.

Chapitre VII

Etude de la biosorption du nickel sur la biomasse

Pleurotus mutilus

Chapitre VII Etude de la biosorption du nickel sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

VII.1 Introduction :

Le but de cette étude est de trouver les conditions optimales de décontamination d'une eau chargée en ions métalliques le (Ni^{2+}) par une biomasse morte *Pleurotus mutilus*. Les facteurs qui peuvent influencer sur la capacité d'adsorption de la biomasse sont :

- ✓ Le temps de contact
- ✓ Le pH initial
- ✓ La concentration d'ions métalliques en solution

VII.2 Préparation d'une solution de mélange métallique (Ni^{2+}) à 50 mg/l

Les ions métalliques en solution avec lesquels nous avons travaillé sont obtenus à partir des produits cités dans le tableau VI.1

Tableau VI .1 Caractéristiques des produits utilisés

Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mole)	Pureté%
Chlorure de Nickel	$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	237,71	99

Les expériences ont été réalisées au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département génie chimique de l'ENP où nous avons mis en contact une solution contenant des ions (Ni^{2+}) et de la biomasse à des concentrations bien déterminées. Cette suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant plus de trois heures.

VII .3 Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique d'adsorption de nickel consiste à l'évaluation des concentration résiduelles des ions (Ni^{2+}), en fonction du temps pour une durée de trois heures.

Les conditions opératoires sont :

Diamètre moyen des particules	$d_{\text{moy}} = 100 \text{ et } 160 \mu\text{m}$
Concentration en biomasse	$C_b = 3 \text{g/l}$
Concentration initiale en ions métalliques	$C_0 = 50 \text{mg/l}$
Vitesse d'agitation	$w = 250 \text{trs/min}$
pH initial	$\text{pHi} = 6$
Température	$T = 22^\circ\text{C}$
Durée d'agitation	$t = 3 \text{h}$

Pour l'étude cinétique, des prélèvements de solution ont été faits à des intervalles de temps réguliers. Par contre pour l'étude de l'influence du pH initial de la solution, et l'étude de la capacité d'adsorption (isotherme), les mesures des concentrations résiduelles des métaux ont été faites à l'équilibre c'est-à-dire au bout de trois heures de contact entre la solution métallique et le biosorbant (biomasse).

La quantité du nickel adsorbée par gramme de biosorbant $q(\text{mg/g})$ est déterminée par la réaction suivante :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_b}$$

Les résultats obtenus sont portés sur les figures VI.1

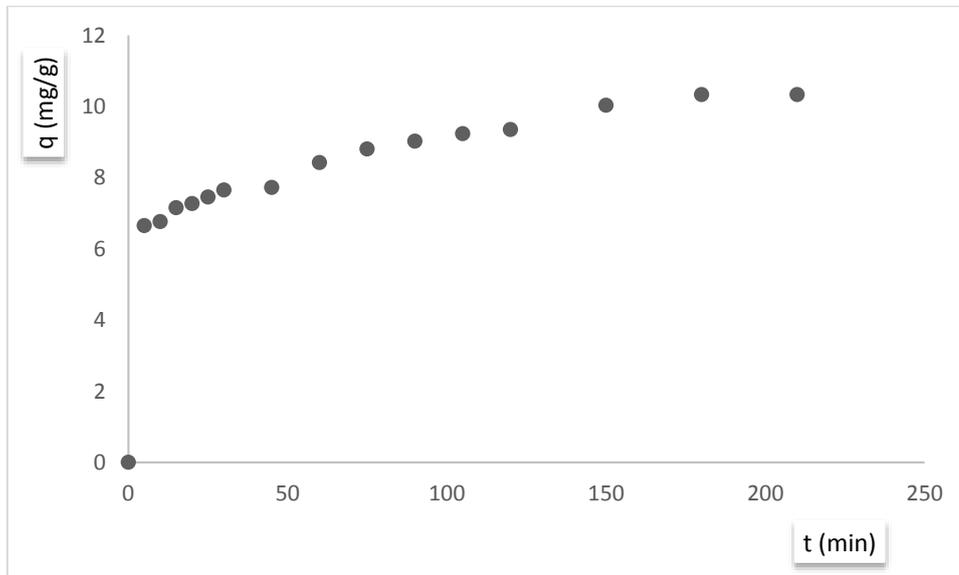


Figure VII.1 Etude cinétique de la biosorption des ion Ni^{2+} sur la biomasse brute

La fixation du nickel sur la biomasse brute et traitée est respectivement de 10 mg/g après des temps de contacts de 150 min.

La paroi de cette biomasse contient des groupement fonctionnels à savoir les groupement –COOH et $-\text{NH}_2$ responsable de la fixation des ions Ni^{2+} . Nous pouvons dire alors que la fixation des ions métalliques en solution est dûe probablement au mécanisme d'échange d'ions avec les ions H^+ issue des groupements -COOH présent sur la surface de la biomasse.

VII .4 Effet du pH initial :

Le pH est un facteur essentiel à prendre en considération dans les mécanismes de fixation des métaux lourds. Le pH permet l'ionisation du biosorbant et donc agit sur les groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des métaux. En effet ces groupements peuvent se trouver sous forme protonée, déprotonée ou neutre selon le pH de la solution.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Diamètre moyen des particules	$d_{\text{moy}} = 100 \text{ et } 160 \mu\text{m}$
Concentration en biomasse	$C_b = 3 \text{ g/l}$
Concentration initiale en ions métalliques	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$
Vitesse d'agitation	$w = 250 \text{ trs/min}$
Température	$T = 22^\circ\text{C}$
Durée d'agitation	$t = 3 \text{ h}$
pH initial	$\text{pH} = 2 \text{ à } 10$

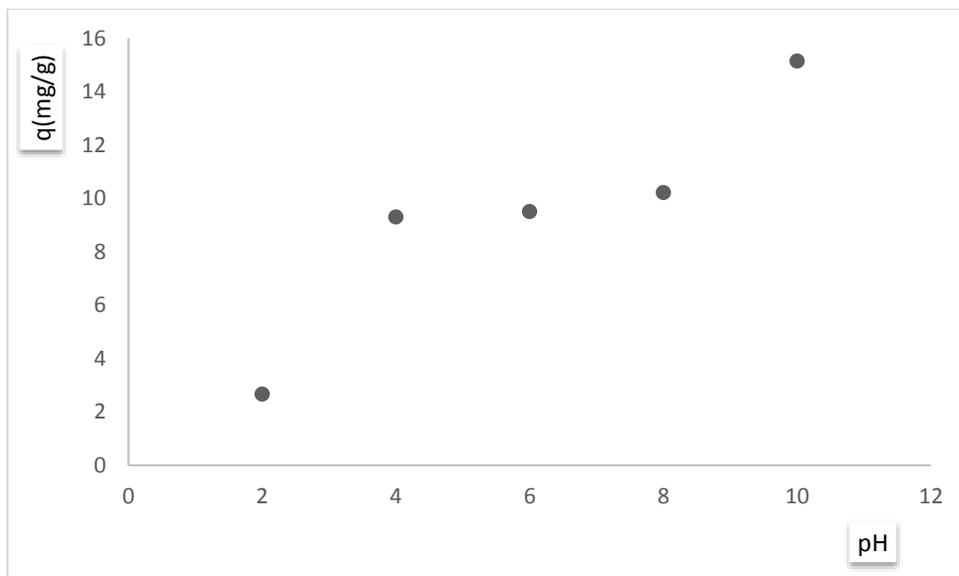


Figure VII.2 Influence du pH initial de la solution sur la biosorption du Ni^{2+} sur la biomasse brute

A partir de cette figure on constate qu'à des valeurs de $\text{pH} < 4$ l'adsorbabilité des ions métalliques est faible, dans ces conditions les ions H^+ restent attachés au groupement fonctionnels ($-\text{COOH}$) empêchant ainsi la fixation des ions métalliques sous l'effet des forces de répulsions

Pour des $\text{pH} > 4$, les groupements fonctionnels de la biomasse à savoir ($-\text{COOH}$) libèrent les ions H^+ favorisant ainsi la fixation des ions métalliques chargés négativement.

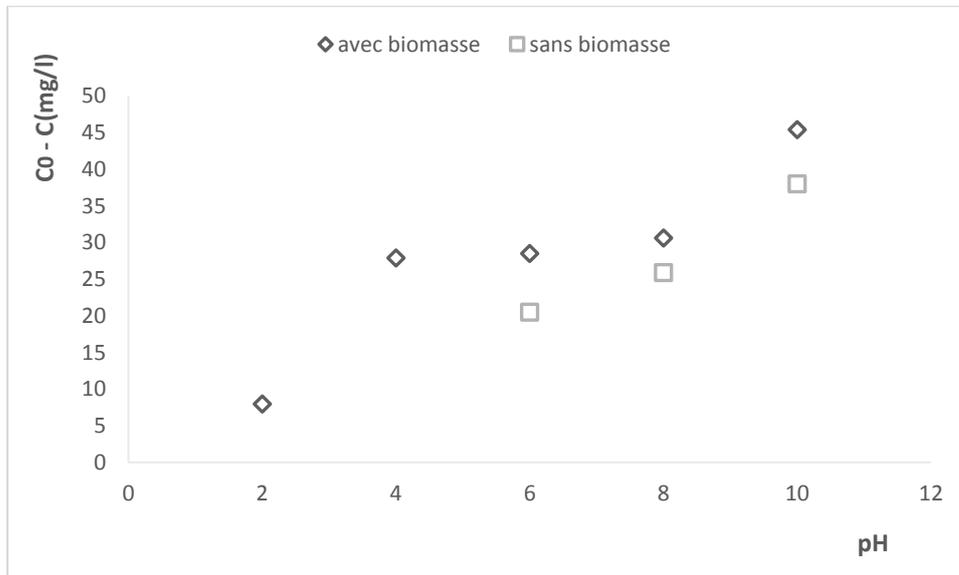


Figure VII.3 Influence du pH sur la quantité éliminée de Ni^{2+} sans ou avec la présence de la biomasse brute

On constate que dans le domaine de $\text{pH} > 6$ la quantité de Ni^{2+} éliminée en présence de la biomasse est supérieure à celle quand elle est absente. Ceci peut s'expliquer par la combinaison de deux processus d'élimination des ions Ni^{2+} à savoir la précipitation et l'adsorption sur la biomasse.

VII.5 Etude des isothermes d'adsorption :

Dans le but d'optimiser la conception d'un système d'adsorption permettant d'extraire les ions métalliques, il est important d'établir une corrélation appropriée décrivant la courbe d'équilibre. Deux équations d'isotherme, Langmuir et Freundlich ont été testées.

Les conditions opératoires sont :

› Diamètre moyen des particules	$d_{\text{moy}} = 100 \text{ et } 160 \mu\text{m}$
› Température	$T = 22^\circ\text{C}$
› Durée d'agitation	$t = 3\text{h}$
› pH initial	$\text{pHi} = 6$
› Concentration en biomasse	$C_b = 3 \text{ g/l}$
› Vitesse d'agitation	$w = 250 \text{ trs/min}$
› Concentration initiale en ions (Ni^{2+})	$C_0 = 0 \text{ à } 140 \text{ mg/l}$

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption de Ni^{2+} par la biomasse, nous avons représenté la variation de la quantité du nickel adsorbés par gramme de biomasse $q(\text{mg/g})$ en fonction de la concentration à l'équilibre $C_e (\text{mg/l})$ sur la figure suivante.

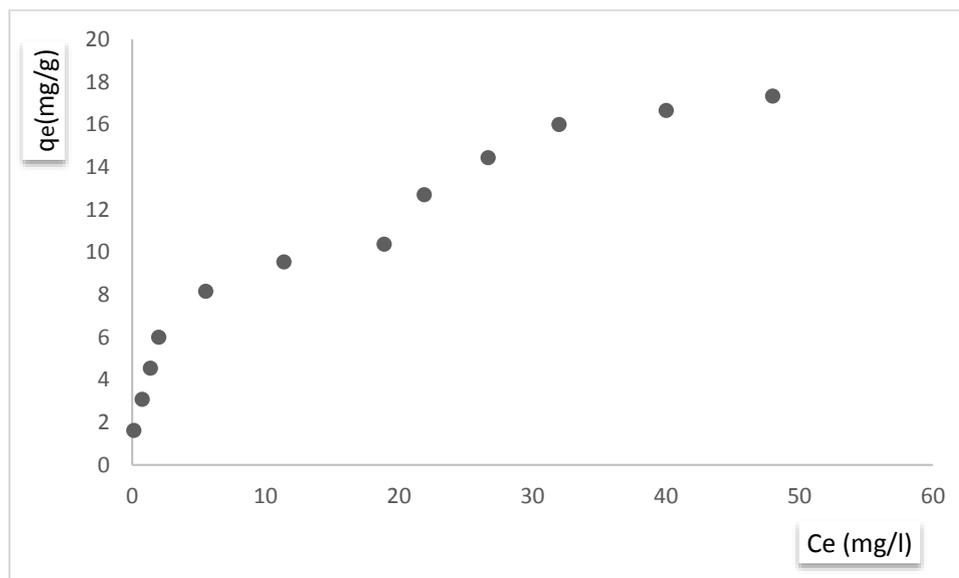


Figure VII.4 Données d'équilibre d'adsorption des ions (Ni^{2+}) sur la biomasse brute

La courbe obtenue montre que l'isotherme est du type I. Deux équations empiriques peuvent être testées pour ce type d'adsorption en l'occurrence les modèles de Langmuir et Freundlich. Ce type d'isotherme est caractérisé par une adsorption en monocouche.

VII.6 Modèles d'isothermes :

a-Modèle de Langmuir

La vérification de l'application de ce modèle peut être faite par la représentation graphique de (C_e/q_e) en fonction de (C_e)

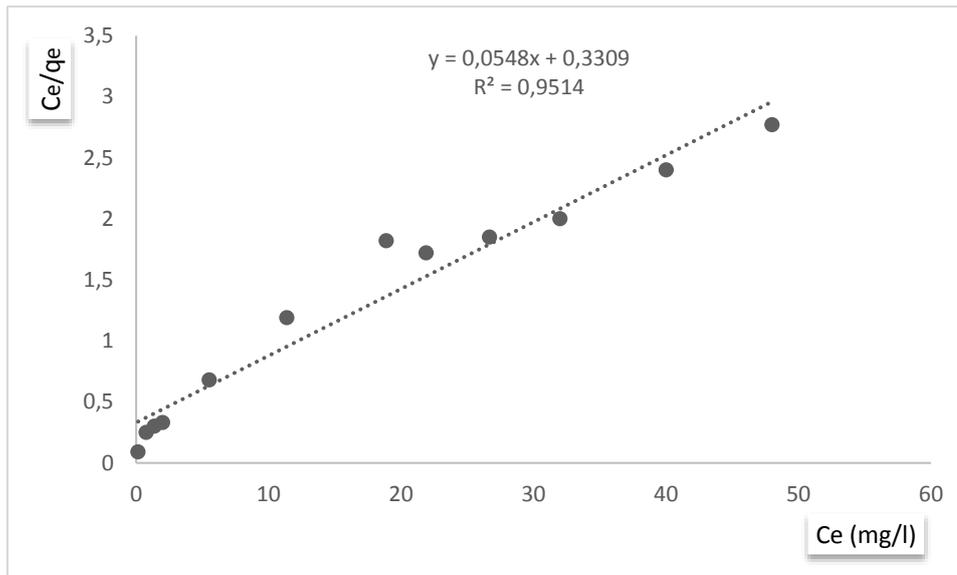


Figure VII.5 L'application de modèle de Langmuir aux données expérimentales d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mitulus*

L'inverse de la pente de la droite obtenue donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) qui représente la quantité maximale du nickel nécessaire à la saturation d'un gramme de biosorbant.

on peut regroupe les valeurs des constantes dans le tableau suivant :

Tableau VII .2 Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir

q_e (mg/g)	b (l/mg)	R^2
18,7	0,15	0,97

b-Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich par est représenté la relation empirique suivante :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

En utilisant la transformé linéaire de l'équation de Freundlich, on a porté ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$) .

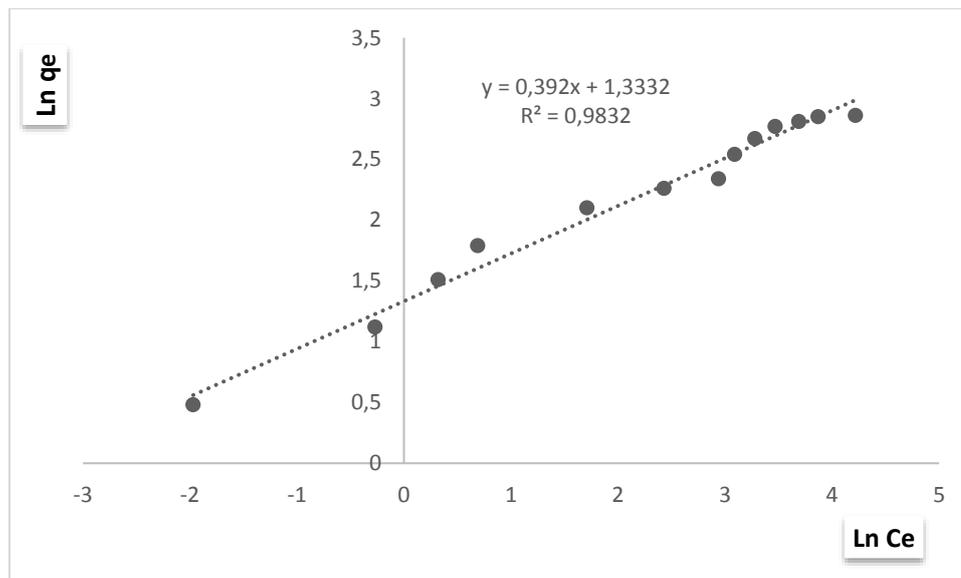


Figure VII.6 L'application de modèle de Freundlich aux données expérimentales d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mitulus*

Les constantes n et K obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau VII .3 Valeurs des paramètres du modèle de Freundlich

K_F	n	R^2
3,8	2,55	0,98

L'ensemble des résultats obtenus montrent que les deux modèles sont applicables pour décrire les données d'équilibre relative à l'adsorption des ions Ni^{2+} .

VII.7 Etude de la désorption de la biomasse brute :

Pour l'étude de la faisabilité de la désorption nous avons utilisé une biomasse qui est resté trois heures en contact avec une solution contenant 50mg/l des ions Ni^{2+} .

Cette dernière biomasse a été mise dans un bêcher rempli à 500ml d'une solution de HCl (0,1N). Après trois heure de contact entre la biomasse chargée en ions métalliques et la solution d'HCl, nous filtrons la solution ainsi obtenus et nous mesurons la concentration en solution des ions métallique Ni^{2+} .

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

<input type="checkbox"/> Diamètre moyen des particules	$d_{\text{moy}} = 100 \text{ et } 160 \mu\text{m}$
<input type="checkbox"/> Concentration initiale en ions métalliques (ads)	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$
<input type="checkbox"/> Température	$T = 22^\circ\text{C}$
<input type="checkbox"/> Durée d'agitation	$t = 3\text{h}$
<input type="checkbox"/> pH initial (dés)	$\text{pH} = 1$
<input type="checkbox"/> Concentration en biomasse	$C_b = 3\text{g/l}$
<input type="checkbox"/> Vitesse d'agitation	$w = 250 \text{ trs/min}$

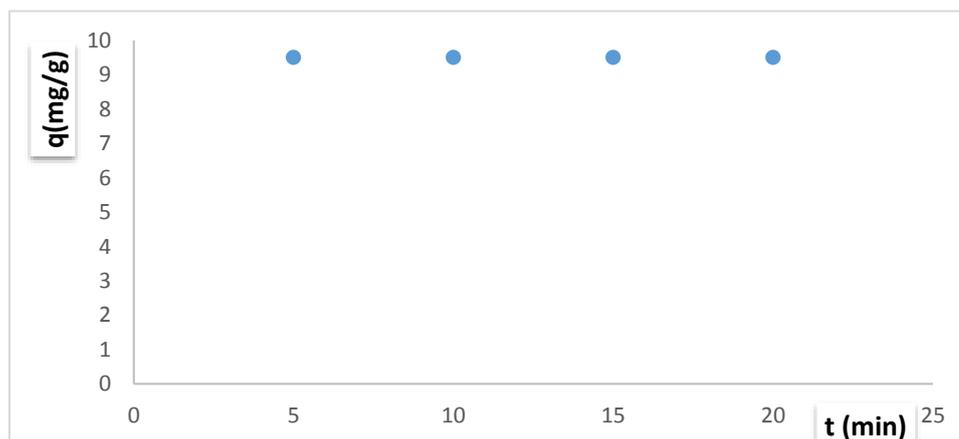


Figure VII.7 Etude de la cinétique de désorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse brute

Nous constatons d'après la figure VII.7 qu'au bout de 5 min de contact, nous arrivons à récupérer 95% de Ni^{2+} .

Conclusion

Bibliographie

Annexe

Conclusion Générale

Conclusion général

Le but de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption en batch de la biomasse *Pleurotus mutilus* vis-à-vis des ions nickel issus d'une solution aqueuse synthétique. La biomasse bon marché utilisée au cours de cette étude est issue du complexe SAIDAL (Médéa) de fabrication d'antibiotiques à caractère vétérinaire à savoir la Pleuromutiline. Cette biomasse constitue un rejet industriel destiné généralement à l'incinération pour être déposé finalement en décharge publique.

La caractérisation par voies spectroscopique et chimique de la biomasse a montré que notre biomasse est dotée de nombreux sites fonctionnels présents sur la surface à savoir les groupements (-COOH) et (-NH₂), qui sont responsables en grande partie de la biosorption des ions Ni²⁺.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que dans les conditions optimales de biosorption d'ions Ni²⁺ relative à une concentration en biosorbant de 3g/l et une vitesse d'agitation de 250tr/mn, nous avons constaté que pour des valeurs de pH supérieures à 4, la capacité de biosorption de la biomasse augmente de manière significative. Pour un pH de l'ordre de 10, le taux d'élimination du Ni²⁺ est de 91%.

Le modèle de Freundlich et de Langmuir sont applicables pour décrire les données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Ni²⁺.

L'étude de la régénération du biosorbant par l'acide chlorhydrique HCl (0,1M) a montré que l'efficacité de désorption des ions Ni²⁺ sont de l'ordre de 95%, ce qui permet sa réutilisation dans d'autres cycles de biosorption.

Cette étude préliminaire devrait être approfondie et complétée par des essais supplémentaires relatifs aux cinétiques d'adsorption pour des temps courts, l'influence de la taille des grains de la biomasse afin de mieux comprendre le mécanisme de fixation des ions métalliques et de confirmer l'intérêt technique et économique de cette méthode par rapport aux procédés classiques.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] B.J. Alloway, D.C.Ayres, 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, p394 .
- [2] E.Callender, 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.),Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, p. 67-105
- [3] O.-P.-S., 1987. Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base. Publicación científica 506. Organización Panamericana de la Salud, Washington, p350 .
- [4] C.G.Ingersoll, D.D.MacDonald, N.Wang, J.L.Crane, L.G.Field, P.S.Haverland, N.E.Kemble , R.A.Lindskoog , C.Severn et D.E.Smorong , 2000. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago.
- [5] L.Freiberg , G.F.Nordberg et B.Vouk ,1979. Handbook on the toxicology of metals. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford.
- [6] C.Biney , A.T.Amuzu , D.Calamari , N.Kaba , I.L.Mbome , H.Naeva ,O.Ochumba , O.Osibanjo, V.Radegonde, M.A.H.Saad, «Etude des métaux .Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain», Archives de documents de la FAO. Département des pêches.
- [7] Y.Slamene, et M.I.Zekraoui , (2010), « Biosorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sur une biomasse morte *Pleurotus Mutilus*», PFE ENP.
- [8] M.Gérard, 2001, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, 346 p.
- [9] L'état du monde 2005, annuaire économique géopolitique mondial
- [10]<http://www.bloomberg.com/news/2011-06-07/world-s-10-biggest-refined-nickel-producers-in-2010-table-.html>
- [11] INERIS, fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

Bibliographie

- [12] <http://www.lenntech.fr/>
- [13] <http://www.ensaia.inpl-nancy.fr/marie/web/ntic/pages/2007/ferau.html>
- [14] R. Weiner, 1975 « Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux » .ed. eyrolles, paris.
- [15] J.C.Boeglin, 1997, Inventaire des traitements d'eaux résiduaires. Techniques de l'ingénieur.p4 p3940.
- [16] http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_8.htm
- [17] P.C.Hayes, 1985, Process selection in extractive metallurgy, Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.
- [18] C.S.Brooks, 1991, Metal recovery from industrial wastes, lewis publishers inchelsea, michigan.
- [19] Degrement, 1978 , mémoire de l'eau- tome 1.ed. tec et doc. Lavoisier, Paris.
- [20] C.E.Chitour, 1981, Chimie des surfaces: introduction à la catalyse .Ed.OPU.
- [21] W.Eckenfelder, 1982 , Gestion des eaux usées urbaines et industrielles.
- [22] R.Renk, 1989 , Treatment of hazardous wastewaters by electro coagulation, dans "3rd annual conference proceeding", colorado hazardous waste management society.
- [23] P.Mouchet, 2000 ,Traitement des eaux avant utilisation ,substances dissoutes techniques de l'ingénieur. p1171.
- [24] C.S.Brooks, 1986 , Metal recovery from industrial wastes.j.metals, vol.38, p.50-57.
- [25] Z. Aksu, 2005 , Application of biosorption for the removal of organic pollutants, a review, process biochemistry,vol. 40, p. 997-1026.
- [26] S.K.Thakur, N.K.Tomar, S.B.Pandeya, 2006 ,*"influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate"*, Geoderma, vol.130: 240-249.

Bibliographie

- [27] A.Martin-Garin, P.Van Cappellen, L.Charlet, 2003, « *Aqueous calcium uptake by calcite : a stirred flow-through reactor study* », *Geochimica et Cosmochimica* ,vol.67:p 2763-2774.
- [28] J.P.Jolivet, 1994 , « *De la solution. L'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes* ». Paris.
- [29] A. E.Martell and R. D.Hancock, 1996 ,« *Metal complexes in aqueous solutions* ". « *Modern Inorganic Chemistry* ". Jr. Jon P. Fackler. New York and London, Plenum Press, p 1-14 .
- [30] J. M.Zachara, J. A.Kittrick, and J. B.Harsh, 1988, “*The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite*”, *Geochimica et Cosmochimica* ,vol.52, 2281-2291.
- [31] B. J.Alloway, 1995 ,« *Heavy metals in soils* ". London, Blackie Academic and Professional, p368.
- [32] Y.Kitano, N.Kanamori, and S.Yoshioka, 1976, “*Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and influence on the transformation of aragonite to calcite*”. *Geochem. Vol.10* , p175-179.
- [33]: L.Sigg, P.Berha and W.Stumm, 1999 ,« *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement* ", p567.
- [34] : M.Laurent, L.Michel, 2001, « *Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles* ". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes.
- [35] C.Blanchard, 2000, « *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués* ". Thèse de doctorat, INSA de Lyon .
- [36] C.Delmas-Gadras, 2000, « *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier* ". Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour .
- [37] L.Fevrier, 2001,« *Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate. Approche en colonnes de laboratoire* ". Thèse de doctorat, INSA de Lyon .

Bibliographie

- [38] G.Sposito, 1989, « *The chemistry of soils* ". New York - Oxford, Oxford University P 269 .
- [39] J.P. Jolivet, 1994 ,« *De la solution. L'oxyde-Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes* ". Paris, Inter Editions / CNRS Editions,p 385 .
- [40] F.Helfferich, Alan W.Rudie, Alan Ball, Narendra Patel, 1994 , « *Ion Exchange of H+, Na+,Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, and Ba²⁺, on Wood Pulp* ". Journal of Wood Chemistry and Technology, vol.26: p259-272 .
- [41] W. F.Neuman and M.W. Neuman, 1953, « *The nature of the mineral phase of bone* ". Chemical Reviews,p 5: 1-45 .
- [42] J.JeanJean, U.Vincent and M.Fedoroff, 1994, « *Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite Induced by Sorption of Cadmium Ions* ". Journal of Solid State Chemistry, p108: 68-72 .
- [43]: S.Mandjiny, A.Zouboulis and K. A.Matis, « *Removal of cadmium from dilute solutions by Hydroxyapatite. Sorption studies* ". Separation Science and Technology, p30: 2963-2978 .
- [44] C.H.GILES, Anthony P.D'Silva, Ian A.Easton, 1974, “*A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. 11. Experimental interpretation*”. Journal of Colloid and Interface Science.
- [45] Peter Balaz, Andrea Aláčová, Jaroslav Briančin, 2005, “*Sensitivity of Freundlich equation constant 1/n for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation*”, Chemical Engineering Journal, 114: p115-121.
- [46] J. A.Mead, 1981 , “*A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils*”. Aust. J. Soil Res. Vol.19: p333–342 .
- [47] C.W.Cheung, J.F.Porler, G.McKay, 2000 , “*Elovich equation and modified second-order equations for sorption of cadmium ions onto bone char*”. J. Chem. Technol. Biotechnol. p75: 963-970

Bibliographie

- [48] F. Yuzhu, 2003, « *Column studies for biosorption of dyes from aqueous solution on immobilised Aspergillus Niger fungal biomass* », *Water Research*, 29, p. 465-472.
- [49] P. Lodeiro, J.L. Barriada, 2006, « *The marine macroalga Cystoseira baccata as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies* », *Environmental Pollution*, 142, p. 264-273.
- [50] R. Han, J. Zhang, W.Zou, H.Xiao, J.Shi, L.Hongmin, 2006, « *Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column* », *Journal of Hazardous Materials*, B133, p. 262–268.
- [51] M. Al-Qunaibit, M. Khalil, A. Al-Wassi, 2005, « *The effect of solvents on metal ion adsorption by the alga Chlorella vulgaris* », *Chemosphere*, 60, p. 412-418.
- [52] K. Vijayaraghavan, J.B. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, 2005., « *Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga Ulva reticulata in a packed column* », *Chemosphere* 60, p. 419-426.
- [53] S.S. Ahluwalia, D. Goyal , 2007, « *Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater* », *Bioresource Technology*, p98, p. 2243-2257.
- [54] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, 2006 , « *Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk* », *Journal of Hazardous Materials*, B129, p. 253-259.
- [55] D. Gaujous, 1995, « *La pollution des milieux aquatiques* », Ed Lavoisier, France.
- [56] A. tassist Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux
- [57] D.Gaujous, 1995 , « *La pollution des milieux aquatiques* », Ed Lavoisier, France.
- [58] M.O.Benabderrahmane, 2006 « *biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus)* » projet de fin d'étude, ENP.

Annexe

Annexe 1 :

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du nickel par la biomasse brute en fonction du temps :

t(min)	C(mg/l)	q(mg/g)
0	50	0
5	30,04	6,65
10	29,71	6,76
15	28,56	7,15
20	28,2	7,27
25	27,63	7,45
30	27,06	7,65
45	26,83	7,72
60	24,74	8,42
75	23,6	8,8
90	22,94	9,02
105	22,3	9,23
120	21,94	9,35
150	19,9	10,03
180	19	10,33
210	19	10,33

Annexe 2 :

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du nickel en fonction du pH de la solution.

ph	C(mg/l)	q(mg/g)	C0-C	(C0-C) _{sans}
2	42,04	2,66	7,96	0
4	22,1	9,3	27,9	0
6	21,5	9,5	28,5	20,5
8	19,37	10,21	30,63	25,9
10	4,58	15,14	45,42	38

Annexe 3 :

Isotherme d'adsorption du nickel par la biomasse brute :

Modeles de Langmuir et de Freundlich.

Ce(mg/l)	qe(mg/g)	Langmuir	Freundlich	
		Ce/qe(mg/l)	Ln Ce	Ln qe
0,14	1,62	0,09	-1,97	0,48
0,76	3,08	0,25	-0,27	1,12
1,38	4,54	0,3	0,32	1,51
2	6	0,33	0,69	1,79
5,52	8,16	0,68	1,71	2,1
11,38	9,54	1,19	2,43	2,26
18,89	10,37	1,82	2,94	2,34
21,9	12,7	1,72	3,09	2,54
26,68	14,44	1,85	3,28	2,67
32	16	2	3,47	2,77
40,02	16,66	2,4	3,69	2,81
48,01	17,33	2,77	3,87	2,85
67,8	17,4	3,9	4,22	2,86

Annexe 4 :

Evolution de la concentration et la capacité d'adsorption du nickel lors de la désorption de la biomasse brute en fonction du temps

t(min)	C(mg/l)	q (mg/g)
0	0	0
5	28,6	9,5
10	28,6	9,5
15	28,6	9,5
20	28,6	9,5