

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique



Mémoire de Magister

Thème

Biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} par la
biomasse *pleurotus mutilus*

Présenté par : M^{me} Boulaïche Wassila Ep Mechkour

Soutenue devant le jury suivant

Mr. T. Ahmed Zaïd, Président, Professeur.

Mme. R. Derriche, Examinatrice, Professeur.

Mr. C.E.Chitour, Examineur, Professeur

Mr. E.H.Benyoussef, Examineur; Professeur

Mr. A. Selatnia. Promoteur, Professeur.

Mme. S.Haddoum. Co-Promoteur, Maître de conférence

ملخص

الهدف من هذا العمل يتمثل في استغلال كتلة إحيائية ناتجة من باقي التخمر الصناعي للمضادات حيوية في حذف المعادن الثقيلة المتواجدة في المياه الصناعية الملوثة و ذلك باستعمال عملية الاحتراز.

في هذا الإطار ، قمنا من جهة بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية و لمرفولوجية للكتلة الإحيائية لأجل تعيين البنية المسامية لهذه الأخيرة، و من جهة أخرى أنشأنا خط تحاور للاحتراز مع تغيير بعض المعلمات الفيزيوكيميائية (التركيز الأولي للشوارد تركيز الكتلة الإحيائية ، pH).

في موضع آخر إستغلال خطوة التحوار للاحتراز باستعمال نموذجين كلاسيكيين بين أن الاحتراز يمكن أن يسير بخطوط التحوار ل Langmuir و Freundlich.

مفتاح الكلمات الإحتراز ، البلوروتيس ميتيليس ، خط التحوار، المعادن الثقيلة.

Biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} par la biomasse *pleurotus mutilus*

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à exploiter une biomasse fongique résultante de résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique dans l'élimination des métaux lourds dans les effluents aqueux par adsorption.

Pour cela, nous avons effectué d'une part, une caractérisation physico-chimique et morphologique de la biomasse afin de déterminer la structure poreuse de cette dernière, et d'autre part, nous avons établi les isothermes d'adsorption avec variation de certains paramètres physico-chimiques (concentration initiale des ions métalliques Ni^{2+} et Cd^{2+} , pH, temps de contact, concentration en biomasse)..

Par ailleurs, l'exploitation des isothermes d'adsorption faisant appel à des modèles mathématiques classiques a montré que l'adsorption peut être régie par les isothermes de Langmuir et Freundlich.

Mots clé : Adsorption, métaux lourds, Pleurotus mutilus, isotherme.

Biosorption of Ni^{2+} and Cd^{2+} by the biomass *Pleurotus mutilus*

Summary

The objectif of this work consists in exploiting a biomass result residues of industrial fermentation of an antibiotic in heavy metals elimination in the aqueous sewages by adsorption

For it we did on the one hand, a physical chemical and morphological characterization of biomass in order to determine the porous structure of this last, and on the other hand, we have established isotherms of adsorption with variation of certain physical chemical parameters (Heavy metals concentration, pH, contact time, biomass concentration).

Otherwise, the exploitation of adsorption isotherms calling on the two models mathematics classics showed that the adsorption can be governed by isotherm of Langmuir and Freundlich

Words keys: Adsorption, heavy metals, Pleurotus mutilus, isotherm.

Nomenclature

Notations principales

A	Surface spécifique de la biomasse	m^2/g
C	Concentration résiduelle du métal en solution	mg/l
C_B	Concentration du biosorbant	g/l
C_e	Concentration d'adsorption à l'équilibre	mg/g
C_0	Concentration initiale du métal	mg/l
C_s	Concentration du soluté dans la particule solide	g/m^3
d_p	Diamètre de la particule solide	m
D	Coefficient de diffusion intraparticulaire	m^2/s
D_w	Coefficient de diffusion intraparticulaire	m^2/s
E	Taux d'élimination des ions métalliques	$\%$
K_F	Constante caractéristique de l'équation de Freundlich	
K_1	Constante de vitesse de premier ordre	s^{-1}
K_2	Constante de vitesse du deuxième ordre	$g/mg.s$
K_w	Coefficient de diffusion dans la particule solide	$mg.g^{-1}.s^{-0.5}$
m	Masse de la biomasse par unité de volume de la solution	g/m^3
M_0	Masse du biosorbant	g
M_1	Masse du biosorbant après séchage	g
M_E	Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre	g
n	Constante caractéristique de l'équation de Freundlich	
q	Capacité de biosorption de la biomasse	mg/g
q_e	Quantité des ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre	mg/g
q_m	Quantité maximale adsorbée des ions métalliques par unité de masse de biomasse	mg/g
R^2	Facteur de corrélation	
S	Surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution	m^2/m^3
t	Temps	min
V	Volume de la solution métallique	ml
V_0	Volume du pycnomètre	cm^3
W	Vitesse d'agitation	tr/min

FTIR : Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier

Lettres grecques

β	Coefficient de transfert de masse externe	m/s
ρ_{App}	Masse volumique apparente de la particule solide	g/cm^3
ρ_E	Masse volumique de l'éthanol	g/cm^3
$\rho_{réelle}$	Masse volumique réelle des particules solides	g/cm^3

Remerciements

Louange à Dieu l'omniscient, l'omnipotent qui par sa puissance, je suis arrivée à parcourir mon chemin scientifique depuis les premières lettres du primaire jusqu'aux derniers mots de ce mémoire.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens à exprimer mes remerciement à monsieur A.Selatnia maître de conférence à l'E.N.P et madame S.Haddoum maître de conférence à l'E.N.P pour avoir dirigé ce travail et m'avoir prodigué leur connaissance et leur expérience.

Je remercie également monsieur T.Ahmed Zaid Chef du département de génie chimique pour son aide et sa gentillesse et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation et à la mise au point de cette étude, que tout ceux qui m'ont aidé et soutenue trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance

Dédicaces

Je dédie le fruit de mes années d'études à :

Mes chers parents pour leurs sacrifices, leurs soutiens et leur encouragements ;

Mon mari pour sa patience, son aide et sa compréhension ;

Mon enfant ;

Ma belle-mère ;

Ma sœur et mes belles –sœurs ;

Mes frères et mes beaux- frères ;

Toutes mes amies.

W . Boulaïche-Mechkour

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Partie théorique

Chapitre 1 : Pollution des eaux par les métaux lourds

I.1 Introduction	05
I.2 Définition des métaux lourds	05
I.3 Propriétés physico-chimique du cadmium	06
I.4 Propriétés physico-chimiques du Nickel	06
I.5 Domaine d'utilisation des métaux lourds	06
I.5.1 Domaine d'utilisation du Cadmium	07
I.5.2 Domaine d'utilisation du Nickel	07
I.6 Sources de pollution par les métaux lourds	07
I.6.1 Les sources naturelles	08
I.6.2 Les sources artificielles	08
I.7 Forme des métaux lourds dans les eaux	08
I.8 Normes de rejets des métaux lourds dans l'eau	10
I.9 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable	10
I.10 Nuisances relatives aux métaux lourds	10
I.10.1 Effet biologique du cadmium pour l'homme	11
I.10.2 Effet biologique du cadmium vis à vis des organismes marins	12
A- Sur les poissons	12
B- Sur les algues	12
I.10.3 Effet biologique du nickel pour l'homme	12
I.10.4 Effet biologique vis-à-vis des organismes marins	13

Chapitre II : Les techniques Chimiques de traitement des eaux des effluents industriels

II.1 Introduction	15
II.2 Techniques biologiques de traitement des effluents	15
II.3 Les méthodes classiques	15
II.3.1 L'échange d'ions	15
II.3.2 La précipitation chimique	16
II.3.3 La neutralisation	17
II.3.4 La flottation	17
II.3.5 La Flocculation-coagulation	18
II.3.6 La Biosorption	18
a- Elimination des phénols	18
b- Elimination des métaux lourds	18
c- Elimination des colorants	20
II.4 Les méthodes électrochimiques	20
II.4.1 L'électrolyse	20
II.4.2 L'électrodialyse	20
II.4.3 Electrolyse-électrodialyse	20

II.5 L'adsorption	21
Chapitre III : Biosorption des métaux lourds	
III.1 Introduction.....	23
III.2 Définition de la biosorption.....	23
III.3 Domaines d'application de la biosorption.....	23
III.4 Les avantages de la biosorption	24
III.5 Les biosorbants	24
III.6 Sources et provenances des biosorbants.....	24
III.7 Avantages de l'utilisation des biosorbants	25
III.8 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption	25
III.8.1 Biosorption par des cellules vivantes	25
III.8.2 Biosorption par des cellules mortes.....	25
III.9 Biosorption des métaux lourds.....	26
III.10 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds	26
III.11 Nature et classification des biomasses.....	26
III.11.1 Classification des biomasses	26
III.11.1.1 Les bactéries.....	27
III.11.1.2 Les algues.....	27
III.11.1.3 Les champignons	27
III.12 Description de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	27
III.12.1 Morphologie de <i>Pleurotus mutilus</i>	28
III.12.2 Taxonomie.....	28
III.12.3 Composition de la paroi cellulaire.....	29
III.12.3.1 Structure de <i>la chitine et la chitosane</i>	30
III.12.3.2 Structure du glucane.....	31
III.12.3.3 Structure des Glycoprotéines	31
Chapitre IV : Généralités sur l'adsorption	
IV.1 Introduction	34
IV.2 Définition de l'adsorption	34
IV.2.1 Physisorption	34
IV.2.2 Chimisorption	34
IV.3 Les facteurs influençant l'adsorption	34
IV.4 La désorption	35
IV.5 Domaine d'application de l'adsorption.....	35
IV.6 Cinétique d'adsorption	35
IV.6.1 Constante de vitesse d'adsorption	36
IV.6.2 Modèle de transfert de matière externe	37
IV.6.3 Modèle de transfert de matière intra particulaire	38
IV.7 Isothermes d'adsorption	39
IV.7.1 Isotherme de Langmuir	40
IV.7.2 Isotherme de Freundlich	41
Chapitre V: Caractérisation de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	
V.1 Description du biosorbant utilisé <i>Pleurotus mutilus</i>	45
V.2 Prétraitement et caractérisation de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	45
V.2.1 Prétraitement physique de la biomasse.....	45
V.2.2 Prétraitement chimique de la biomasse	45
V.3 Caractérisation physico-chimique de la biomasse	46

V.3.1 Masse volumique apparente et réelle	46
V.3.2 Surface spécifique	46
V.3.3 Titrage potentiométrique.....	47
V.3.4 La charge globale de la biomasse.....	48
V.3.5 La capacité d'échange ionique	50
V.4 Détermination des caractéristiques structurales.....	51
V.4.1 Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse.....	51
V.4.2 Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X.....	53

Chapitre VI : Etude de la biosorption du mélange Ni^{2+} et Cd^{2+} par la biomasse *Pleurotus mutilus*

VI.1 Introduction	56
VI.2 Produits utilisés	56
VI.3 Matériel utilisé	56
VI.3.1 Appareillage	56
VI.3.2 Verrerie	56
VI.4 Préparation d'une solution de mélange métallique (Ni^{2+} , Cd^{2+}) à 50 mg/l.....	57
VI.5 Etude de la cinétique d'adsorption	57
VI.5.1 Constante de vitesse d'adsorption.....	59
VI.5.2 Etude du transfert de matière.....	61
VI.5.2.1 Estimation du coefficient de transfert de matière externe β	61
VI.5.2.2 Estimation du coefficient de transfert de matière intraparticulaire....	62
VI.6 Effet du pH initial	64
VI.7 Effet de la concentration en biomasse	65
VI.8 Effet de la vitesse d'agitation	66
VI.10 Influence de la concentration initiale en ions Cd^{2+} et Ni^{2+}	67
VI.11 Etude des isothermes d'adsorption	69
VI.11.1 Modèles d'isothermes.....	69
a- Modèle de Langmuir.....	70
b- Modèle de Freundlich.....	71
VI.12 Etude de la désorption de la biomasse brute	73

<i>Conclusion</i>	76
--------------------------------	----

Bibliographie

Annexe

Introduction générale

A notre époque, le développement de la démographie et la croissance industrielle conditionnent notre environnement et notre manière de vivre, Il importe donc plus que jamais de nous inquiéter de tout ce qui peut nuire à notre bien-être.

Il est vrai que l'accroissement industriel comporte d'immenses bénéfices. Cependant, le revers de la médaille fait que cet essor industriel s'accompagne de nuisances qui se répercutent à court ou à long terme, sur notre environnement à travers notamment la chaîne alimentaire dont nous dépendons.

Les rejets industriels classiques contiennent une grande variété de polluants, parmi lesquels nous pouvons citer les métaux lourds qui présentent une grande toxicité vis-à-vis de l'homme, la flore et la faune.

Il est donc nécessaire de traiter les rejets d'eaux usées susceptibles de contenir des métaux lourds afin d'obtenir une eau épurée qui répond aux normes de rejet édictées par les législations et pouvant par la suite être évacuées dans la nature ou bien recyclées.

La nécessité de réduire ces rejets fait appel à des techniques de traitements tels que, la précipitation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'adsorption, qui ont pour inconvénient majeur d'être des méthodes relativement coûteuses.

Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers métaux lourds.

Devant le besoin d'un matériau plus performant, économique et ne produisant pas de sous-produit, l'utilisation de la biomasse pour l'élimination des métaux lourds dissous dans l'eau constitue une alternative aux procédés classiques. Plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires pour remplacer les charbons actifs, les zéolithes et d'autres adsorbants par des biomasses.

Compte tenu de l'étude bibliographique nous nous sommes proposé de présenter, dans la première partie théorique, la pollution des eaux par les métaux lourds, ainsi que leur toxicité vis-à-vis des organismes vivants. Parallèlement, dans le deuxième chapitre, nous avons procédé à une étude comparative des filières traditionnelles de traitements des eaux métallifères. Le troisième chapitre est entièrement consacré à la description de la biosorption des métaux lourds ainsi que la biomasse *Pleurotus mutilus*. Dans le quatrième chapitre nous avons présenté les principales notions de base de l'adsorption ainsi que les modèles et méthodes utilisées pour estimer les capacités d'adsorption de la biomasse.

La seconde partie du travail concerne l'étude expérimentale, et comporte les thèmes suivants :

La caractérisation structurale du biosorbant utilisé.

L'étude de la cinétique d'adsorption en système batch et la détermination des différents paramètres liés à la cinétique (constantes de vitesse, coefficients de transfert de matière intra particulaire et externe).

L'influence des différents paramètres opératoires à savoir la vitesse d'agitation, le pH, la concentration de la biomasse, la concentration initiale de la solution en ions métalliques.

L'étude des isothermes d'adsorption, en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.1 Introduction

La présence et la diversité des polluants rendent souvent difficile le choix d'un traitement des eaux usées. D'une manière générale, il est important, avant de définir tout procédé, d'avoir une connaissance précise de la nature et de la composition des eaux de rejets ainsi que la forme des micropolluants qui s'y trouvent.

I.2 Définition des métaux lourds

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3,5 à 6 g/cm³). D'autres les définissent en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique. Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité est souvent utilisé pour l'arsenic ou le Sélénium.

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métaux lourds on retrouve : le Vanadium, le Chrome, le Cobalt, le Nickel, le Cuivre, le Zinc, l'Arsenic, le Sélénium, le Plomb, le Cadmium, le Mercure,...etc. Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les eaux [1].

La classification des métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux lourds toxiques ne sont pas particulièrement lourds (exemple du zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux lourds comme l'arsenic par exemple.

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds l'appellation éléments en traces métalliques, ou éléments traces, dans certaines publications anciennes l'appellation de métal pesant est souvent utilisée [2].

Certains métaux lourds peuvent être essentiels à la vie à très faibles doses (oligo-éléments : le Sodium, le Magnésium, le Calcium...), car ils sont impliqués dans le métabolisme cellulaire, mais ils sont tous potentiellement toxiques à forte concentration.

Parmi les éléments non essentiels à la vie, il faut citer les métaux lourds comme le Nickel, le Cadmium, le Mercure, le Plomb, on compte actuellement plus de 65 éléments qui possèdent des propriétés métalliques et qui peuvent être considérés comme métaux lourds [3].

I.3 Propriétés physico-chimiques du cadmium :

Les propriétés physico-chimiques du cadmium sont rassemblées dans le tableau I.1

Tableau I.1 Propriétés physico-chimiques du cadmium [4].

Symbole chimique	Cd
Aspect	Blanc brillant légèrement bleuté
Masse atomique	112,41 g /mole
Température de fusion	321 ⁰ C
Température d'ébullition	766 ⁰ C
Masse volumique liquide [321 ⁰ C]	8,37 g/cm ³
Masse volumique solide [20 ⁰ C]	8,65 g/cm ³
Densité	8,64
Solubilité	Soluble dans l'acide nitrique dilué et dans l'acide sulfurique concentré
Minerai d'origine	Scories de zinc
Numéro atomique	48
Rayon atomique	1,41 Angstrom

I.4 Propriétés physico-chimiques du Nickel :

Les propriétés physico-chimiques du nickel sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2 Propriétés physico-chimique du nickel [4].

Symbole chimique	Ni
Aspect	Métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile
Masse atomique	58,71 g /mole
Numéro atomique	28
Température de fusion	1453 ⁰ C
Température d'ébullition	2732 ⁰ C
Masse volumique solide [20 ⁰ C]	7,52 g/cm ³
Densité	8,9
Solubilité	Soluble dans l'acide nitrique dilue et ne réagit pas avec les bases
Minerais d'origine	Météorites
Rayon atomique	1,51 Angstrom

I.5.1 Domaine d'utilisation du Cadmium :

Le Cadmium et le zinc ont le même domaine d'utilisation en raison du voisinage de leurs propriétés physico-chimiques

- Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et dans la composition d'alliages antifriction

- Il est utilisé dans la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesures.

Le sel de cadmium est utilisé dans la photographie, dans la fabrication des feux d'artifice, du caoutchouc et de la porcelaine.

- Il est utilisé pour protéger l'acier contre la corrosion.
- Il est utilisé comme stabilisant pour les plastiques et les pigments car les meilleurs colorants sont à base de cadmium [5].

I.5.2 Domaine d'utilisation du nickel

Le nickel trouve une large gamme d'utilisation dans le domaine industriel.

- Une grande partie de la production du nickel sert dans la fabrication des alliages avec le cuivre, le fer, le magnésium, le zinc et le Chrome

Les alliages de nickel ont une grande résistance à la corrosion, ils sont utilisés dans les circuits d'eau de mer entre autres dans les unités de dessalement d'eau de mer

- Il est utilisé dans la fabrication de pièces de monnaie
 - On utilise le nickel dans d'autres domaines tels que :
 - Revêtement électrolytique ou chimique
 - La préparation des catalyseurs utilisés pour l'oxydation et la réduction des produits organiques
 - La production des emails de céramique et de verre
 - La production des batteries nickel- cadmium [6].

I.6 Sources de pollution par les métaux lourds

Chaque année des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits et ensuite dispersés dans la biosphère.

Aujourd'hui, personne ne doute qu'un des aspects de la dégradation de l'environnement réside dans l'évolution de la ville, d'une façon générale, et dans le développement industriel, en particulier. Les aspects globaux qui expliquent l'interaction du couple environnement/ville (zone industrielle, eaux usées.....), leurs implications sur la vie humaine sont vastes et complexes, les sources de la pollution peuvent être d'origine naturelle ou artificielle [3].

I.6.1 Les sources naturelles

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels ; deviennent des sources de contaminations des eaux dans les situations suivantes:

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

On estime que les volcans libèrent en moyenne annuellement dans le monde près de 800 à 1400 tonnes de cadmium. Il y a donc des sources de contamination naturelle; une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère: terre, air et océan.

I.6.2 Les sources artificielles

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes des métaux lourds existants. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux lourds. Le tableau suivant présente les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [4].

Tableau I.3 Les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde.

Elément	Flux lié à l'homme (tonne/année)	Flux naturel (tonne/année)
Cuivre	35.000	28.000
Cadmium	53.000	31.000
Zinc	132.000	45.000
Plomb	331.000	12.000
Nickel	52.000	29.000

I.7 Forme des métaux lourds dans les eaux :

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes.

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes [5] :

- Colloïdale ;
- Soluble ;
- En suspension.

Le tableau qui suit indique les différentes formes sous lesquelles se retrouvent les métaux lourds dans les eaux [4].

Tableau 1.4 Formes de quelques métaux dans les eaux.

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux	
Cadmium	Cd	Cd en suspension	
		Cd dissous	Sous forme ionique
			Sous forme complexe
Chrome	Cr	Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)	
		Cr dissous	Cr^{+6}
			Cr^{+3}
Plomb	Pb	Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
		Pb dissous Pb^{+2}	
Cuivre	Cu	Cu en suspension	
		Cu dissous	Sous forme ionique Cu^{+2} essentiellement, mais possibilité de Cu^{+1}
			Sous forme complexe
Etain	Sn	Sn en suspension (Oxyde,...)	
		Sn dissous Sn^{+2} , Sn^{+4}	
Nickel	Ni	Ni en suspension [$\text{Ni}(\text{OH})_2$, Cyanure de Ni, carbonate]	
		-Ni dissous	Ni ionique Ni^{+2}
			Ni complexe (Cyanure, EDTA,...)

I.8 Normes de rejets des métaux lourds dans l'eau

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 [6; 7].

Le tableau (I .5) présente les teneurs limites en métaux lourds dans les ordures ménagères (déchets secs), dans les boues d'épuration, dans les eaux industrielles et dans les égouts publics [8; 9].

Tableau I.5 Teneurs limites en métaux lourds.

Métal	Teneur moyenne dans les eaux industrielles (mg/l)	Teneur moyenne dans les ordures ménagères (g/t)	Teneur moyenne dans les sols secs (mg/kg)	Teneur moyenne dans les boues d'épuration (g/t) MES ^(*)	Teneur moyenne dans les égouts 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) [10; 11].

Tableau I.6 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en (mg/l).

Métal	Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en ($\mu\text{g/l}$).
Cadmium	5
Chrome	50
Nickel	50
Mercure	1.0
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	200
Cuivre	100
aluminium	200
Fer	200
Arsenic	50

I.10 Nuisances relatives aux métaux lourds

I.10.1 Effet biologique du cadmium pour l'homme

Les trois principales sources d'exposition de l'homme au cadmium sont : l'eau, l'air et les aliments

La concentration normale du cadmium dans l'air est de $0,001\mu\text{g/m}^3$ [11].

L'inhalation d'air contaminée par le cadmium peut avoir de graves répercussions sur la santé de l'homme

La concentration du cadmium dans l'eau est de 1ng/g

La concentration du cadmium dans certains aliments est de:

- $0,59\text{ mg/kg}$ poids frais dans le cas d'une chair
- $1,50\text{ mg/kg}$ poids frais dans le cas du foie
- $8,05\text{ mg/kg}$ poids frais dans le cas des reins
- $0,16\text{ mg/kg}$ pour les céréales

Le cadmium provoque :

- Des lésions rénales chez les travailleurs professionnellement exposés au cadmium
- Apparition de calculs rénaux
- L'exposition à des niveaux plus élevés peut causer de sérieux dommages pulmonaires et peut entraîner la mort
- Les fumées d'oxyde de cadmium sont des irritants pulmonaires sévères ; les poussières de cadmium sont des irritants moins puissants que les fumées

Même si l'adsorption par ingestion est basse, l'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium dans la nourriture peut causer des désordres osseux, incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie.

- L'ingestion à long terme, par une population japonaise, d'eau et de nourriture contaminée par le cadmium, a été associée à une condition incapacitante, la maladie « itai-itai »
- L'exposition chronique au cadmium provoque aussi, l'anémie, une coloration jaunâtre des dents, la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, dommage du nerf olfactif et la perte de l'odorat.
- Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes
- L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer de poumons. Le centre de recherche international sur le cancer a déterminé qu'il y a suffisamment de preuves chez l'homme quant à la cancérogenèse du cadmium et de ses composées [12].

I.10.2 Effet biologique du cadmium vis à vis des organismes marins

A- Sur les poissons :

- le cadmium provoque une lésion de la colonne vertébrale des poissons
- la présence du cadmium à des concentrations élevées entraîne une anémie du sang des poissons

B- Sur les algues :

- Le cadmium inhibe la croissance des algues à partir d'une concentration de 0,05 mg/l .

On peut avoir 50% de mortalité des algues au bout de quatre heures en présence du cadmium à 1,67mg/l [12].

I.10.3 Effet biologique du nickel pour l'homme

L'intégration quotidienne du nickel à partir de l'alimentation et de la boisson est estimée entre 300 et 600 µg/jour pour un adulte.

Certains aliments peuvent contribuer de manière importante à l'apport du nickel à l'organisme : thé, bière, café, qui peuvent contenir jusqu'à 100µg/100g, d'autre part les plats et les ustensiles de cuisines en alliage contenant du nickel peuvent augmenter l'apport du nickel à l'organisme

La toxicité du nickel se manifeste plutôt lorsqu'il est administré par injection ou lorsqu'il est pris en grande quantité.

Le seul produit contenant du nickel et considéré comme toxique est le carbonyle du nickel.

De nombreux cas d'empoisonnement par inhalation de ce produit ont été répertoriés chez les ouvriers de l'industrie du nickel

➤ L'inhalation accidentelle de nickel carbonyle cause généralement des effets toxiques aigus en deux étapes

1- Symptômes immédiats [maux de tête, vertiges, nausées, vomissements, insomnie] qui persistent quelques heures

2-Symptômes à retards [serrement thoracique, toux non productive, perturbation visuelle, faiblesse, lassitude]

➤ L'Inhalation accidentelle de particules métalliques de nickel peut causer une pneumonie. Par exemple un soudeur est mort d'un syndrome de détresse respiratoire aigu après avoir inhalé des fumées de fines particules produites par le procédé de soudure métallique à arc

➤ Une des causes les plus fréquentes de la dermatite de contact dans le monde entier est l'allergie aux alliages et aux composés de nickel.

➤ La sensibilisation cutanée se produit fréquemment suite à des expositions aux pièces de monnaie contenant du nickel

➤ Le nickel s'accumule dans la muqueuse nasale chez les ouvriers exposés. Sa concentration est proportionnelle à la durée de l'exposition, puisque sa demi-vie biologique est de trois ans et demi, sa concentration demeure élevée même après cessation de l'exposition ce qui peut provoquer un cancer de l'appareil respiratoire [13].

I.10.4 Effet biologique vis-à-vis des organismes marins

La toxicité du nickel pour les organismes marins est considérée comme faible. Cette toxicité devient significative pour des concentrations variant entre 0,030 et 0,107mg/l chez les mollusques d'eau de mer. Une concentration de 0,106 mg/l peut conduire à une réduction significative de la production des œufs [14].

II.1 Introduction :

On entend par substances polluantes pour l'eau, celles qui provoquent les modifications de ses propriétés ou qui changent l'une de ses principales caractéristiques. Parmi ces composés, à côté des substances biologiquement dégradables ou décomposables on compte également de nombreux polluants difficilement dégradables ou décomposables comme les huiles, les détergents, les résidus de pesticides, les métaux lourds ou certains hydrocarbures.

L'eau doit être dans un état tel que les organismes puissent y vivre, se développer et se reproduire sans entraves. Pour atteindre ce but, il est essentiel que les apports en polluants vers les eaux soient réduits, voire évités, quel que soit leurs origines : ménagères, artisanales, industrielles, agricoles ou autres.

Pour cela de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des méthodes efficaces permettant d'éliminer les métaux lourds des eaux résiduaires.

II.2 Techniques biologiques de traitement des effluents :

Les procédés d'épuration à boues activées consistent en l'utilisation d'un réacteur aérobique où des microorganismes sont dispersés dans un liquide aéré, sous forme de petits amas appelés « bioflocs ». Cette biomasse est composée de protozoaires, bactéries, algues, champignons, et métazoaires.

Cette biomasse est utilisée pour la dégradation de la pollution organique biodégradable.

Les procédés à boues activées sont à la fois économiques, et ne génèrent pas des composés toxiques [16].

Ces procédés sont capables de réduire la demande biologique en oxygène DBO₅, ainsi que la dégradation de l'ammoniaque en nitrates, à leurs tours, les nitrates sont oxydés en azote gazeux, les composés phosphorés sont aussi éliminés par ces procédés.

Les éléments métalliques peuvent être aussi éliminés par le traitement biologique, les boues activées peuvent éliminer une concentration de l'ordre de 80% du Cd présent dans l'eau au bout de 10 heures de contact [17].

II.3 Les méthodes classiques :

Parmi ces méthodes on peut citer :

II.3.1 L'échange d'ions :

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec

d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible [18,19].

Une grande étape dans le domaine des échangeurs d'ions a été franchie avec la synthèse, aux Etats-Unis, par G.F.D'Alelio, de résines en polystyrène sulfonée échangeuses de cations (1942).

En 1949, Mc Burney parvient à synthétiser des résines échangeuses d'anions à réseau **polystyrenique**. Ces hauts polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs. Ils ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle *les résines échangeuses d'ions*, dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'avoir une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges. Un développement considérable des applications de ces résines échangeuses d'ions a de ce fait vu le jour [19].

Les échangeurs d'ions les plus importants sont les résines synthétiques. On peut les préparer en jouant sur la nature de la résine, la taille des pores, le degré de pontage et le groupement fonctionnel

Le domaine d'utilisation des résines échangeuses d'ions sont :

- L'élimination des substances indésirables telles que les cyanures et les sels minéraux
- Le traitement des eaux de rinçage, des eaux de galvanoplastie en vue de la récupération d'acide chromique et d'eau déminéralisée [20].
- Dans le cas de métaux présents à l'état de complexes ou **acide**, la récupération doit se faire dans le premier cas par échange d'anions et dans le second cas par échange de cations [21].
- L'utilisation d'une résine fortement acide est préconisée pour l'élimination du zinc. Les échangeurs d'ions peuvent être régénérés et permettent de récupérer les métaux lourds. Cependant leurs emplois sont limités par la présence d'impuretés dissoutes et de matières organiques [22].

L'échange d'ions peut être appliqué comme traitement final ou comme procédé de récupération. C'est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace. Quant à l'élimination des éléments métalliques de l'eau par ce procédé, il est possible de récupérer les métaux retenus sur les résines, ce qui présente un avantage économique non négligeable [21]

II.3.2 La précipitation chimique :

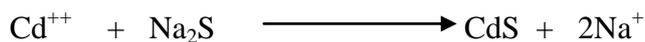
La précipitation chimique conduit, à la suite d'une réaction chimique à la formation de complexes insolubles qui peuvent par la suite être éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration

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, de plus elle est relativement peu onéreuse

La formation des hydroxydes métalliques nécessite un pH alcalin de l'ordre de 10 [6].



Le cadmium peut être précipité sous forme de sulfure par addition de sulfure de sodium ou en présence de gaz sulfureux suivant la réaction



II.3.3 La neutralisation :

La neutralisation est une méthode de dosage des bases et des acides dont le but est :

- Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7.5 et 8.5).
- Transformer les métaux lourds en composés insolubles sous forme d'hydroxydes ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration [23].

Si les métaux lourds se présentent à l'état d'ions complexes, il faut avant neutralisation, détruire les complexes métalliques par oxydation ou par précipitation.[19]

II.3.4 La flottation :

La flottation est un procédé de séparation (solide – liquide) ou (liquide – liquide) où les différentes compositions du matériau sont séparées par relativité hydrophile ou hydrophobe.

Elle consiste à formuler un ensemble (particule + bulle d'air + réactif) plus léger que l'eau, donc flottant

Ces particules considérées hydrophobes se fixent sur les bulles d'air pouvant être transportés de bas en haut dans une couche d'écume. Parmi les matières flottables, nous pouvons citer : les fibres de celluloses, les boues activées, les bactéries spores isolées, les protéines de poissons, les algues et le charbon actif et non actif [24].

II.3.5 La Flocculation-coagulation :

La flocculation-coagulation consiste à ajouter des agents chimiques à des dispersions de colloïdes en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floes. La coagulation implique donc d'une part, la réduction de charges électriques superficielles et d'autre part la formation d'hydroxydes complexes sous forme de flocons.

Ces réactions d'oxydoréductions sont capables d'oxyder et de colorer les matières organiques [25].

II.3.6 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, complexation, chélation, et micro précipitation.) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires) [26].

La biosorption est largement utilisée pour l'élimination des polluants organiques et / ou minéraux.

a- Elimination des phénols :

La biosorption est utilisée comme méthode efficace et moins chère pour l'élimination des phénols qui sont des produits toxiques.

Han-Qing Yu et collaborateurs [27] ont utilisé une biomasse fongique sous forme de micelles *Phanerochaete chrysosporium*. Ils ont trouvé des capacités d'adsorption de 3.7, 1.7, 1.6 et 1.0 mg/g respectivement pour les composés 4-2 dichloro phénol, 4-chloro phénol, 2-chloro phénol et phénol. Le temps d'équilibre atteint pour l'ensemble des composés est de 120 min et l'adsorption suit le modèle de Freundlich

b- Elimination des métaux lourds :

Y. Bal et collaborateurs [28] ont utilisé la biomasse de *Pleurotus mutilus* pour l'élimination du cuivre. Ils ont comparé la capacité de la biomasse *Pleurotus mutilus* avec celle de la chitine et de la chitosan. Le pH optimal pour l'adsorption est d'environ 6.0 et la capacité de rétention du Cu (II) est de 23.42 et 30 mg/g respectivement pour une biomasse brute et traitée par NaOH 5 %. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 60 min. Wang Jianlong et collaborateurs [29] ont étudié l'élimination du plomb (II) par un

champignon comestible *Pleurotus ostreatus* immobilisé sur le gel d'alginate de calcium. La capacité de rétention maximale du plomb est de 121.21 mg/g et l'équilibre est atteint au bout de 45 min avec une cinétique de pseudo premier ordre. Les isothermes les plus proches des données expérimentales sont celles de Freundlich et de Langmuir avec des coefficients de corrélation de 0.9752 et 0.9456 respectivement. L'analyse par FTIR montre que les groupements amide sont largement responsables de l'adsorption du plomb

Arzu. Y. Dursun [30] ont utilisé un champignon *Aspergillus Niger* prétraité par NaOH pour l'élimination du Cu(II) et du Pb(II). Le pH optimal correspondant à une meilleure capacité d'adsorption est de 5 et 4 pour les deux métaux respectivement. L'élévation de température de 20 à 35°C a entraîné une augmentation de la capacité d'adsorption. Ils ont montré que pour une concentration initiale de 150 mg/l en cuivre, la capacité d'adsorption croît de 20.7 à 25.8 mg/g soit une augmentation de 25 %. Par contre pour le Plomb, elle passe de 22.8 à 29 mg/g soit une augmentation de 27 %.

M, Joana Neiva Correia et collaborateurs [31], ont utilisé une biomasse de liège pour le traitement des effluents contenant du Cu(II), du Zn(II) et du Ni(II). Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont de 0.63, 0.76 et 0.34 meq/g pour Cu(II), Zn(II) et Ni(II) respectivement. Ils ont montré que l'échange ionique joue un rôle prédominant dans les phénomènes d'adsorption et ils ont pu mettre en évidence que les fonctions carboxyliques sont en grande partie responsable de l'adsorption de ces trois métaux

R.Jalali et collaborateurs [32] ont utilisé plusieurs algues marines pour l'élimination du plomb et l'équilibre a été atteint au bout des trois premières heures. Les valeurs des capacités maximales sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau II.1 Capacité d'adsorption du plomb pour différentes algues

Couleur d'algue	Nom d'algue	Capacité maximale en mg/g
Algues marron	<i>Sargassum hystrix</i>	265
	<i>Sargassum natans</i>	224
	<i>Padina pavonia</i>	210
Algue verte	<i>Ulva lactuca</i>	125
	<i>Cladophora glomerata</i>	75
Algue rouge	<i>Gracilaria corticata</i>	50
	<i>Gracilaria canaliculata</i>	36
	<i>Polysiphonia violacea</i>	100

c- Elimination des colorants :

Atul Kumar Mittal et collaborateurs [33] ont utilisé deux types de biomasses fongiques : *Phellinus igniarius* et *Fomes fomentarius* pour l'élimination de deux colorants, le bleu de méthylène et le Rhodamine B. Ils ont montré que le modèle de Langmuir répond mieux aux données expérimentales. La capacité d'adsorption maximale est de 202.38 mg/g et 232.73 mg/g pour le bleu de méthylène et 36.82 mg/g et 25.12 mg/g pour le Rhodamine B pour les deux biomasses *P igniarius* et *F fomentarius*. Par ailleurs, ils ont montré que la force ionique diminue la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, mais n'a pas d'effet significatif sur la Rhodamine B3.

II.4 Les méthodes électrochimiques

Ce sont des méthodes caractérisées par la simplicité de leurs mise en œuvre, elles font appel à l'utilisation de l'énergie électrique.

II.4.1 L'électrolyse :

C'est une méthode de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse se compose de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode et une cathode [34].

II.4.2 L'électrodialyse :

C'est une opération qui se réalise dans un électro dialyseur. 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 [35].

II.4.3 Electrolyse-électrodialyse :

On l'appelle aussi « électro-électrolyse », elle compte les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse entre deux électrodes [35].

II.5 L'adsorption :

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à 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 [34].

Conclusion :

On constate que beaucoup de méthodes sont utilisées pour l'élimination des polluants existant dans les milieux aquatiques. Ces méthodes peuvent être physico-chimiques ou biologiques. Ces procédés sont d'une importance variable selon le coût et le matériel nécessaire pour le traitement. Chaque méthode a ses propriétés, et son domaine d'application.

Les méthodes d'adsorption sont largement utilisées pour le traitement des effluents de faibles concentrations. Les procédés utilisant les résines échangeuses d'ions sont coûteux. Les procédés biologiques ne sont efficaces que pour les matières biodégradables.

III.1 Introduction

Les parois de nombreux micro-organismes; morts ou vivants, tels que les bactéries, les algues, constituent des capteurs efficaces pour des cations en solution aqueuse [36]. Les métaux lourds, extrêmement nocifs pour l'environnement, peuvent être piégés efficacement par ces micros –organismes.

Ces dernières années, plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin d'utiliser des adsorbants tels que les champignons, algues et bactéries pour traiter les eaux faiblement chargées en métaux lourds.

III.2 Définition de la biosorption

La biosorption est le terme général utilisé pour décrire les propriétés que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons,..) à capter des ions métalliques (Pb, Cr, Cu, Ni,..), des composés organiques ou inorganiques et des radionucléides (uranium, thorium,) à leur surface par complexation ou par échange d'ions [37].

III.3 Domaines d'application de la biosorption

La biosorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches au cours de ces dernières années et présente une option intéressante pour les traitements des divers types de polluants.

L'utilisation de la biosorption semble intéressante dans les domaines d'applications suivants [37] :

- Détoxification des eaux riches en métaux.
- Détoxification des eaux usées riches en polluants organiques.
- Décontamination des eaux usées radioactives.
- Récupération des métaux précieux en solution très diluée.
- Récupération des métaux dans les solutions de traitement de minerais.
- L'épuration des eaux résiduaires riches en polluants organiques.

III.4 Les avantages de la biosorption

- 1- Une capacité d'adsorption des ions métalliques même à faible concentration.
- 2- Une capacité d'adsorption sélective d'un métal en laissant les autres métaux en solution.
- 3- Une réutilisation du biosorbant plusieurs fois après sa régénération.

- 4- La disponibilité de biosorbant à bon marché (ou gratuitement).
- 5- La biomasse peut être obtenue par fermentation industrielle et en grande quantité [37].

III.5 Les biosorbants

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

Les algues, les bactéries, les champignons filamenteux et les diverses levures se sont avérés être des biosorbants puissants des divers métaux et d'autres polluants pouvant exister dans les effluents industriels et les diverses eaux polluées.

III.6 Sources et provenances des biosorbants

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 faibles diamètres,
- une bioaccumulation de polluants.

Les divers biosorbants sont soit:

- récupérés gratuitement à partir des déchets industriels,
- disponibles dans la nature en quantités importantes,
- cultivés car leurs croissance est rapide,
- conçus à partir d'autres microorganismes [38].

III.7 Avantages de l'utilisation des biosorbants

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont:

- un coût très bas (généralement récupérés à partir des déchets,
- des taux d'élimination élevés,
- une sélectivité remarquable,
- une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,
- ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- ne produisant pas de déchets notables,

L'utilisation des biomasses mortes offre encore certains avantages par rapport aux biomasses vivantes comme :

- une meilleure capacité d'adsorption,
- une insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- stockage à l'état sec,
- ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- possibilité des recyclages multiples sans dégradation [37].

III.8 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption

Un nombre important de biosorbants est utilisé particulièrement pour décontaminer des eaux chargées en métaux lourds; on distingue [39].

III.8.1 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. On peut réduire cette sensibilité de différentes façons, mais le mieux est d'utiliser des cellules mortes [39].

III.8.2 Biosorption par des cellules mortes

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent fixer les ions métalliques à l'état sec, et peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés [39].

III.9 Biosorption des métaux lourds

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. Dans ce contexte, nous citons quelques travaux de recherches :

D. Feng et *C. Aldrich* [40] ont étudié l'élimination des métaux lourds par adsorption sur l'algue *Ecklonia maxima* en système batch. Les équilibres d'adsorption du Cu, Pb et du Cd peuvent être représentés par les isothermes de Langmuir et la capacité d'adsorption de l'algue sèche pour les ions Cu, Pb et Cd était approximativement de 85-94, de 227-243 et de 83,5 mg/g, respectivement.

Runping Han et al [41] ont étudié la biosorption dynamique des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} d'une solution aqueuse par la *paillette (chaff)*. L'effet des paramètres importants tels que la valeur du pH, le débit, la concentration des ions a été étudié. Le modèle de Thomas a été appliqué à l'adsorption des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} pour différentes conditions opératoires afin de déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne et de tracer les courbes de percée.

III.10 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds

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 [39].

III.11 Nature et classification des biomasses

La biosorption se base sur la propriété que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons...) à pouvoir capter des ions métalliques ou des complexes ou des composés organiques sur les parois cellulaires [39].

III.11.1 Classification des biomasses

Un nombre important de biomasse est utilisé particulièrement pour décontaminer les eaux usées (métaux lourds, Ni, Cd, Cu...), on distingue:

III.11.1.1 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, dotés de métabolismes, et capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives.

III.11.1.2 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.

Tamer Akar et Sibel Tunali [42] ont étudié la biosorption des ions Cd^{+2} et Cu^{+2} par l'algue *Botrytis cinerea*. Cette biomasse a présenté une capacité élevée de biosorption soit $17,03 \pm 0,76$ mg/g dans le cas des ions Cd^{+2} et $9,23 \pm 0,64$ mg/g dans le cas des ions Cu^{+2} . Les données d'équilibre d'adsorption obtenues dans ces conditions optimales ont été évaluées par des modèles d'isotherme de Freundlich et de Langmuir.

III.11.1.3 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.

Y. Bal et L. Bouamrane [28] ont étudié l'élimination des ions Cu^{+2} d'une solution aqueuse par la biomasse fongique *Pleurotus mutilus* dans un système en batch. Les conditions opératoires optimales de biosorption obtenues sont : pH initial de 6, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, une quantité de biomasse de 100mg, une concentration des ions comprise entre 15 et 1000 mg/l. Cette biomasse a présenté une capacité de biosorption en Cd^{+2} de 7,03 mg/g.

III.12 Description de la biomasse *Pleurotus mutilus*

La biomasse brute «*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 production des antibiotiques.

Pour une utilisation adéquate de cette biomasse dans la fixation des ions, cette biomasse a subi un traitement préalable pour augmenter ses capacités adsorbantes. Le nom le plus commun de cette biomasse est *Omphalina mutila*.

III.12.1 Morphologie de *Pleurotus mutilus* [43]

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.
- Chaire très mince et fragile, blanche, insipide et inodore.

III.12.2 Taxonomie

- Le règne: fungi
- Classe: basidiomycètes
- Ordre: tricholomatales
- Famille: pleurotus
- Espèce : pleurotus mutilus



Figure III.1 Aspect morphologique du *Pleurotus mutilus*.

III.12.3 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 [43].

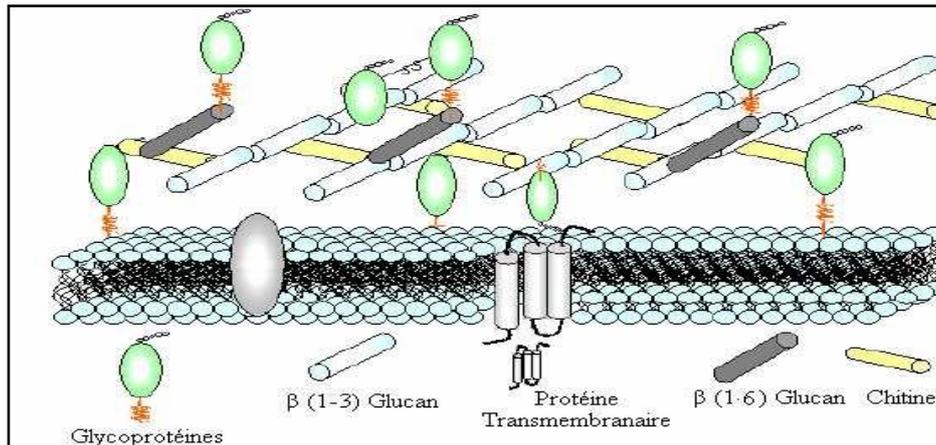


Figure III.2 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique.

III.12.3.1 Structure de la chitine et la chitosane

La *chitine* est un polysaccharide, de structure linéaire. C'est un polymère de *N*-acétyl-glucosamine (*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 *chitosane* est 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 (III.3) montre la structure de la *chitine* et de la *chitosane* [43].

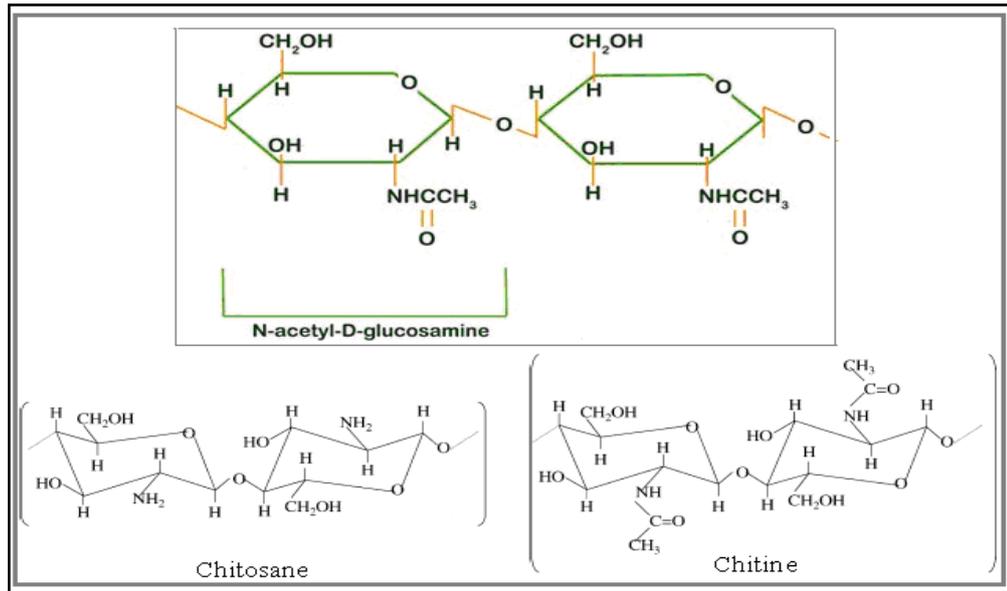


Figure III.3 : Structure de *la chitine* et de *la chitosane*.

III.12.3.2 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 [44].

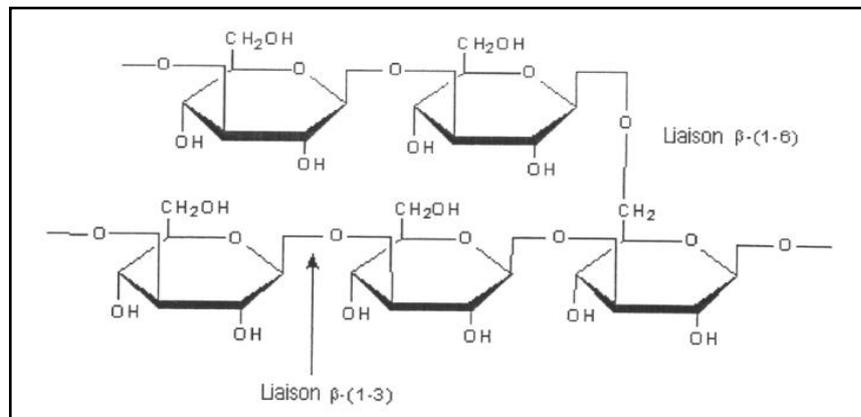


Figure III.4 : Structure du β- glucane.

III.12.3.3 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 est dans la plupart des cas $C_n(H_2O)_n$, ce qui explique qu'ils sont également nommés hydrates de carbone [43].

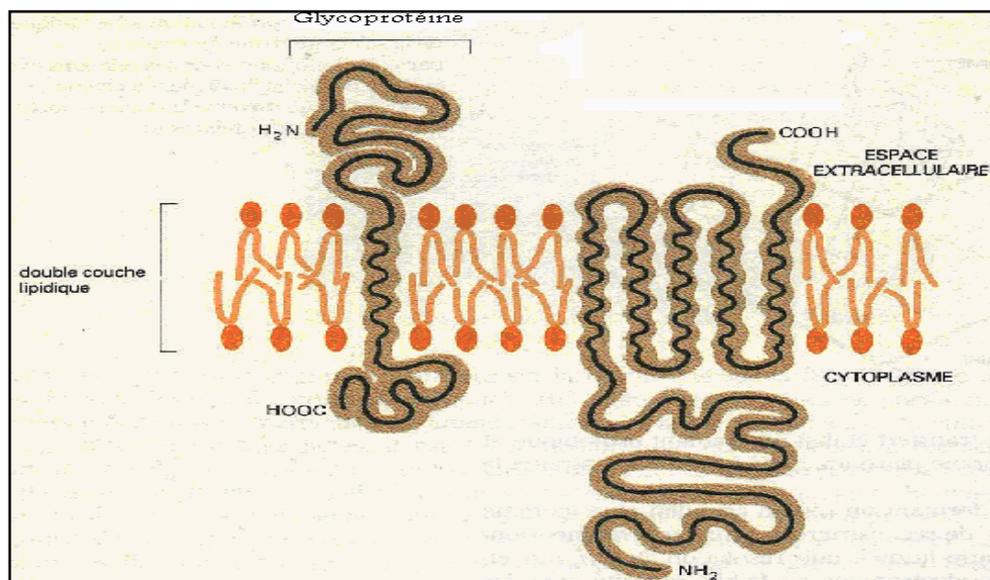


Figure III.5 : Structure du Glycoprotéine.

IV.1 Introduction :

L'adsorption représente une technique largement utilisée dans les procédés industriels. Parmi ces derniers nous citons la décoloration des huiles par le charbon actif, la désodorisation par la bentonite et le traitement des effluents contenant les métaux lourds par biosorption. Le procédé d'adsorption est souvent choisi pour son coût relativement bas et son efficacité même pour de faibles concentrations [45].

IV.2 Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène qui consiste en la rétention d'un soluté à l'interface solide - fluide. La concentration au niveau de cette interface est supérieure à celle dans la masse du fluide. La surface de la phase qui attire les constituants de la phase fluide est appelée *adsorbant*, les molécules ainsi adsorbées constituent *l'adsorbat*. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de l'adsorbant, on dit qu'il y a adsorption.

Il existe deux types d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption [46].

IV.2.1 Physisorption :

Abréviation de physical adsorption en anglais, signifie que l'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant est de nature Van Der Waals (interaction dipolaires). Ces interactions sont faibles mais interviennent à des longues distances et l'énergie libérée lorsqu'une molécule est adsorbé est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation. Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kcal/mol. C'est le cas de l'adsorption de H₂ sur une variété de matériaux [47]. La nature chimique d'une molécule adsorbée n'est pas modifiée.

C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide et ne peut avoir lieu qu'à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbât.

IV.2.2 Chimisorption :

Abréviation de chemical adsorption en anglais, dans ce cas les molécules ou les atomes adhèrent à la surface en formant une liaison chimique (généralement covalente) et tendent à se loger dans des sites pour lesquels le nombre de coordination avec le substrat est maximum, l'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle relative à la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 Kcal/mol.

Les différences entre les deux types d'adsorption sont rassemblées dans le tableau suivant :
Comparaison des deux types d'adsorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal / mol	Supérieur à 10 kcal / mol
Liaison	Physique de Van der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouches

IV.3 Les facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'adsorption, parmi ces paramètres nous citons [48]

➤ La nature et le type de l'adsorbant :

Généralement, un solide polaire adsorbe bien un fluide polaire, il en est de même pour les solides non polaires qui adsorbent préférentiellement les fluides non polaires

Les caractéristiques de l'adsorbant jouent un rôle important dans le processus d'adsorption, ces caractéristiques sont :

La surface spécifique : elle peut s'étendre de 1 m²/g à plus de 1500 m²/g ,

Le volume des pores et leurs distributions,

Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant

➤ La nature de l'adsorbât

Elle est caractérisé par :

Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant polaire

Son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation sa la masse moléculaire ;

Sa structure moléculaire, l'adsorption d'une substance donnée croit avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les pores de l'adsorbant

➤ Orientation des molécules adsorbées

L'orientation des molécules adsorbées en surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution

➤ **Les concentrations des substances à adsorber**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables, plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant

➤ **La nature du milieu**

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminant.

Certains facteurs physiques comme la température et l'agitation peuvent également influencer sur le processus d'adsorption.

IV.4 La désorption :

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse. On peut envisager les différents modes de désorption [49]

- Désorption par déplacement
- Désorption par élévation de température
- Désorption par élution
- Désorption par diminution de pression

IV.5 Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption est un procédé très efficace qui offre à l'industrie une grande gamme de solutions pour les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie

- La décoloration des jus sucrés
- La purification des divers produits pétroliers
- La purification des graisses animales et végétales
- Décoloration et traitement des eaux
- Le séchage

IV.5 Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur le phénomène

d'adsorption ; elle permet de connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer les qualités d'un adsorbant.

Il est admis, en général que le processus dynamique de l'adsorption tant en phase liquide que gazeuse peut être divisé en 3 étapes :

Etape 1. Le transfert de masse externe :

Cette étape implique le transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface de la particule d'adsorbant.

Etape 2. L'adsorption :

Cette étape est considérée comme extrêmement rapide. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption faisant ainsi intervenir les paramètres classiques du transfert de masse (diffusivité moléculaire, nombre de Reynolds...) aux quels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage turbulent de l'adsorbât sur l'adsorbant.

Etape 3. Le transfert de masse interne :

Cette étape impliquant la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption permet une meilleure connaissance des phénomènes prédominants de l'adsorption [50, 51,52].

IV.6.1 . Constante de vitesse d'adsorption :

La constante de vitesse d'adsorption k , est donnée par la relation de **Lagergreen** [53].

Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, nous utilisons la relation suivante :

$$\log \frac{q_e}{(q_e - q)} = \frac{k_1}{2.3} t \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q : quantité du soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

t : temps (s).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1})

Si la cinétique est d'ordre 2, nous utilisons la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q)} = k_2 t + \frac{1}{q_e} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q : quantité du soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

t : temps (s).

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

en fait, Pour déterminer l'ordre d'une réaction, il suffit de suivre l'évolution de la quantité adsorbée « q » en fonction du temps, on porte ensuite $\ln(q_t) = f(t)$. Si celle-ci est une droite, la réaction est d'ordre 1, dans le cas contraire on trace $1/q = f(t)$, s'il s'agit d'une droite, la réaction est d'ordre 2.

Dans les deux cas, les droites tracées nous permettent de déterminer la constante de vitesse k (k_1 , k_2).

IV.6.2 Modèle de transfert de matière externe :

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé repose sur l'application de la loi de Fick , en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- ❖ La concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$,
- ❖ La concentration de la solution tend vers la concentration initiale C_0 ,
- ❖ La diffusion intra particulaire est négligeable, ce qui nous amène à négliger le transfert de matière dans la particule [45].

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \cdot S \cdot (C - C_s) \quad (\text{Eq.IV.3}) \quad \text{et} \quad S = \frac{6 \cdot C_B}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Avec :

C : concentration du soluté en solution à l'instant t (mg/l),

C_s : concentration du soluté à la surface de la particule (mg/l),

β : coefficient de transfert de matière externe (m/s),

S : surface volumique (m^{-1}),

C_B : concentration en biomasse (g/l),

d_p : diamètre moyen du grain de la biomasse (m),

ρ_{app} : masse volumique apparente. (kg/m^3).

Le coefficient global de transfert de matière β est déterminé par la pente de la courbe de l'équation suivante à $t = 0$.

Donc quand $t \rightarrow 0$ on a : $C_s \rightarrow 0$ et $C \rightarrow C_0$; l'équation (Eq.IV.3) devient :

$$\left(\frac{d(C/C_0)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -\beta \cdot S. \quad (\text{Eq.IV.5})$$

La représentation graphique de la fonction $C/C_0 = f(t)$ permet de déterminer le coefficient de transfert de matière externe β .

IV.6.3 Modèle de transfert de matière intra particulaire :

Le modèle de transfert de matière intra particulaire repose sur la deuxième loi de Fick. **WEBER et MORRIS** [54] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire pour un temps court en considérant les hypothèses suivantes :

- ❖ La distribution initiale dans la sphère est constante,
- ❖ La concentration à la surface est égale à la concentration initiale pour $t > 0$.
- ❖ La concentration du soluté à l'intérieur de la particule est nulle à $t = 0$.

$$q = K_w \cdot t^{1/2} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

$$K_w = \frac{12 \cdot q_e \cdot (D_w / \pi)^{0.5}}{d_p} \quad (\text{Eq.IV.7})$$

Avec :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

t : temps (s),

D_w : coefficient de diffusion intra particulaire (m^2/s),

d_p : diamètre de la particule adsorbante (m),

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

K_w : coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg/g s}^{1/2}$),

Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption.

URANO et TACHIKAWA [55] ont proposé un autre modèle pour le calcul du coefficient de diffusion intra particulaire pour un temps long, dans ce modèle la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse globale de sorption.

Ce coefficient est calculé en passant à la forme linéaire de la deuxième loi de Fick. Il est donné par l'équation ci-dessous :

$$-\log[1 - (q/q_e)^2] = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot D_w}{2,3 d_p^2} \cdot t \quad (\text{Eq.IV.8})$$

Avec :

q : quantité du soluté adsorbé au temps t (mg/g).

q_e : capacité d'adsorption ultime « à l'équilibre » (mg/g).

d_p : diamètre de la particule adsorbante (m).

D_u : coefficient de diffusion intra particulaire (m^2/s).

IV.7 Isothermes d'adsorption :

Les phénomènes d'adsorption sont généralement déterminés par les capacités des adsorbants à fixer les différents constituants d'un mélange. Il est par conséquent essentiel de connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les équilibres d'adsorption sont regroupés en 5 grands types [56].

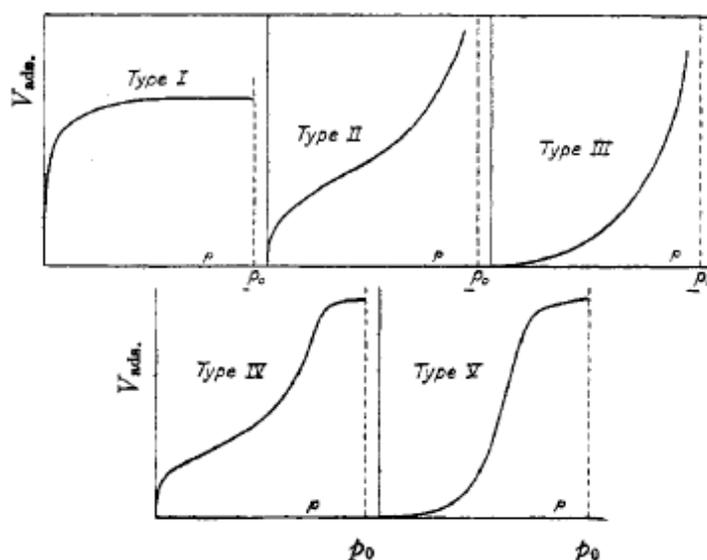


Figure IV.4. Les différents types d'isothermes d'adsorption

Les données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption [57].

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types :

Les isothermes de type I est généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant une distribution large des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire (saturation).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Les isothermes de type V traduisent l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible [57].

Les isothermes d'adsorption en monocouches sont généralement obtenues dans le cas où l'adsorption ne dépasse pas une couche d'adsorbat sur la surface d'adsorbant. C'est le cas de l'isotherme de type I. Elle est régie par les lois suivantes :

IV.7.1 Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de *Langmuir* [58] est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- ❖ Une seule molécule est adsorbée par site,
- ❖ Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- ❖ Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq.IV.9})$$

Avec :

q : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par la relation (Eq.IV.9) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de distribution $K_D=1/b$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq.IV.10})$$

IV.7.2 Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de *Freundlich* [59] est une isotherme empirique, qui contrairement à celle de Langmuir tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.IV.11})$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g ou mole/g).

C_e : concentration des ions à l'équilibre (mg /l ou mole /l).

K_n : constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant).

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + (1/n) \text{ Ln } C_e \quad (\text{Eq.IV.12})$$

V.1 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.

V.2 Prétraitement et caractérisation de la biomasse *Pleurotus mutilus*

V.2.1 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.

V.2.2 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 [60]. 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 100 et 160 µm.

V.3 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.

V.3.1 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 [61].

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

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:

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

V.3.2 Surface spécifique

La surface spécifique par rapport à la masse de la biomasse peut être calculée selon l'équation [61] :

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{app}} d_{\text{particule}}}$$

Où :

S : surface spécifique de la biomasse (m^2/g).

$d_{particule}$: diamètre moyen du grain du biosorbant (μm).

ρ_{app} : masse volumique apparente du biosorbant (g/m^3).

Les résultats de la caractérisation physique de la biomasse sont regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.

Paramètres	Biomasse brute
Granulométrie (μm)	100-160
d_p (μm)	150
ρ_{app} (g/cm^3)	0,57
S (m^2/g)	0,070

V.3.3 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 [62]. 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.

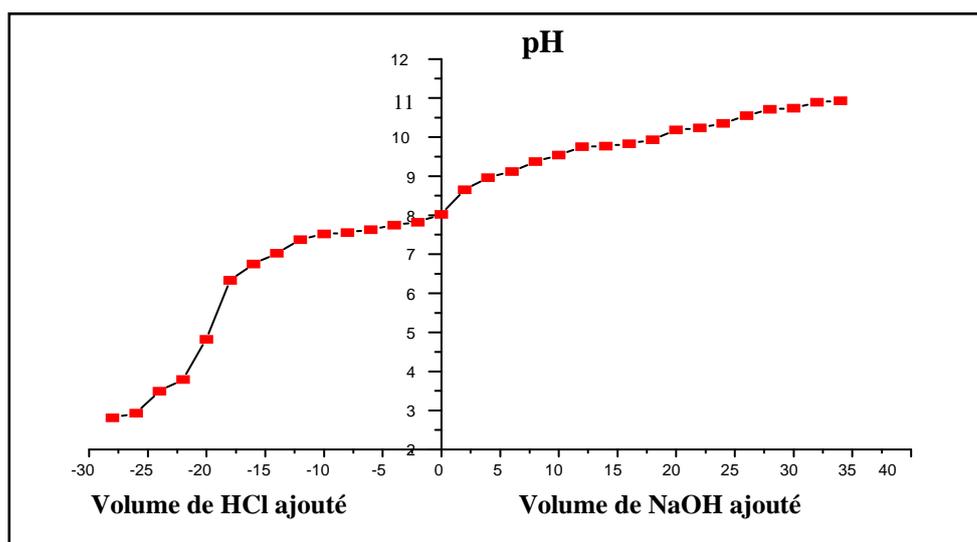


Figure V.1 : Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et NaOH ajoutés à la solution contenant la biomasse brute.

A partir de la figure (V.1) 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.

V.3.4 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 [60] :

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

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 (m²/g)

a : concentration de la biomasse (g/l)

F : constante de Faraday (69368 Cb/mol)

La charge globale de la biomasse *Pleurotus mutilus* brute varie en fonction du pH du milieu comme le montre La figure (V.2)

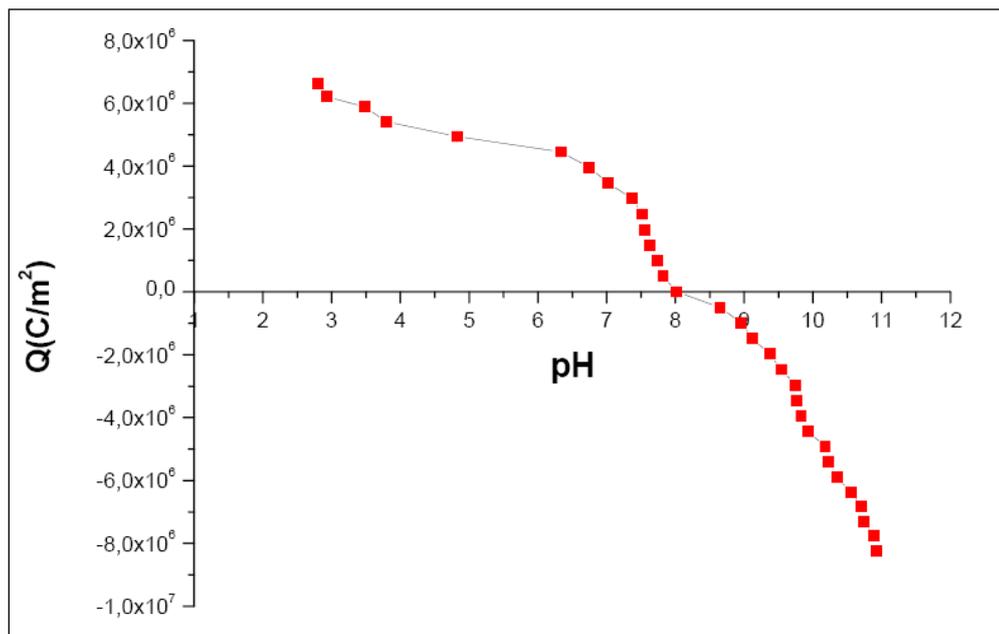


Figure V.2 : Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu.

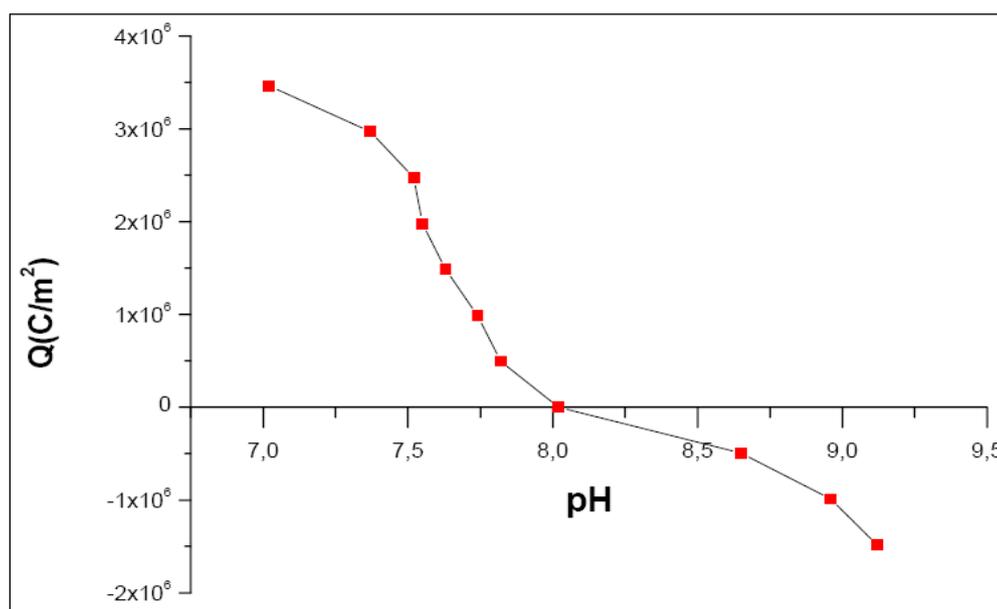


Figure V.3 : Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu compris entre 6,5 et 9,5.

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 pH=8 (figure (V.3)), elle est négative pour des pH>8.

V.3.5 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.

Elle peut être calculée selon l'équation [63] :

Où :

q : capacité d'échange ionique en (eq/g)

C : concentration de l'acide ou de la base ajoutée (mol/l)

V_1 : volume ajouté de HCl ou de NaOH pour la valeur de pH.

V_2 : volume ajouté de HCl ou de NaOH à blanc pour obtenir la même valeur de pH

m : masse de la biomasse.

La figure (V.4) présente l'évolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.

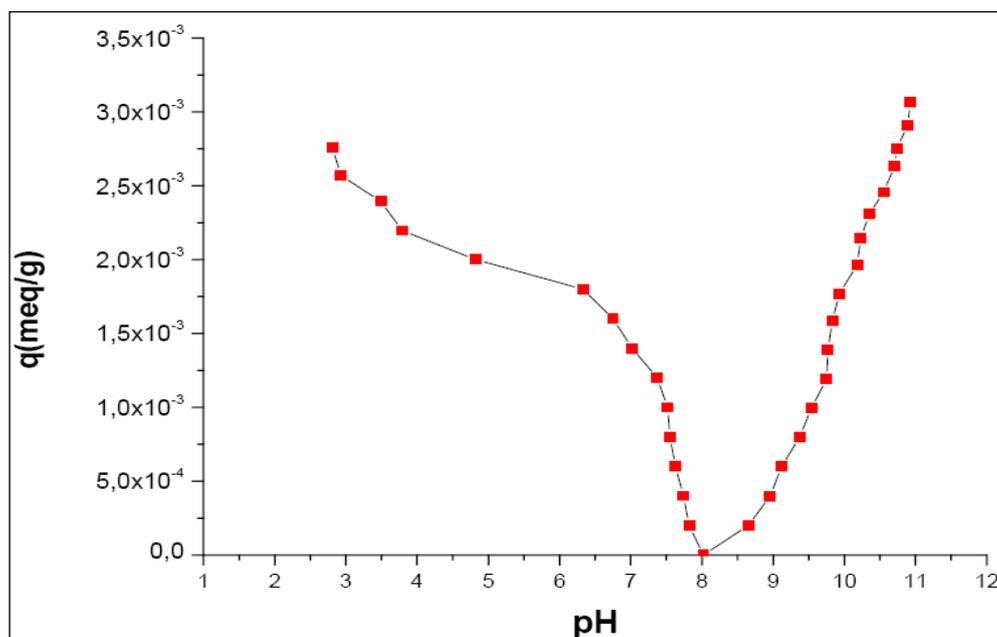


Figure V.4 : Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.

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⁺.

V.4 Détermination des caractéristiques structurales

V.4.1 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 :

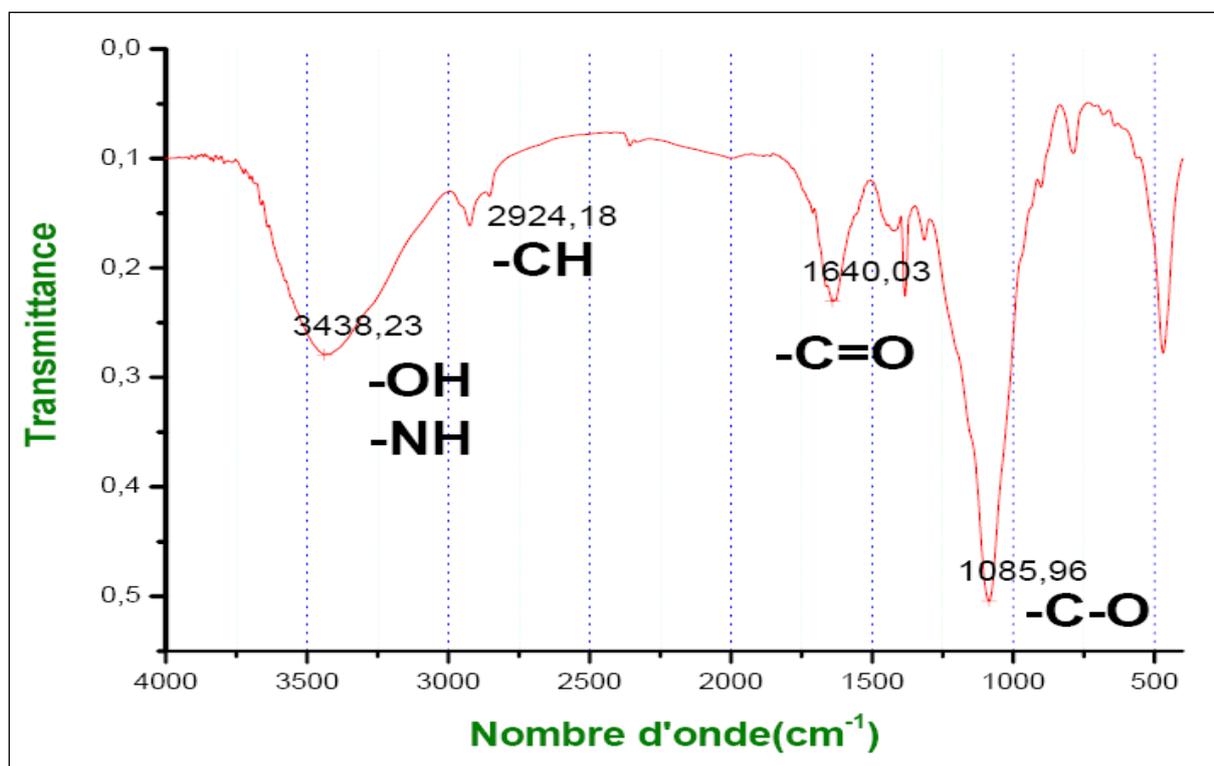


Figure V.5 : Spectre infrarouge de la biomasse brute.

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 (V.2).

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

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements fonctionnels
3438,23	-OH aux molécules -NH (Amine primaire : -NH ₂) -NH (relative aux amides primaires : -N-C-O)
2924,18	-CH (relative aux groupements -CH ₂ -)
1640,03	-C=O (amides primaires, secondaire, acides carboxyliques)
1085,96	-C-O- (acide carboxyliques)

V.4.2 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 (%).

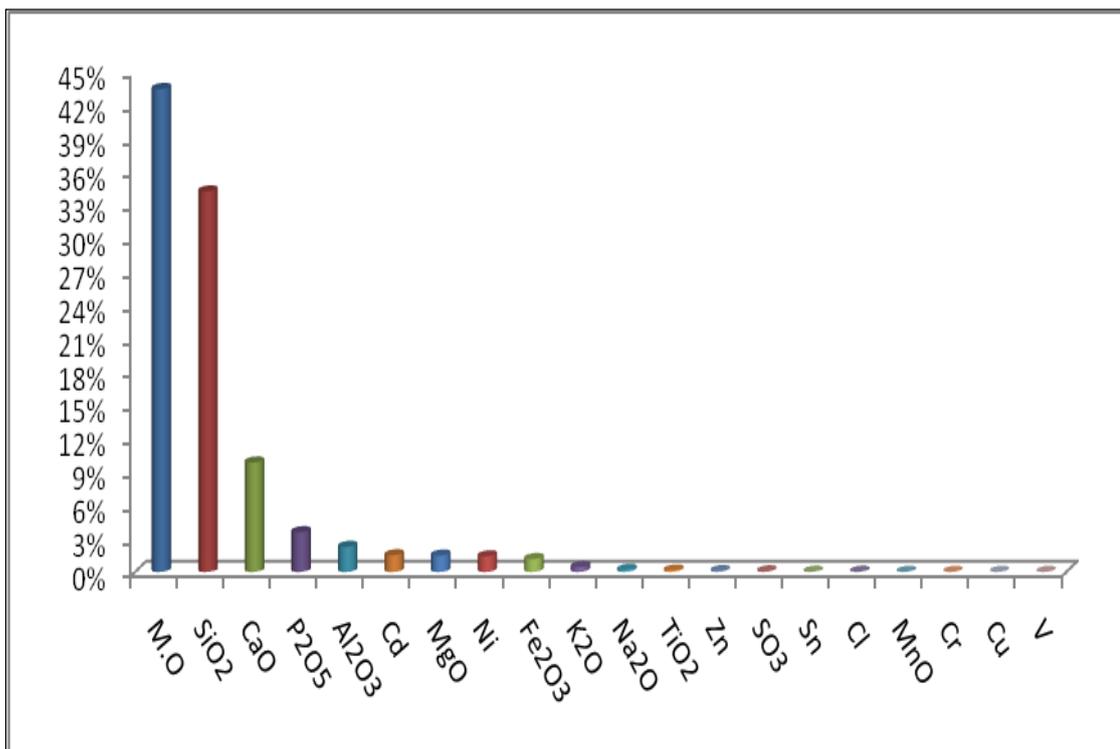


Figure V.6 : Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.

V1.1 Introduction :

Le but de cette étude est de trouver les condition optimales de décontamination d'une eau chargée des ions métallique soit Cd^{2+} et le Ni^{2+} par une biomasse morte *Pleurotus mutilus*.

Les facteurs qui peuvent influencés sur la capacité d'adsorption de la biomasse sont :

- ✓ Nature de la biomasse
- ✓ Le temps de contact
- ✓ La vitesse d'agitation
- ✓ La concentration en biomasse
- ✓ Le pH initial
- ✓ La concentration d'ions métalliques en solution

VI .2 Produits utilisés :

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

- HCl 37 % ;
- NaOH 99 % ;

VI .3 Matériels utilisés :

VI .3.1 Appareillage :

Lors de nos manipulations, nous avons utilisé les appareils suivants :

- Une étuve de marque MEMMERT (modèle 600) pour le séchage de la biomasse.
- pH mètre de type Hanna avec une électrode combinée en verre. L'étalonnage de l'électrode se fait par des solutions tampons étalons à pH 4.01 ; 7.01 et 10.0
- Un agitateur magnétique.
- Une balance analytique de précision de 10^{-5} g.
- Des tamis d'analyse de marque RETSCH[®] de type AS200 avec des mailles d'ouverture compris entre 50 μ m et 500 μ m.
- Un four de marque Delonghi de type E 0280.
- Un spectromètre FTIR de marque Perkin Elmer (Spectrum one).

Les concentrations des métaux à l'équilibre ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique de marque PERKIN ELMER à des longueurs d'ondes de 228,8nm et 232nm pour le cadmium et le nickel respectivement.

VI.3.2 Verrerie :

- Des erlenmeyers de (1lire, 2 litres)
- Des fioles de 1L ; 500ml ; 100 ml ; 25 ml et 10ml

- Des pipettes graduées (1ml ; 2ml ; 5ml ; 10ml ; 20ml et 25ml)
- Un pycnomètre de 10 ml.
- Des béchers (80, 100, 250, 500ml.)
- Des entonnoirs.
- Des creusés.
- Un mortier

VI .4 Préparation d'une solution de mélange métallique (Ni^{2+} , Cd^{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 Cadmium	$CdCl_2, 5/2H_2O$	228,6	99
Chlorure de Nickel	$NiCl_2, 6H_2O$	237,71	98

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 un mélange de Cd^{2+} et Ni^{2+} et la biomasse à des concentrations bien déterminées. Cette suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant plus de trois heures.

VI .5 Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique du nickel et du cadmium consiste à l'évaluation des concentration résiduelles des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} , en fonction du temps pour une durée de trois heures

Les conditions opératoires sont les suivantes :

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

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, la vitesse d'agitation, l'influence de la quantité de biosorbant ainsi que l'étude de la capacité d'adsorption (isotherme), la mesure 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 est le biosorbant (biomasse).

La quantité du Nickel et du Cadmium adsorbée par gramme de biosorbant q (mg/g) est déterminée par la relation suivante :

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

Les résultats obtenus sont portés sur les figures VI.1 et VI.2

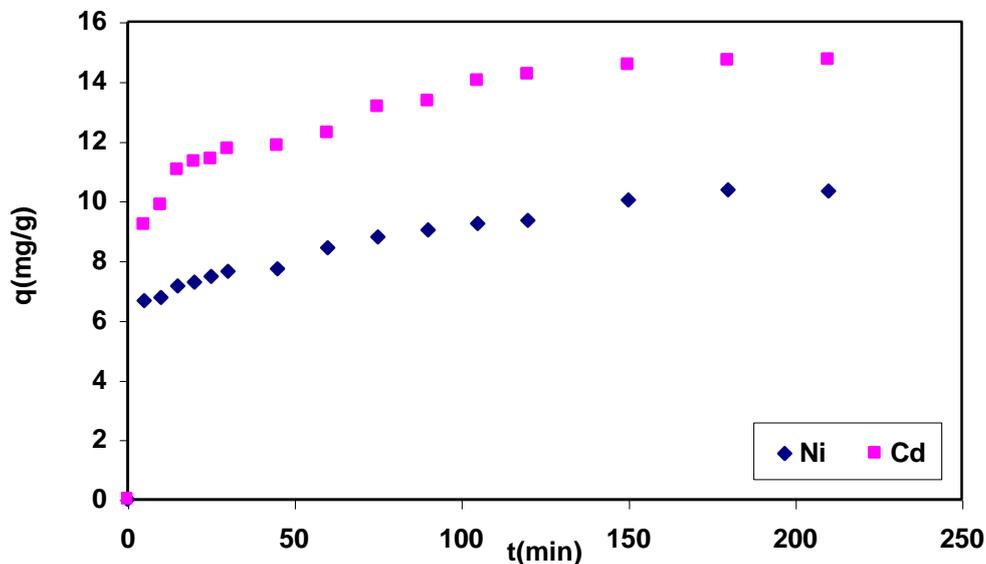


Figure VI .1 Etude cinétique de la biosorption des ion Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la biomasse brute

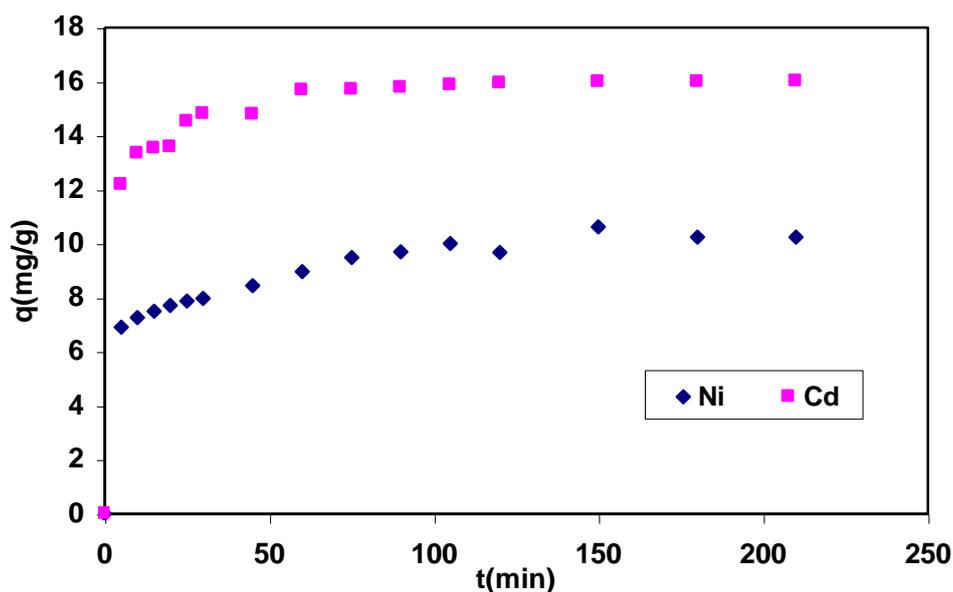


Figure VI.2 Etude cinétique de la biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la biomasse traitée avec NaOH (0,1N)

La fixation du nickel sur la biomasse brute et traitée est respectivement de 10 mg/g et 11,5 mg/g après des temps de contacts de 150 min.

Les fixations maximales du cadmium sur la biomasse brute et traitée sont respectivement de 16 mg/g et 14 mg/g après des temps de contacts de 120 min et 60 min respectivement.

La première remarque que nous pouvant faire à la lecture de ces résultats est que le traitement chimique de la biomasse à la soude (0,1N) n'a pas amélioré la capacité d'adsorption de la biomasse. De ce fait notre étude sera basée sur la biomasse brute seulement.

La paroi de cette biomasse contient des groupement fonctionnels à savoir les groupement $-COOH$ et $-NH_2$ responsable de la fixation des ions Cd^{2+} et 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.

VI.5.1 Constante de vitesse d'adsorption

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer les courbes $[1/(q_e - q)]$ et $\log_{10}[q_e/(q_e - q)]$ en fonction du temps

Les résultats obtenus sont portés sur les figures (VI.3) et (VI.4)

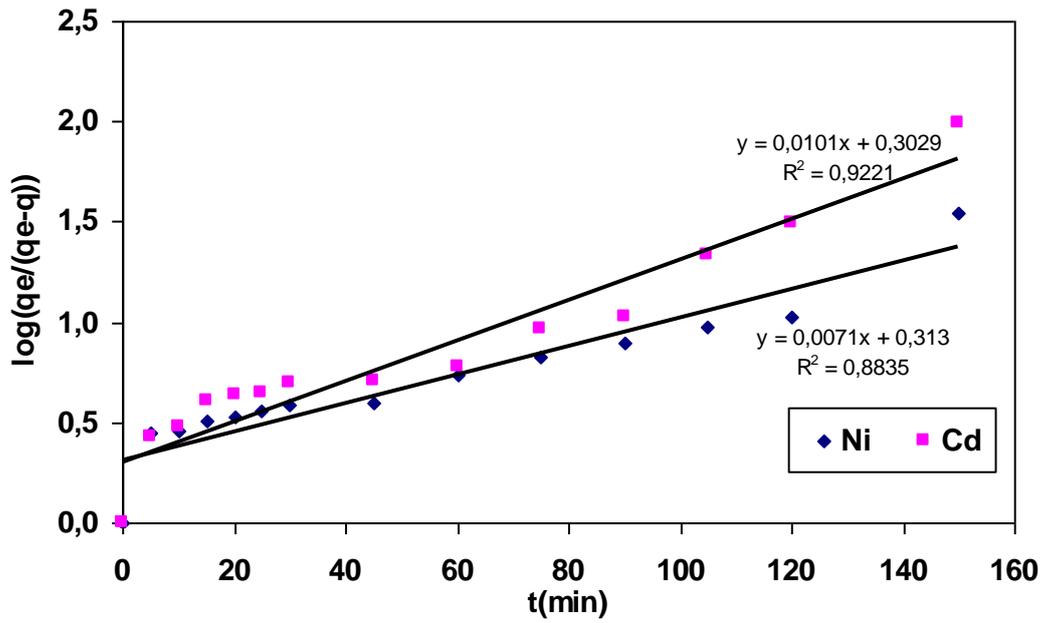


Figure VI .3 : Cinétique du premier ordre relative à l'adsorption des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} sur la biomasse brute

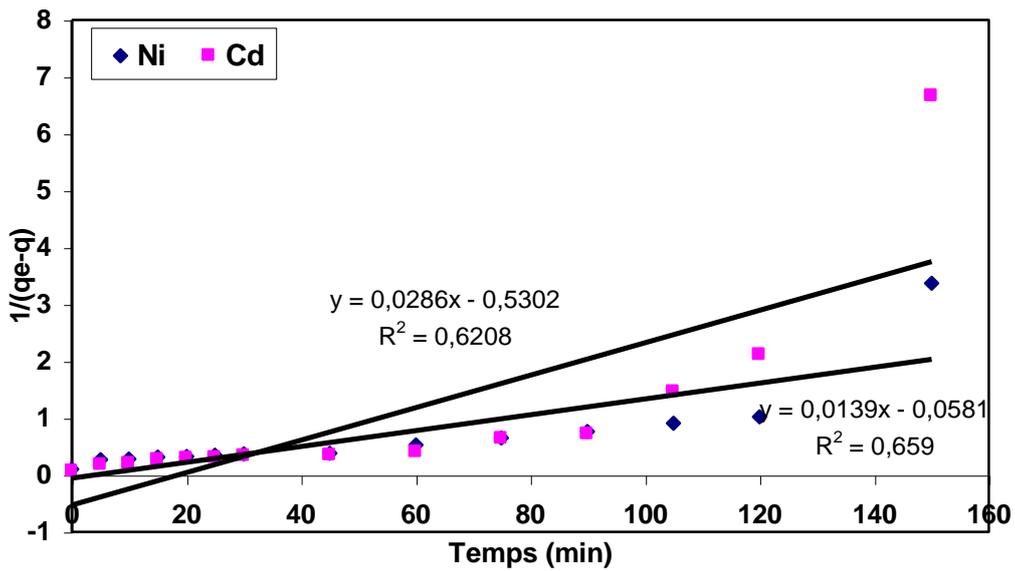


Figure VI .4 : Cinétique du deuxième ordre relative à l'adsorption des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} sur la biomasse brute

L'analyse de ces deux figures montre que la cinétique de l'adsorption des ions Ni^{+2} et Cd^{+2} n'est ni du premier ordre, ni du second ordre.

VI .5.2 Etude du transfert de matière

VI .5.2.1 Estimation du coefficient de transfert de matière externe β

Le coefficient de transfert de matière externe β est déterminé par le modèle de transfert de matière externe qui consiste à tracer le rapport C/C_0 en fonction du temps.

La pente de la droite permet de déterminer la valeur du coefficient globale de diffusion externe $\beta.S$

$$S = \frac{6 \cdot C_B}{d_p \cdot \rho_{app}}$$

C_B : La concentration de la biomasse en kg/m^3

d_p : Le diamètre moyen des particules de la biomasse $130 \cdot 10^{-6}$ m

ρ_{app} : La masse volumique apparente du biosorbant en (kg/m^3)

A partir de ces valeurs la surface spécifique externe S est égale à $S=242,9 m^{-1}$

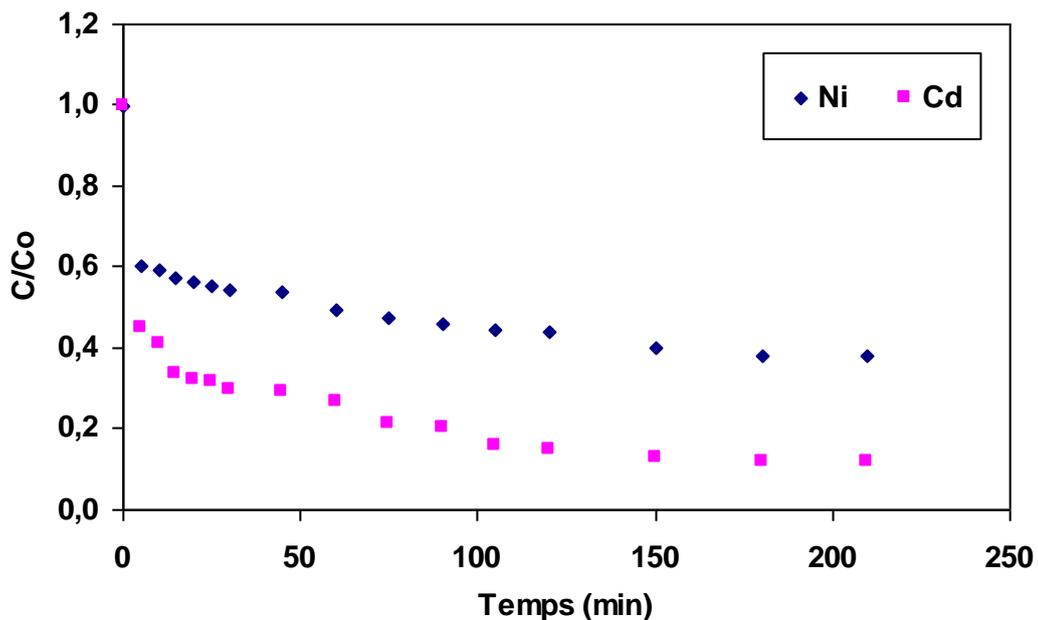


Figure VI .5 Variation de C/C_0 en fonction du temps des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} adsorbés sur une biomasse brute

Les valeurs du coefficient de transfert de matière sont regroupés dans le tableau ci-dessous

Tableau VI.2 Valeurs du coefficient de transfert de matière externe β en (m/s)

	(β) Biomasse brute (m/s)
Ni^{2+}	$5,48.10^{-6}$
Cd^{2+}	$7,58.10^{-6}$

VI .5.2.2 Estimation du coefficient de transfert de matière intraparticulaire

Le coefficient de transfert de matière intraparticulaire a été déterminé en utilisant le modèle de Weber et Morris et celui d'Urano et Tachikawa

a-Modèle de Weber et Morris

Pour l'application de ce modèle, on trace la capacité de biosorption q (mg/g) en fonction du $(t^{0,5})$. La pente de la droite ainsi obtenue permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire D_w relative au nickel et au cadmium.

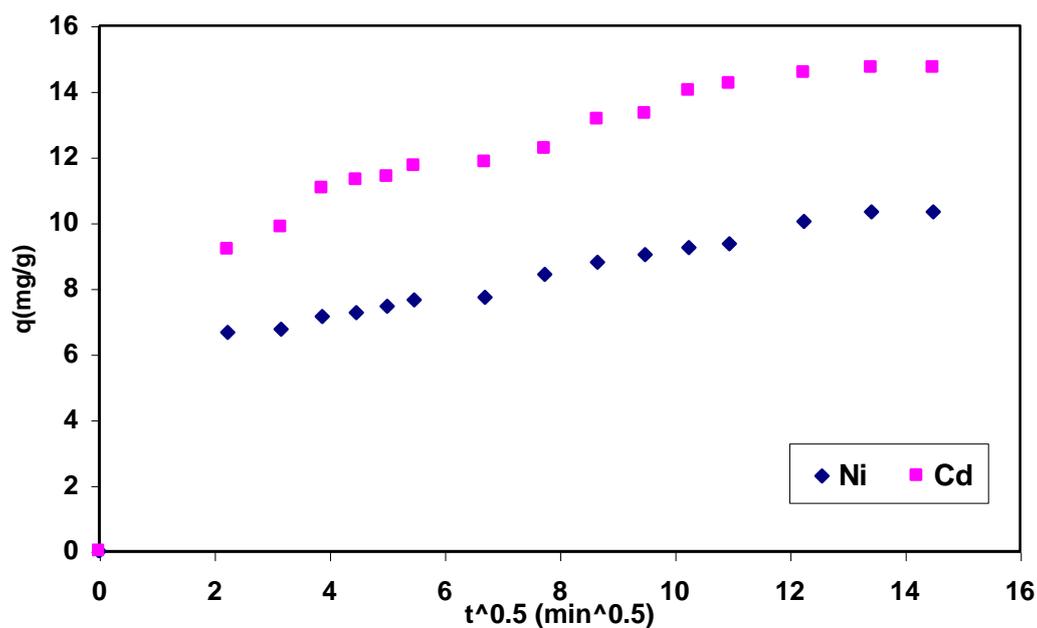


Figure VI.6 Variation de q en fonction de $(t^{0.5})$ pour le Ni^{2+} et Cd^{2+}

b-Modèle d'Urano et Tachikawa

Le coefficient de diffusion intraparticulaire D_U est déterminé par la pente de la première partie de la courbe \log_{10} de $(1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps pour le Ni^{2+} et Cd^{2+} adsorbés par une biomasse brute

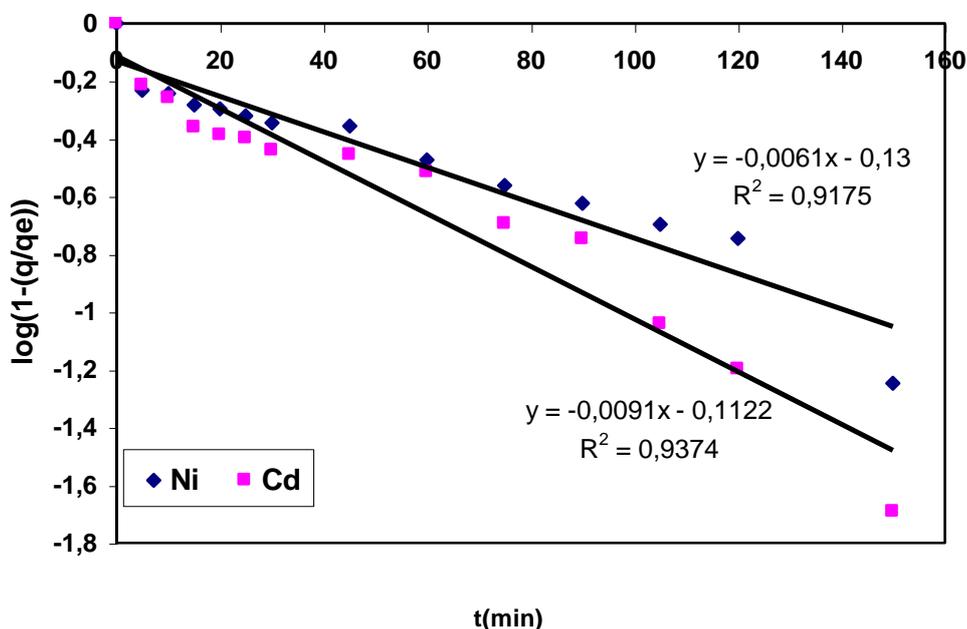


Figure VI .7 Variation de $\log_{10} (1-(q/q_e)^2)$ en fonction du temps

Les valeurs de D_u et de D_w sont regroupées dans le tableau suivant

Tableau VI .3 Valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire D_U et D_W

	Biomasse brute	
	D_W (m^2/s)	D_U (m^2/s)
Ni^{2+}	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$0,1 \cdot 10^{-12}$
Cd^{2+}	$0,48 \cdot 10^{-12}$	$0,15 \cdot 10^{-12}$

Les faibles valeurs des coefficients de transfert de matière intraparticulaire laissent supposer que le transfert de matière intraparticulaire est négligeable devant le transfert de matière externe.

VI .6 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 groupement fonctionnels disponible 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 de biomasse $d_{\text{moy}} = 100$ 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** **pH = 2 à 10**

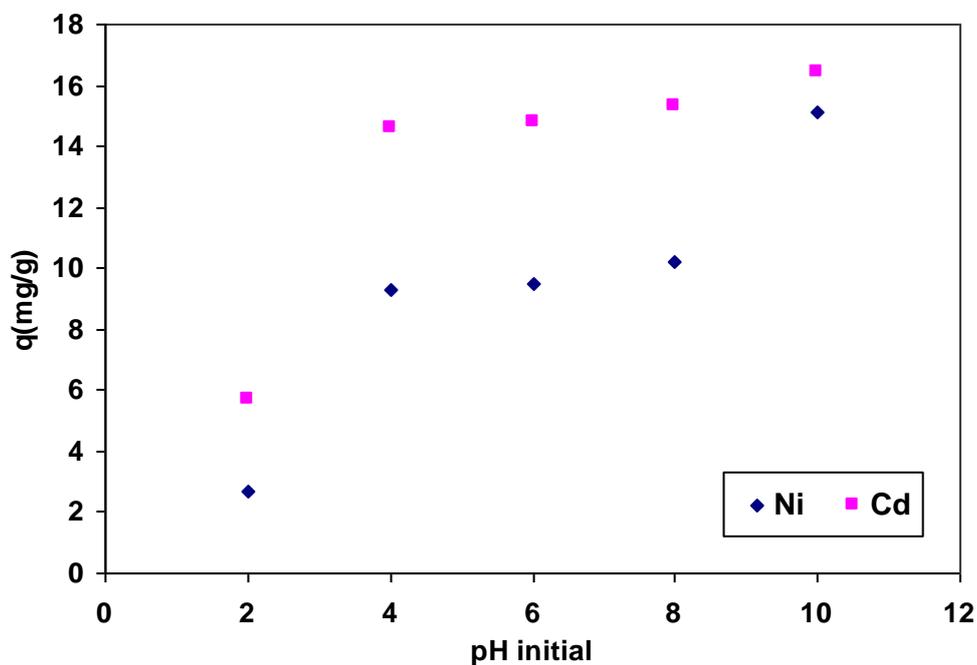


Figure VI .8 Influence du pH initial de la solution sur la biosorption du Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la biomasse brute

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

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

VI.7 Effet de la concentration en biomasse :

Pour cette partie d'étude, on examine l'influence de la masse de biosorbant sur la quantité de métal adsorbée à l'équilibre.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- | | |
|--|---|
| ➤ Diamètre moyen des particules de biomasse | $d_{\text{moy}} = 100 \text{ et } 160 \mu\text{m}$ |
| ➤ 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 | $\text{pHi} = 6$ |
| ➤ Concentration en biomasse | $C_B = 1 \text{ g/l à } 10 \text{ g/l}$ |

En définit le taux d'élimination par l'équation

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$$

L'évolution de la capacité d'adsorption du mélange de (Ni^{2+} et Cd^{2+}) en fonction de la concentration en biomasse C_B est représentée dans la figure VI.9.

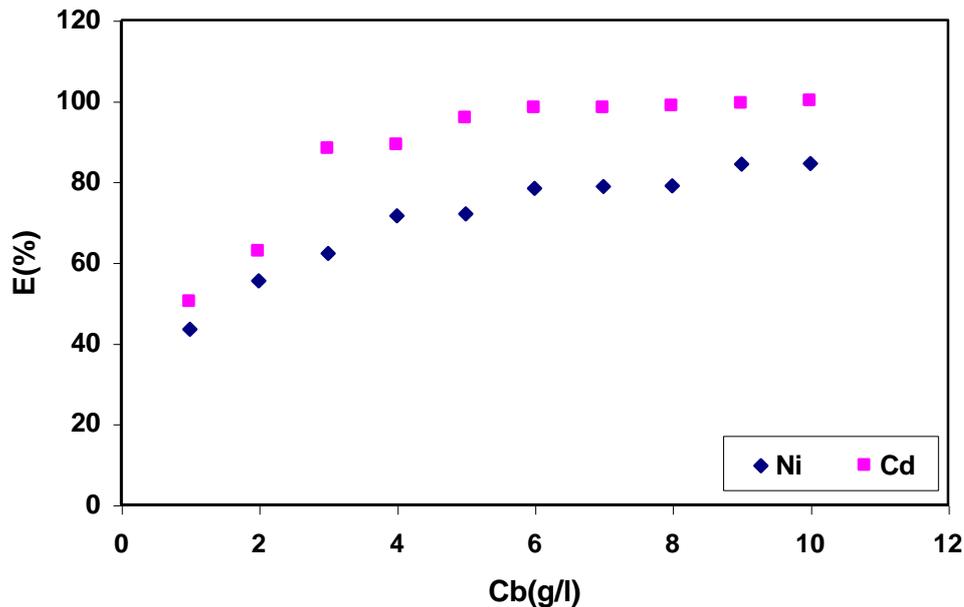


Figure VI.9 Effet de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} d'une biomasse brute

La figure montre que l'augmentation de la concentration en biomasse améliore le taux d'élimination des ions métalliques. Au-delà de la concentration de 6g/l aucune amélioration n'est observé concernant le taux d'élimination des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} ce qui nous laisse à dire qu'il n'est pas utile d'augmenter la concentration de la biomasse.

VI.8 Effet de la vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel pour l'étude du processus d'adsorption en système batch. En effet, la vitesse a pour but de réduire la résistance au transfert de matière mais aussi de maintenir les particules solide en suspension.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre moyen des particules de biomasse $d_{moy} = 100$ et $160 \mu m$
- Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- Température $T = 22^\circ C$
- Durée d'agitation $t = 3h$
- pH initial $pHi = 6$
- Concentration en biomasse $C_B = 3g/l$
- **Vitesse d'agitation** **$W = 200$ à 500 trs/min**

La figure VI.10 montre l'évolution de la capacité de biosorption de Ni^{2+} et Cd^{2+} simultanément en fonction de la vitesse d'agitation sur une biomasse brute de granulométrie comprise entre 100 et 160 μ m.

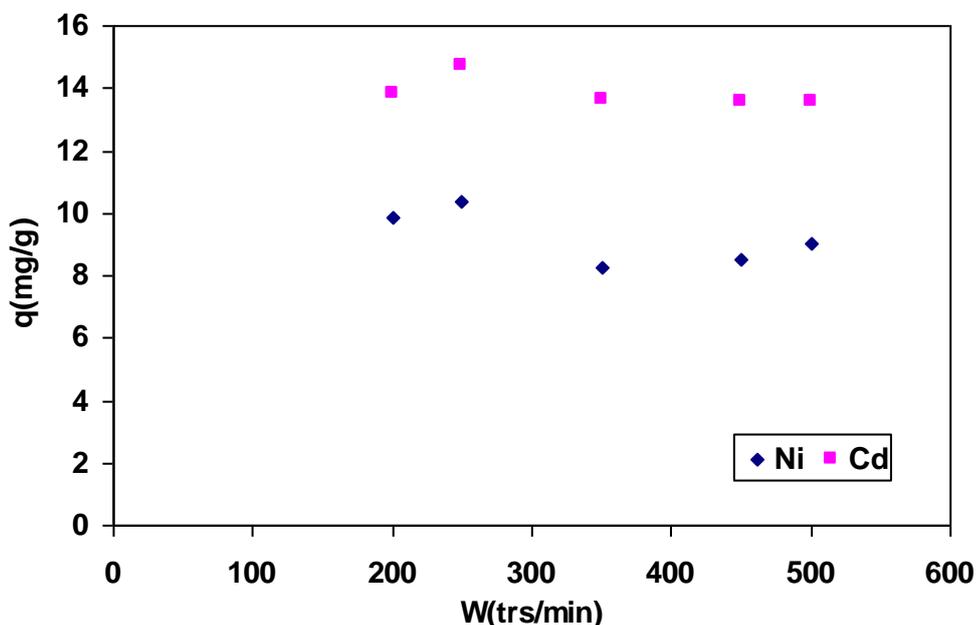


Figure VI.10 Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} de la biomasse brute

D'après la figure qui représente l'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption la de biomasse brute, on remarque que les valeurs optimales des capacités de biosorption ont été obtenues pour des valeurs de vitesse d'agitations de 250 trs/min. Des vitesses modérées donne une bonne homogénéité de la suspension. A des vitesses élevées il y a apparitions du phénomène de vortex qui peut engendrer une hétérogénéité de la suspension d'ou la diminution de la capacité d'adsorption des ions métalliques.

VI.10 Influence de la concentration initiale en ions Cd^{2+} et Ni^{2+} :

Dans le but de déterminer l'efficacité d'adsorption de la biomasse brute vis-à-vis des ions métalliques nous allons suivre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale en ions métallique.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre moyen des particules de biomasse $d_{\text{moy}} = 100$ et $160 \mu\text{m}$
- Température $T = 22^\circ\text{C}$
- Durée d'agitation $t = 3\text{h}$
- pH initial $\text{pH} = 6$
- Concentration en biomasse $C_B = 3\text{g/l}$
- Vitesse d'agitation $W = 250 \text{ trs/min}$
- **Concentration initiale en ions métalliques** $C_0 = 0$ à 140mg/l

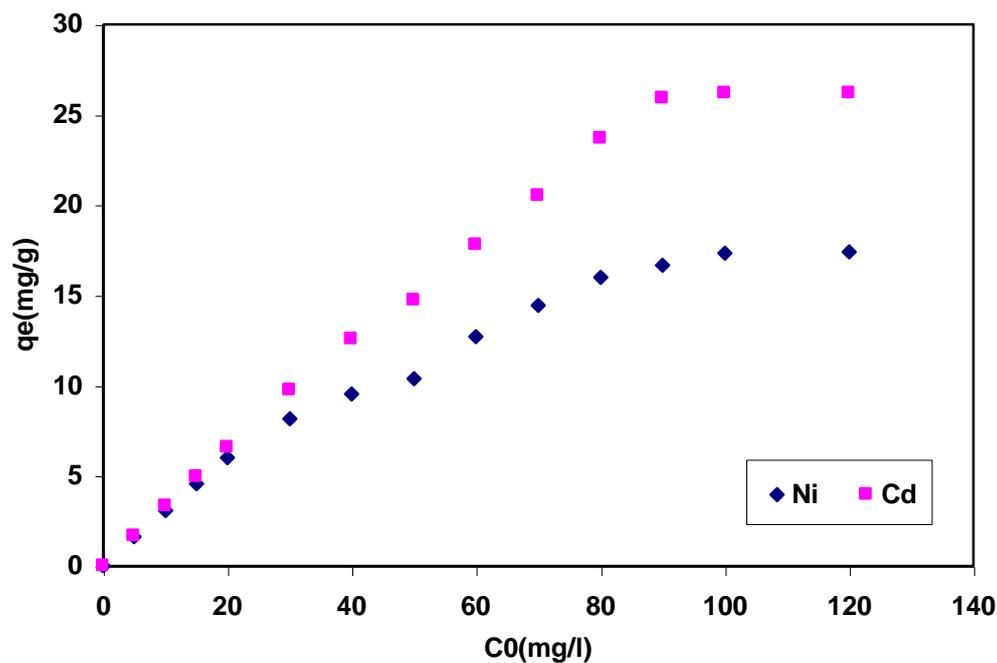


Figure VI .11 Influence de la concentration initiale en ions Cd^{2+} et Ni^{2+} sur la capacité de biosorption d'une biomasse brute

D'après la figure VI.11 nous constatons que la capacité de biosorption de la biomasse brute augmente avec l'augmentation de la concentration en ions métallique jusqu'à la concentration de 100mg/l au delà de cette concentration la capacité de biosorption reste constante.

VI .11 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.

- Diamètre moyen des particules de biomasse $d_{moy} = 100$ et $160 \mu m$
- Température $T = 22^{\circ}C$
- Durée d'agitation $t = 3h$
- pH initial $pHi = 6$
- Concentration en biomasse $C_B = 1g/l$ à $10g/l$
- Vitesse d'agitation $W = 250$ trs/min
- Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 0$ à 140 mg/l

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption des ions métalliques Ni^{2+} et Cd^{2+} par la biomasse, on a représenté la variation de la quantité du Nickel et du Cadmium adsorbés par gramme de biomasse $q_e(mg/g)$ en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l) sur la figure suivante.

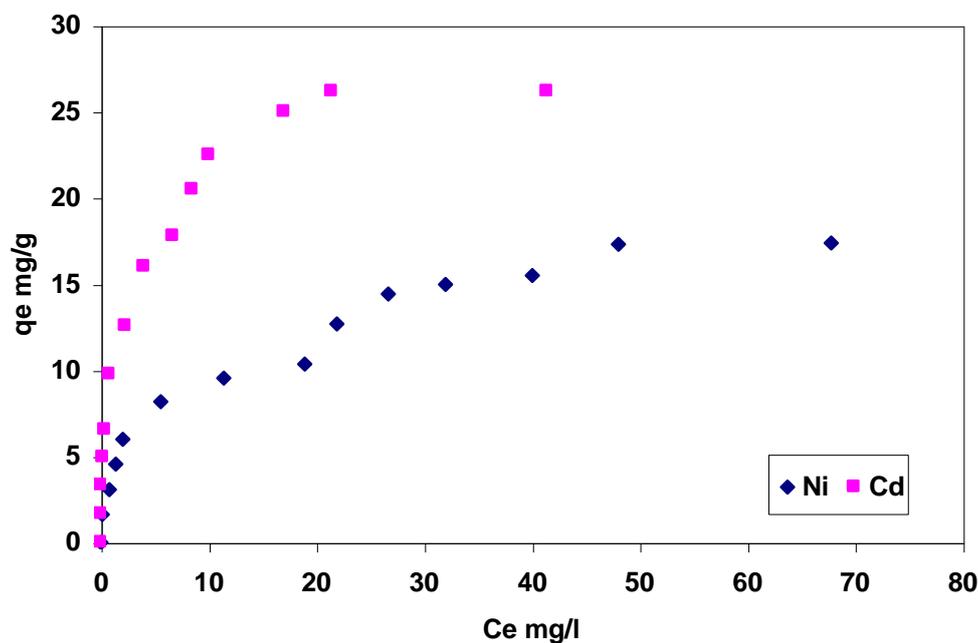


Figure VI.12 Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la biomasse brute

La courbe obtenue montre que les isothermes sont du type I. Deux empiriques peuvent être testés 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.

VI .11.1 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)

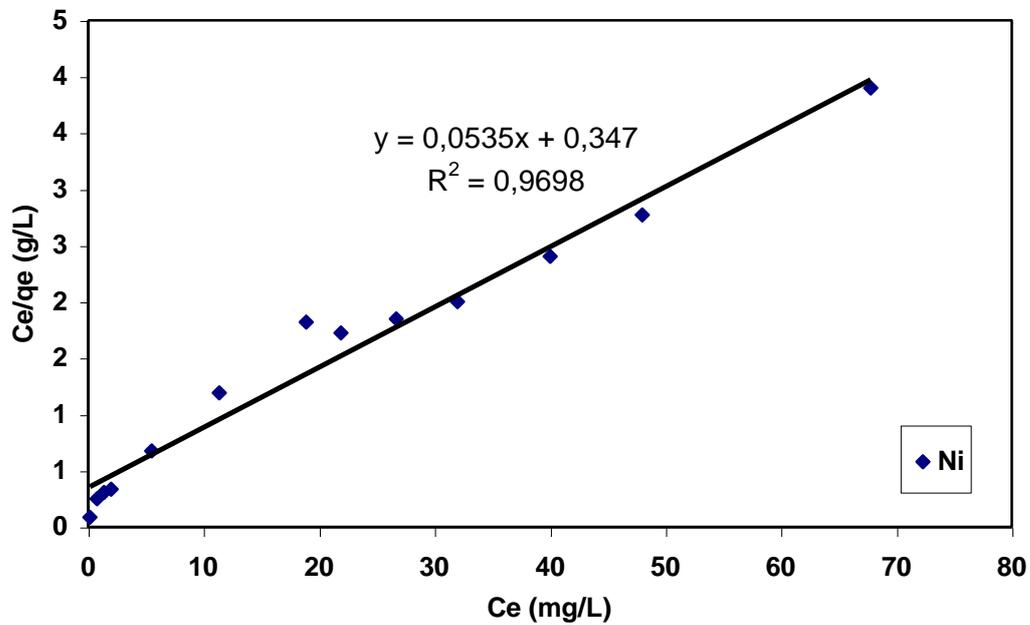


Figure VI .13: Isotherme de Langmuir du Ni pour la biomasse brute

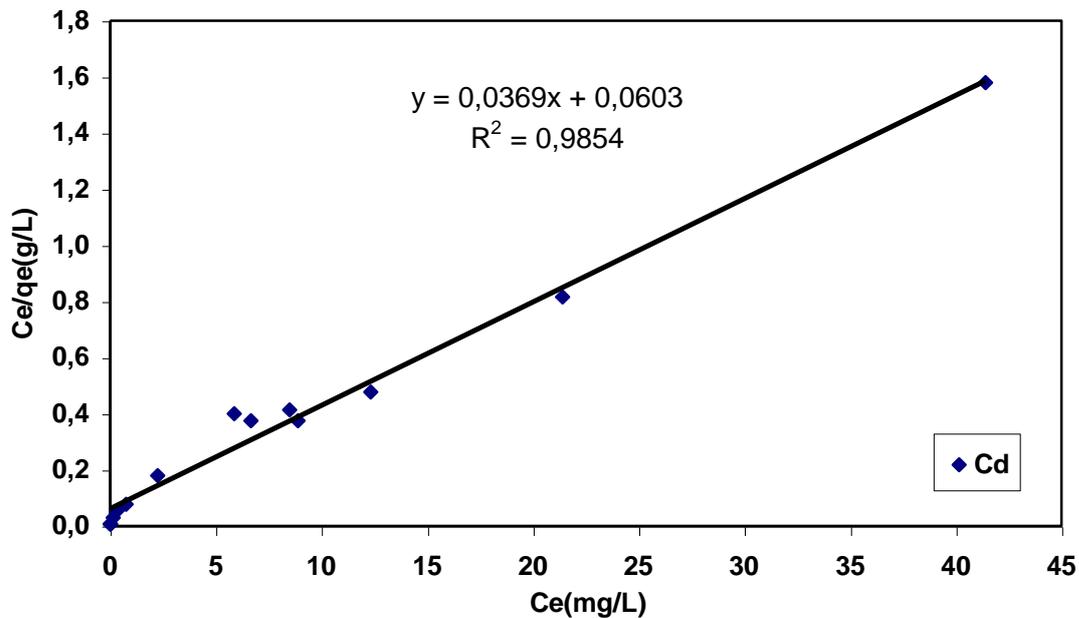


Figure VI .14 Isotherme de Langmuir du Cd^{2+} pour la biomasse brute

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

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

Tableau VI .4 Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir

		Biomasse brute	
		Nickel	Cadmium
Langmuir	q_m (mg/g)	18,7	27
	b (l/mg)	0,15	0,61
	R^2	0,969	0,985

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 ($\ln C_e$) .

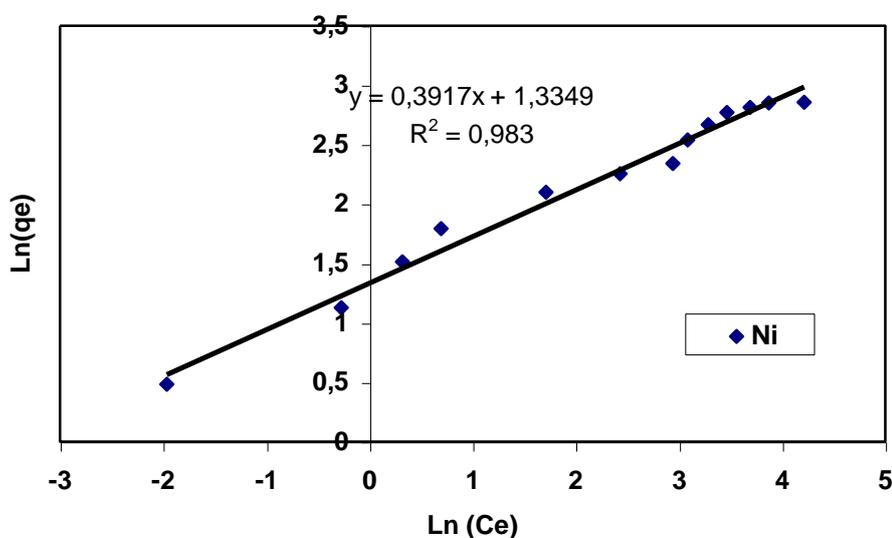


Figure VI .15 : Isotherme de Freundlich du Ni^{2+} pour la biomasse brute

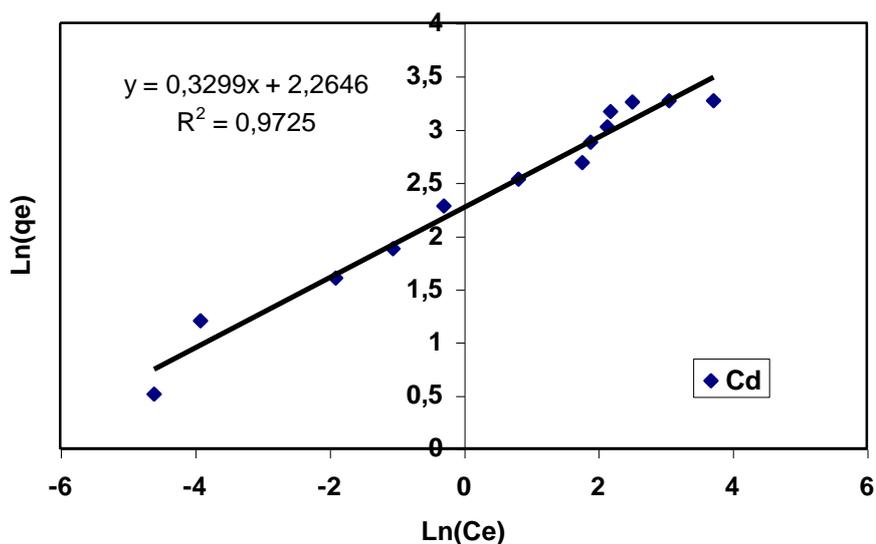


Figure VI .16 Isotherme de Freundlich du Cd^{2+} pour la biomasse brute

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 VI .5 Valeurs des paramètres du modèle de Freundlich

		Biomasse brute	
		Nickel	Cadmium
Freundlich	K_F	3,8	9,63
	n	2,55	3
	R^2	0,983	0,972

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} et Cd^{+2} .

VI .12 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 métallique Cd^{2+} et

Ni^{2+} . Cette dernière biomasse a été mise dans un b cher 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+} et Cd^{+2} .

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Diamètre moyen des particules de biomasse $d_{moy} = 100$ et $160 \mu m$
- Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- Température $T = 22^\circ C$
- Durée d'agitation $t = 3h$
- pH initial $pH = 1$
- Concentration en biomasse $C_B = 3g/l$
- Vitesse d'agitation $W = 250 \text{ trs/min}$

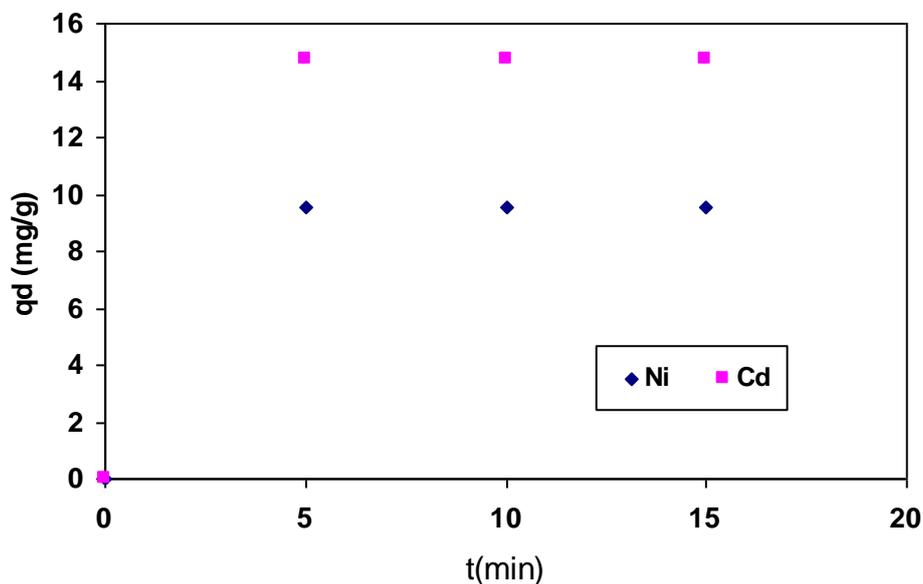


Figure VI.17 Etude de la cinétique de désorption de la biomasse brute

Nous constatons d'après la figure VI.17 qu'au bout de 5 min de contact , nous arrivons à récupérer 95% de Ni^{+2} et 99,8% de Cd^{+2} .

Conclusion générale

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 et cadmium 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 Ni⁺² et Cd⁺².

L'ensemble des résultats obtenus montrent que les conditions optimales de biosorption des ions Ni²⁺ et Cd²⁺ correspondent à une concentration en biosorbant de 3g/l et une vitesse d'agitation de 250trs/mn, Quant à la valeur du pH, 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, les taux d'élimination du Cd²⁺ et du Ni²⁺ sont respectivement de 98,5% et 91%.

Le traitement chimique par NaOH (0,1M) de la biomasse n'améliore pas la capacité de biosorption des ions Ni²⁺ et Cd²⁺.

La cinétique de l'adsorption des ions Ni⁺² et Cd⁺² n'est ni du premier ordre, ni du Second ordre.

Les faibles valeurs des coefficients de transfert de matière intra particulaire obtenues laissent supposer que le transfert de matière intra particulaire est négligeable devant le transfert de matière externe.

Le modèle de Freundlich et de Langmuir sont applicables pour décrire les données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Ni⁺² et Cd⁺².

L'étude de la régénération du biosorbant par l'acide chlorhydrique HCl (0,1M) à montré que l'efficacité de désorption des ions Ni⁺² et Cd⁺² sont de l'ordre de 95% et de 99,8% respectivement, 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'adsorption des

ions Ni^{2+} et Cd^{2+} individuellement sur la biomasse , 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 tels que l'échange d'ions sur la résine.

Bibliographie

[1] **J. Wang, C. Chen**, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces Cerevisiale*: A Review, *Biotechnology Advances*, 2006, vol.5, p.424-451

[2] Les pollution chimique, site internet. www.pollution.fr.2002

[3] **C.Morrozig**, Evolution of toxic effects of Cd^{2+} et $Cd(CN)^{2-}$ ions of the growth of mixed microbial population of activated sludges, *The science of the total environment*, 1977, vol .7, p.131-143

[4] CD ROM Encarta.2002.

[5] **F.Ramade**, Ecotoxicologie, 2^{ème} edition Masson, Paris new York(1979)

[6] **E.Bastarache**, Nickel et ces composés, site Internet, [http /www.sorele-tracy.qc.ca/-eddouardb/2003](http://www.sorele-tracy.qc.ca/-eddouardb/2003)

[7] **G.Miquel**, Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé, site Internet [http/www.encyclopedia.com.SENAT2001](http://www.encyclopedia.com.SENAT2001)

[8] **B.K.Labunska**, Identification of organic pollutants and heavy metal contaminants in sample collected from vicinity of the Oxiquim plant, the Sector el salto, Vina del Mar, chile.2002

[9] **M.C.N.Meinkes**, Influence of soluble swage materials on adsorption and desorption behaviour of cadmium ,cobalt, silver and zinc in sediment -fresh water, sediment seawater systems, *Journal of oceanographical society of Japan* ,(1979),vol 30, N^o5,p.216 - 222

[10] **M.Sittig**, Toxic metals; pollution control and workers protection, *Noyes Data exorporation*, (1976), p350

[11] The harards to health of persistent substances in water technical documents on arsenic, cadmium, lead, manganese and mercury, OMS, (1972),p.177

[12] **L.J.Albright, E.M. Wilson**, Sub-lethal of several metallic salt organic compounds combination upon the heterotrophic micro flora of a natural water, Water research (1974), vol .8,N⁰2,p.101-105

[13] **J.W.Carter, I.L. Cameron**, Toxicity bioassay of heavy metal in water using tetra hymena pyriformis.JWPCF,(1977),vol. 32, N⁰5 p.221-223

[14] **H.C.Branch**, Corrosion resistance material for U equipment, Material resistance and performance, (1973), Vol.12, N⁰3, p. 9-13

[16] **R. M. Sykes**, Biological Wastewater Treatment Processes, the Ohio State University, CRC press 2003.

[17] **R.D.Neufeld, E.R.Hermann**, Heavy metal removed by acclimated activate sludge, JWPCF,(1975),vol.47, N⁰2,p. 362-376.

[18] **R.Wiener**, Epuration des eaux résiduaire dans la transformation et la galvanisation des métaux, Ed.Eyrolles, Paris,(1979)

[19]**G. Richard, B. Sutter, M.Lorhiois**,Guide d'analyse des eaux de rejets de traitement de surface,Ed. Lavoisier, Paris,(1990)

[20]**L.Levesque**, Les micro polluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles,(1979), vol.5, N⁰ 6.

[21] **F.Meink,N.Stoof,H.Kohlschutter**, Les eaux résiduaire industrielles, Ed.Masson, Paris,1982

[22] **R. Thomazeau**, Station d'épuration des eaux potables-d'eau usée, Ed.Tech et doc. Lavoisier, Paris, 1982

[23]**CD ROM dictionnaire Hachette** ,2001

[24]**F.Edline**, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 2eme Ed, lavoisier, Paris, 1992

[25]**D.Fourez**,Caractérisation des réacteur d'électrocoagulation à l'écoulement siphoné pour la dépollution des eaux, Univ.du Litoral- Cote d'Opale – LEGIME-LONGUENESSE- France,2001.

[26] **Z. Aksu**, Application of biosorption for the removal of organic pollutants , A Review, Process Biochemistry, (2005),vol.40,p. 997-1026

[27] **J. Wu, H. Yu**, Biosorption of phenol and chlorophenols from aqueous solutions by fungal mycelia, Process Biochemistry, (2006), vol.41,p. 44-49

[28] **Y. Bal, K.E. Bal, O. Laarbi-bouamrane, A. Lallam**, Copper(II) uptake by Pleurotus mutilus biomass, chitin and chitosan , Minerals Engineering, (2006), vol.19,p.1456-1458

[29] **P. Xiangliang, W. Jianlong, Z. Daoyong**, Biosorption of Pb(II) by Pleurotus ostreatus immobilized in calcium alginate gel, Process Biochemistry,(2005), vol.40, p.2799-2803

[30] **A. Y. Dursun**, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) an lead(II) ions onto pre-treated Aspergillus Niger, Biochemical Engineering Journal, (2006), vol.28, p.187-195

[31] **N. Chubar, J. R. Carvalho, M. J. N. Correia**, Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II), Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, (2004), vol.230, p. 57-65

[32] **R. Jalali, H. Ghafourian, Y. Asef, S. J. Davarpanah, S. Sepehr**, Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae, Journal of Hazardous Materials, (2002),vol .B92,p253-262

[33] **N. S. Maurya, A. Kumar, P. Cornel, E. Rother**, Biosorption of dyes using dead macro fungi , Effect of dye structure, ionic strength and pH, Bioresource Technology ,(2006),vol.97,p.512- 521

[34] **A.J Bard et L.R.fanlkner**, Electrochimie principe, méthode et application, Ed Masson, Paris ,1982

[35] **A. Gerault**, Florule évolutive des Basidiomycotina du finistere , Hétérobasidiomycètes, Tricholomatales, (2005), vol.1,p.2

[36] **D.Gaujous**, *La pollution des milieux aquatiques*, Lavoisier, France, (1995).

[37] **A. Zumriye , F. Gonen**, *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves* , Process Biochemistry (2004), vol. 39, p. 599–613.

[38] **M.Litm, N. Hamdi**, *Application d'un bioprocédé hybride dans l'élimination des ions métalliques d'un effluent de traitement de surfaces* , PFE, EMP, Alger, (2006).

[39] **A. Zumrye**, *Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review*, Process Biochemistry, (2005), vol.40, p. 997–1026

[40] **N. Boudries**, *Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne morte de streptomyces rimosus*, thèse de magister. ENP, (1997).

[41]- **D. Feng, C. Aldrich**, *Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima*, Hydrometallurgy, (2004), vol.73, p. 1 –10

[42] **A. Selatnia, A. Boukazoula**, *Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead Streptomyces rimosus biomass* , Biochemical Engineering, Journal, (2004),vol. 19,p. 127–135

[43]- **A.Bray, L.Raff et R.Watson**, *Biologie moléculaire de la cellule*, Flammarion médecine sciences, Décembre, (1988)

[44] **R. Carbonero et A. Helena**, *A b-glucan from the fruit bodies of edible mushrooms Pleurotus eryngii and Pleurotus ostreatoroseus* , Carbohydrate Polymers , (2006), vol.66, p. 252–257.

[45] **D. Haman, Z. Bendjama**, *Adsorption de Pb(II) par la sciure de bois d'Eucalyptus*, Récents Progrès en Génie des Procédés ,(2005),vol.92, p.18

[46] **W. J. Masschelein**, *Processus unitaires du traitement de l'eaux potable*, traduit de l'anglais par Chevolet . H, Edition Cebedoc SPRL Liège, 1996

[47] **K. M. Thomas**, *Hydrogen adsorption and storage on porous materials*, Catalysis Today,

(2007), vol.120, p.389-398.

[48] **W. H. Cheung, J.C.Y. Ng and G. Mckay**, Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,(2003),vol.78, p. 562-571

[49] **A.Kettab**, *Traitement des eaux, Les eaux potable*, Office des publications universitaires, Alger, (1992)

[50]**W.Fritz, E.U. Schlünder**, Competitive of two dissolved organics onto actived carbon-II .Adsorption kinetics in batch reactors, *Chemical Engineering science*,(1981),vol.36, p.731-741

[51] **D.W Hand, J.C.Crittenden, W.E .Thacker**,User –Oriented batch reactor solutions to the homogenous surface diffusion model, *Journal of Environmental Engineering Division*,(1983) vol.109,p.82-101

[52] **G. Mc Kay**, the adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model, *Chemical Engineering Science*, (1984), vol. 39,p.129-138

[53] **S Lagergren, B.K. Sevenska**, *Ventempskapaka Handl*,(1898), Vol.24.

[54]**W.J.Weber, J.C.Morris**, *Advances in water pollution research*, ind, *Proc.Int.Conc.Onwater pollution Sym* (1992),vol.2,p.231-266

[55]**K.Urano,H.Tachikawa**, Process devlopement for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant, *Ind.Eng.Chem.Res*,(1991), Vol.30,p.1887-1899

[56] **S. Brunauer, S. L. Deming, W. E. Deming and E. Teller**, On a Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases, *Journal of American Chemical Society*, (1940), vol.62, p.1723-1732

[57] *Techniques de l'Ingénieur*, (2006), J 2 730

[58] **I. Langmuir**, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, (1918), vol 40, p.1361-1403.

[59] H. Freundlich and W. Heller, The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene ,
Journal of the American Chemical Society ,(1939), vol.61,p.2228-2230

[60]CD ROM Universalis.2002

[61] Z .Aksu, Equilibrium and kinetics modelling of cadmium (II) biosorption by
C.vulgaris in batch system: effect of temperature. Separation and
purification,Technology,(2001), vol.21,p. 285-294.

[62] N.Chubar, R. Jorge, Corck biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and
Ni(II) , Colloids and Surfaces, A : Physicochemical. Engeneering Aspects (2004),
vol230, p.57-65,

[63] A.GRINOU, H.DOUGHA, *Etude spectrale et thermique des mélanges de
polymères (PP/PP-g-MAH/PA66)*, PFE, EMP, Alger, (2007).