

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

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'environnement



Mémoire de magister

En Sciences et Techniques de l'Environnement

Présenté Par :

LAIB Redouane

Ingénieur d'état en génie de l'environnement de L'ENP

Intitulé

Etude de l'Adsorption des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} sur la biomasse fongique « *Pleurotus mutilus* » immobilisée sur une matrice Ca-Alginate en batch et en colonne

Soutenu publiquement le **29/06/2013** devant le jury composé de :

Président	R. KERBACHI	Professeur à l'ENP
Rapporteur	A. CHERGUI	Maître de Conférences A à l'ENP
Examineur	A. SELATNIA	Professeur à l'ENP
Examineur	A.R.YEDDOU	Maître de Conférences A à U. Boumerdes

ENP 2013

10 avenues des frères oudek, Hassen Badi, BP, 182,16200 El Harrach, Alger, Algérie
www.enp.edu.com

REMERCIEMENTS

Au terme de ce mémoire nous tenons à remercier tout naturellement en premier lieu DIEU le tout puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.

Nos remerciements vont tout d'abord à Mr. Abdelmalek CHERGUI mon promoteur qui n'a pas cessé de me témoigner son soutien et de me prodiguer ses conseils tout au long de mon travail.

Ils vont également à Mr le professeur Rabah KERBACHI pour ses efforts faits pour la recherche à l'ENP et qui me fait l'honneur de présider ma soutenance.

Je remercie également Monsieur Ammar SELATNIA, Professeur à l'ENP qui a mis à notre disposition les moyens du laboratoire de génie chimique et pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

Je remercie également Monsieur Ahmed Réda YEDDOU. Maître de Conférences A à l'Université de Boumerdes pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements aux enseignants du département de génie de l'Environnement. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie et mes vifs remerciements.

Enfin, mes sentiments vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicace

Je remercie le bon Dieu le miséricordieux le tout puissant pour avoir exaucé mes vœux ;

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes parents*
- *A mes frères et sœurs.*
- *A tous mes amis et mes collègues.*
- *A tous ceux qui me sont chers.*
- *A tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

ملخص:

هذا العمل هو استعمال المواد الحية الميتة الطبيعية لتنقية المياه المستعملة خاصة مخلفات صناعة المعادن و تنقية السطوح. الكتلة الحية بلورتيس ميتيليس و هي من بقايا صناعة المضادات الحيوية لشركة صيدال. الجزائر
امتزاز النحاس و الزنك و النيكل على الكتلة الحيوية الميتة بلورتيس ميتيليس داخل شبكة كالسيوم الجينات بين ان الامتزاز يتعلق بدرجة الحموضة. والتجارب بينت ان درجة الحموضة 5 هي التي تعطي اكبر قدرة للامتزاز.
القدرة العالية على الامتزاز في الدراسة المستقرة و كذلك الدراسة الديناميكية بينت ان القدرة القصوى للامتزاز للنحاس اكبر من الزنك التي هي ايضا اكبر من النيكل في حالة الكتلة الحيوية الميتة بلورتيس ميتيليس وحدها اوفي حالة مزجها داخل شبكة كالسيوم أجينات
دراسة دورة الحياة للمادة الحية المستعملة بينت انه يمكن استعماله مرات عدة وذلك بتجديده بحمض الكلور في درجة حموضة 2

كلمات مفاتيحيه: الامتزاز الحيوي, بلورتيس ميتيلي, المعادن الثقيلة, أجينات

Résumé

Ce travail est une contribution à l'utilisation d'un biosorbant naturel dans le traitement des eaux usées particulièrement dans les effluents des industries de minerai et de traitement de surface. La biomasse fongique morte *Pleurotus mutilus* est un déchet provenant de l'industrie de production des antibiotiques de SAIDAL. Algérie.

L'adsorption des ions de Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur la biomasse morte *Pleurotus mutilus* immobilisée sur Ca-alginate a montré que la capacité d'adsorption est influencée par le pH du milieu. Les expériences ont montré que les capacités maximales des ions métalliques sont obtenues pour un pH initial autour de 5.

La capacité maximale d'adsorption en batch et en colonne pour le Cu (II) est supérieure à celle de Zn (II) et de Ni (II) pour la biomasse libre ou immobilisé dans une matrice d'alginate.

L'étude de cycle de vie de l'adsorbant immobilisée CAB a montré qu'il peut être réutilisé en plusieurs cycle après la régénération avec l'éluant HCl à pH=2.

Mots Clés : biosorption, *Pleurotus mutilus*, Métaux lourds, Alginate.

Abstract

This work is a contribution to the use of natural. Cost-effective bioorbants in industrial wastewater treatment processes, Addressing more particularly to the effluents resulting from surface treatment and mining industries. A dead fungal biomass (i.e. *Pleurotus mutilus*) collected as a waste from an antibiotic production plant from SAIDAL.

Adsorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) ions on the immobilized *Pleurotus mutilus* dead biomass showed highest values at around pH 5.0, Adsorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) ions on the immobilized biomass increased as the initial concentration of metal ions increased in the medium

The maximum adsorption capacities of the immobilized biomass biosorbents for Cu(II) \geq Zn(II) \geq Ni(II) respectively. The immobilized biomass was significantly selective for Cu (II) ions.

The study of the life cycle of the adsorbent immobilized CAB showed that it can be reused several cycle after regeneration with the HCl pH = 2.

Keywords: biosorption, *Pleurotus mutilus*, Alginate, Heavy Metals.

Sommaire

Introduction	13
Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds	16
I.1 Définition des métaux lourds :	16
I.2 Classification des métaux lourds	16
I.4 Sources de pollution par les métaux lourds.....	18
I.4.1 Les sources naturelles	18
I.4.2 Les sources d'origine artificielle.....	18
I.5 Toxicité des métaux lourds :	19
I-6 Différents procédés de traitement des effluents métallifères :	20
I-6-1 Précipitation et coprécipitation.....	21
I-6-2 Electrodéposition et électrocoagulation	21
I-6-3 Cémentation	22
I-6-4 Séparation par membranes.....	22
I-6-5 Extraction par-solvant.....	23
I-6-6 Echange d'ions.....	23
I-6-7 Normes de rejet des métaux lourds dans l'eau	23
I-7 Conclusion	25
Références bibliographiques	27
II-1 Adsorption	30
II-1-1 Définition d'adsorption	30
II-1-2 Application de l'adsorption	30
II-1-3 Type d'adsorption.....	30
II-1-4 Caractéristiques spéciales de l'adsorbant :	31
II-1-5 Mécanisme de l'adsorption.....	33
II-1-6 Paramètre Influant l'adsorption	34
II-2 Biosorption des métaux lourds	35
II-2-1 Définition :	35
II-2-2 Biosorption des métaux lourds :	35
II-2-3 Domaines d'application	36
II-2-4 Facteurs influençant la biosorption.....	36
II-3 Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption et l'adsorption des métaux lourds.....	37

Références bibliographiques	43
Chapitre III : Modélisation des études d'adsorption en batch et en colonne	48
III-1 Etude en batch	48
III-1-1 Isothermes d'adsorption	48
III-1-2 Cinétique d'adsorption :	51
III-2 Etude en colonne	52
III.2.1 Méthode de la Zone de Transfert de Matière	52
III-2-2 Modélisations à partir des équations	55
Références bibliographiques	57
Chapitre IV : Alginate et ses applications	59
IV-1 Introduction	59
IV-2 Structure de l'alginate.....	60
IV-3 Solubilité de l'alginate.....	61
IV-4 Différentes applications de l'Alginate	61
References bibliographique	64
Chapitre V : Matériel et méthodes	66
V-1 Matériel et produits utilisés	66
V-1-1 Matériel.....	66
V-1-2 Produits chimiques.....	66
V-2 Préparation de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> :.....	67
V-2-1 Généralités sur les biomasses.....	67
V-2-2 Préparation des billes	70
V-3 Méthodologie des expériences	71
V-3-1 Introduction.....	71
V-3-2 Préparation des solutions :.....	71
V-3-3 Adsorption en batch	72
V-3-4 Etude en <i>colonne</i>	74
V-3-5 Méthodes d'analyse utilisées	76
V-4 Caractérisation des adsorbants utilisés	76
V-4-1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	76
VI-4-2 Analyse par microscopie électronique à balayage	78
Références bibliographique	80
Chapitre VI Résultats et discussion	82

VI-1 Introduction	82
VI-2 Adsorption en système batch	82
VI-3 Adsorption en colonne	90
VI-3-1 Etude de la capacité de la biosorption.....	90
VI-3-2 Régénération du biosorbant	93
VI-5 Conclusion générale.....	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Formes de quelques métaux lourds dans les eaux

Tableau I-2 Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde

Tableau I-3 Toxicité de quelques métaux lourds

Tableau I-4 Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels

Tableau I-5 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

Tableau II.1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.2 Répartition des pores d'un adsorbant

Tableau II-3 Exemples d'applications des procédés d'adsorption

Tableau II-4 Capacité maximale d'adsorption des métaux sur différents biosorbants.

Tableau II-5: Affinité d'adsorption des métaux lourds sur différents biosorbants

Tableau V-1: Appareils utilisés durant nos expériences.

Tableau V-2: Produits chimiques utilisés dans nos expériences.

Tableau V-3 Caractéristiques physiques du biosorbant

Tableau V-4 Fréquences de vibrations et groupements fonctionnels correspondants pour la biomasse *Pleurotus mutilus* et la biomasse immobilisée.

Tableau VI-1 : Valeurs des capacités maximales à pH 5 et des concentrations molaires de 2mmole.L^{-1} pour chaque ion métallique.

Tableau VI-1 Valeurs des capacités maximales à pH 5 pour un mélange de trois ions métalliques

Tableau VI-2 Différents paramètres de la colonne au temps de saturation pour le premier cycle des différents adsorbants utilisés

LISTE DES FIGURES

Figure II-1 Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

Figure II-2: Différentes étapes de l'adsorption

Figure III-1: Représentation graphique des isothermes de type I. II. III. VI et V

Figure III-2 : Evolution de la concentration dans les deux phases solide et liquide

Figure IV-1: Acide guluronique (G) et mannuronique (M).

Figure V-1 Aspect morphologique du *Pleurotus Mutilus*.

Figure V-1 Ca-alginate+biomasse dans la solution de CaCl_2 .

Figure V-2 billes Ca-alginate biomasse après séchage

Figure V-3 : Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption sur une colonne à lit fixe.

Figure V-4: Spectres infrarouges de l'adsorbant CAB avant et après adsorption.

Figure V-5: Analyse par microscope électronique à balayage des billes CAB avant et après adsorption.

Figure V-6 Analyse par microscope électronique à balayage de la biomasse (a) avant adsorption et (b) après adsorption.

Figure VI-1: Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial des trois ions métalliques en solution mélange pour chaque adsorbant CAB et B

Figure VI-2 Variation de pH_f d'équilibre en fonction de pH_i initial pour chaque métal en solution mélange

Figure VI-3: Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à $\text{pH}=5$.

Figure VI-4: Evolution de la concentration finale du Ca^{2+} dans la solution mélange au cours du temps à $\text{pH}=5$.

Figure VI-5: Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution mélange à pH=5.

Figure VI-6: Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction de la concentration des ions à pH=5.

Figure VI-7: Evolution de la concentration des ions Ni^{2+} en fonction du volume traité pour les deux types d'adsorbants à pH=5

Figure VI-8: Evolution de la concentration d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du volume traité pour la biomasse à pH=5.

Figure VI-9: Evolution de la concentration d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du volume traité pour la biomasse-Alginate à pH=5.

Figure VI-10: Evolution de la capacité utile dans le cas d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du nombre de cycle adsorption désorption pour la biomasse *Pleurotus mutilus*

Figure VI-11: Evolution de la capacité utile dans le cas d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du nombre de cycle adsorption désorption pour la biomasse-Alginate

LISTE DES ABREVIATIONS

b	: Constante de Langmuir	(L.mg ⁻¹)
C	: Concentration de la solution à l'instant t	(mg.L ⁻¹)
C_e	: Concentration finale d'adsorbant	(mg.L ⁻¹)
C_u	: Capacité utile	(mg.g ⁻¹)
C_0	: Concentration initiale de l'alimentation	(mg.L ⁻¹)
F	: Capacité fractionnaire	(%)
H	: Hauteur du lit fixe	(cm)
H_z	: Hauteur de la Z.T.M	(cm)
K_{int}	: Constante de la vitesse de Webber Morris	(min ⁻¹)
K_{BA}	: Coefficient de taux d'adsorption	(L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
K_2	: Constante de vitesse du pseudo second ordre	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
k_f	: Paramètre de Freundlich	(mg ^{1-1/n} .g ⁻¹ .L ¹)
m	: Masse de l'adsorbant	(g)
N_0	: Capacité d'adsorption	(mg.g ⁻¹)
n	: Paramètre de Freundlich	/
Q	: Débit d'alimentation	(m ³ .mn ⁻¹)
q	: Capacité d'échange ionique	(mg.g ⁻¹)
q_e	: Quantité adsorbée au temps d'équilibre	(mg.g ⁻¹)
q_t	: Quantités adsorbée à n'importe quel instant t	(mg.g ⁻¹)
q_m	: Capacité d'adsorption maximale	(mg.L ⁻¹)
T	: Température	(K)
t	: Temps de fonctionnement	(mn)
t_p	: Temps de percée	(mn)
t_s	: Temps de saturation	(mn)

$t_{1/2}$: Temps nécessaire pour adsorber 50% dans la courbe de percée	(mn)
U	: Vitesse d'écoulement	(cm.mn ⁻¹)
U_t	: Accomplissement partiel de l'équilibre	/
U_z	: Vitesse de déplacement de la Z.T.M	(cm.mn ⁻¹)
U_0	: Vitesse d'écoulement du fluide	(cm.min ⁻¹)
V	: Volume de la solution à traitée	(mL)
V_p	: Volume de percée	(mL)
V_s	: Volume de saturation	(mL)
X_e	: Concentration à l'équilibre	(mL)
Z	: Hauteur du lit fixe d'adsorbant	(mL)
Z_0	: Hauteur de la zone d'adsorption	(mg/L)
Z.T.M	: Zone de transfert de matière	(cm.min ⁻¹)

INTRODUCTION

Introduction

Traditionnellement le traitement des eaux usées industrielles contenant des polluants organiques ou minérales se fait par des méthodes physico-chimiques fortes coûteuses, incluant la chloration, l'ozonation, l'extraction par solvant, la coagulation, la filtration, la floculation et l'adsorption. Cette dernière, l'adsorption, présentant le moins d'inconvénients comparativement aux autres.

La pollution industrielle due essentiellement par les métaux lourds est de plus en plus accrue. Une telle pollution peut affecter les différents compartiments de l'environnement à savoir, le sol, l'atmosphère et les eaux.

L'eau constitue l'élément le plus essentiel à toute vie sur terre. La pollution des eaux par les métaux et métalloïdes s'est avéré actuellement un problème environnemental d'envergure mondiale, d'autant plus que leur utilisation dans les différents domaines ne cesse d'augmenter; ce qui implique inévitablement un accroissement des quantités de déchets essentiellement liquides rejetés dans la nature par les industries productrices ou utilisatrices de ces métaux.

Des eaux chargées en métaux lourds peuvent aussi être le résultat de processus naturels qui impliquent essentiellement l'entraînement de contenus rocheux métallifères vers des eaux de surface ou souterraines environnantes.

Le traitement des eaux fait appel à un ensemble de techniques variées et complexes que les usines d'épuration ont de plus en plus de difficultés à maîtriser à des coûts raisonnables. Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers métaux lourds.

Les recherches se sont donc orientées vers des procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, biomasse, algue, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

Notre travail consiste à valoriser une biomasse *Pleurotus mutilus*, qui constitue un déchet issu de l'industrie pharmaceutique SAIDAL comme adsorbant dans le traitement des effluents contenant des ions métalliques (Ni, Cu, Zn). Toutefois, l'utilisation directe de cette biomasse sous forme de poudre peut être à l'origine de quelques difficultés (colmatage, création de chemins préférentiels), d'où notre choix pour l'encapsulation de la biomasse dans une matrice de Ca-Alginate.

Notre mémoire se compose de deux parties:

1. Une partie théorique qui comporte quatre chapitres:
2. Une partie expérimentale qui comporte deux chapitres:
 - Le matériel ainsi que le protocole expérimental utilisé sont décrits en chapitre V.
 - Les résultats expérimentaux obtenus en batch et en colonne sont présentés en chapitre VI

Cette étude se termine par une conclusion générale et recommandation.

CHAPITRE I

Généralités sur les métaux lourds

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

I.1 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 [1] Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité importante (de 3.5 à 6 g.cm⁻³). D'autres les définissent en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'Arsenic ou le Sélénium. Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd 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].

Dans ce qui suit, nous allons donner un aperçu général sur les rejets des métaux lourds en particulier en Algérie, leurs normes et toxicités, Et les différents traitements préconisés pour les réduire ou les supprimer.

I.2 Classification des métaux lourds

La classification des métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée, car certains métaux lourds toxiques ne sont pas particulièrement lourds comme le 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 métalliques en traces), 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....etc.). Car ils sont impliqués dans le métabolisme cellulaire. Mais ils sont tous potentiellement toxiques à forte concentration. Parmi les métaux lourds non essentiels à la vie, il faut citer les métaux lourds comme le Nickel, Le Cadmium, Le Mercure et le Plomb. On compte actuellement plus de 65 éléments qui possèdent des propriétés métalliques et qui peuvent être considérés comme métaux lourds [2].

Chapitre I – Généralités sur les métaux

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:

- Colloïdale ;
- Soluble ;
- En suspension ;

Le tableau I-1 indique les différentes formes sous lesquelles on trouve les métaux lourds dans les eaux.

Tableau I-1 Les différentes formes sous lesquelles on trouve les métaux lourds dans les eaux. [3]

<i>Métaux lourds</i>	<i>Symbole chimique</i>	<i>Forme des métaux dans les eaux</i>	
<i>Cadmium</i>	<i>Cd</i>	<i>Cd en suspension</i>	
		<i>Cd dissous</i>	<i>Sous forme ionique</i> <i>Sous forme complexe</i>
<i>Chrome</i>	<i>Cr</i>	<i>Cr en suspension (Cr(OH)₃)</i>	
		<i>Cr dissous</i>	<i>Cr⁶⁺</i> <i>Cr³⁺</i>
<i>Plomb</i>	<i>Pb</i>	<i>Pb en suspension (phosphate. carbonate. hydroxyde. sulfure)</i>	
		<i>Pb dissous Pb²⁺</i>	
<i>Cuivre</i>	<i>Cu</i>	<i>Cu en suspension</i>	
		<i>Cu dissous</i>	<i>Sous forme ionique Cu⁺² essentiellement. mais possibilité Cu⁺¹</i>
			<i>Sous forme complexe</i>
<i>Etain</i>	<i>Sn</i>	<i>Sn en suspension (oxyde....)</i>	
		<i>Organostannique</i>	
		<i>Sn dissous Sn²⁺ ou Sn⁴⁺</i>	
<i>Nickel</i>	<i>Ni</i>	<i>Ni en suspension (Ni(OH)₂. cyanure de Ni. Carbonate)</i>	
		<i>Ni dissous</i>	<i>Ni ionique Ni⁺²</i> <i>Ni complexe (cyanure EDTA)</i>

I.4 Sources de pollution par les métaux lourds

Chaque année, des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits et ensuite dispersés dans la biosphère. Les sources de la pollution peuvent être d'origine naturelle ou artificielle (anthropique) [3].

I.4.1 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 contamination 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 naturelles ; une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air et océan [3].

I.4.2 Les sources d'origine artificielle

Il n'y a après ni création, ni suppression des métaux lourds existants, elle a surtout changé la répartition des métaux lourds. Le tableau I-2 suivant présente les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [4].

Tableau I-2 Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [4]

<i>Elément métallique</i>	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

1.5 Toxicité des métaux lourds :

Les métaux lourds exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques [4]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette dernière est régie par des législations nationales et internationales.

Généralement, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont non dégradables avec le temps et sont toxiques à de très faibles concentrations, Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [2].

D'une manière générale ces contaminants métalliques peuvent s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutané et l'exposition quotidienne aux innombrables produits chimiques dispersés et rejetés dans le sol, l'eau et l'air.

Les métaux lourds, à de faibles concentrations et sous forme d'oligoéléments, ils sont indispensables à la vie. Par contre à de fortes concentrations, ils sont dangereux pour les systèmes vivants car ils perturbent les équilibres et les mécanismes biologiques.

Par conséquent, la pollution par les métaux lourds a une certaine particularité qui est surtout son irréversibilité. Une fois les métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément et de prévoir à long terme le ressentiment de cette pollution sur la biosphère [5].

A titre d'illustration, la toxicité et la pollution par le cuivre qui est l'un des métaux considérés dans ce travail, sont présentées. En effet le cuivre est un métal largement utilisé dans un bon nombre d'applications telles que la fabrication des tissus, des peintures marines, des équipements électriques, des chaudronneries et des tuyauteries [6]. De sources réelles et potentielles de la pollution par le cuivre existent, Il peut être trouvé comme contaminant dans la nourriture surtout dans le foie, les champignons, les noix et le chocolat comme il peut être aussi dans l'eau et les boissons. Des objets renfermant du cuivre (pièce de monnaie, ustensiles de cuisine...etc.) sont rencontrés quotidiennement, où il est établi qu'une personne ordinaire digère environ 2mg de cuivre par jour, à partir des sources variées [6].

Le cuivre est nécessaire pour la vie humaine comme pour la santé. Mais comme tous les autres métaux lourds il est potentiellement toxique car, par exemple, l'inhalation continue de la vapeur du cuivre entraîne le cancer des poumons [7]. Il freine la biosynthèse des protéines et ralentit le transfert d'éléments en diminuant l'activité membranaire [8]. Il entraîne la détérioration des globules rouges des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques: Ce sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre [6]. Le tableau I-3 donne la toxicité de quelques métaux lourds

Tableau I-3 Toxicité de quelques métaux lourds [9]

Ion métallique	Toxicité
Plomb	Trouble du système nerveux. affection du foie et des reins
Cadmium Mercure	Affectations respiratoires. Troubles rénaux Troubles du système nerveux (mémoire. fonctions sensorielles de coordination
Nickel	Maladies respiratoires. asthme. malformations congénitales. cancers
Chrome	Cancers. troubles dermatologiques. anémie.

I-6 Différents procédés de traitement des effluents métallifères :

En milieu liquide, les métaux lourds sont soit dissous complètement dans l'eau soit liés aux particules colloïdales. Il existe une panoplie de procédés dynamiques qui visent l'élimination des métaux lourds dissous en phase aqueuse, ces techniques sont de nature physicochimique, ou biologique, nous citons [10].

- ❖ Précipitation et coprécipitation ;
- ❖ Adsorption et biosorption;
- ❖ Electrodeposition et électrocoagulation ;
- ❖ Cémentation ;
- ❖ Séparation par membranes ;
- ❖ Extraction par-solvant ;
- ❖ Echange d'ions.

Plusieurs de ces procédés de traitement des effluents sont issus directement des technologies employées dans l'industrie primaire ou de transformation des métaux.

Ces technologies doivent être adaptées aux caractéristiques spécifiques des effluents à traiter. D'autres techniques, permettant ou non une récupération sélective des métaux ont été élaborées plus spécifiquement pour le traitement des effluents.

I-6-1 Précipitation et coprécipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles [11,12]. Soixante-quinze pour cents des usines d'électroplacage emploient la précipitation en tant qu'hydroxydes, carbonates ou sulfures [13]. La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux (CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH et NH_4OH .

Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaité est le traitement à la chaux, pour sa relative simplicité et un coût faible en produits. Les métaux solubles se séparent et se concentrent sous forme d'hydroxydes métalliques insolubles. La plupart des métaux d'intérêt (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à six ou sept, permettant une certaine séparation du fer ferrique qui précipite à un pH inférieur à cinq [14].

I-6-2 Electrodeposition et électrocoagulation

L'électrodeposition est une technologie bien établie et largement employé dans les industries minière et métallurgique (lixiviation en tas, drainage minier, etc.), de transformation des métaux (déchets de placage et de finition des métaux) d'électronique et électrique pour l'enlèvement et/ou la récupération des métaux en solution [10,14]. Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodeposition utilisant des anodes insolubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn.

En règle générale, l'électrodeposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins un pour cent massique [14].

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.) En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les

colorants. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques. Lorsque ces ions et les autres particules chargées de l'effluent sont neutralisés avec des ions de charges opposées fournis par un système d'électrocoagulation, ceux-ci deviennent déstabilisés et précipitent sous une forme habituellement très stable.

Toutefois, contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 ppm.

I-6-3 Cimentation

La cimentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. oxydation du fer métallique (Fe°) en Fe^{2+}) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du Cu^{2+} en Cu°). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cimentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction [10].

I-6-4 Séparation par membranes

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-perméables applicables à la récupération des ions métalliques [15,16,17]

Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe entre 95 et 98 % avec une membrane à base d'acétate de cellulose [14].

En électrodialyse, des membranes (alternance de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'inspirent entre les électrodes dans des cellules électrolytiques. Un courant électrique continu fait migrer les ions pour permettre la récupération des métaux. Le polystyrène sulfoné constitue généralement les membranes sélectives aux cations.

Les techniques de séparation par membrane se prêtent bien à la solution diluée comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni et Zn [14].

I-6-5 Extraction par-solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparations. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : Cadmium, Chrome, Cobalt, Cuivre, Nickel, Molybdène, Uranium. Vanadium, Zinc, etc La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique. Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les aminés aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques [13,18]

La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique.

I-6-6 Echange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.). La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide [14].

I-6-7 Normes de rejet 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. Le décret N°26 du Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire du 23 avril 2006 nous donne les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (Tableau I-4).

Tableau I-4 Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [19]

Paramètre	Unités	Valeurs Limites	Tolérances aux valeurs limites – anciennes installations
Température	°C	30	30
pH	---	6.5-8.5	6.5 – 8.5
MES	mg.L ⁻¹	35	40
Azote kjeldahl	“	30	40
Phosphore total	“	10	15
DCO	“	120	130
DBO ₅	“	35	40
Aluminium	“	3	5
Substances toxiques Bioaccumulables	“	0.005	0.01
Cyanures	“	0.1	0.15
Fluor et composés	“	15	20
Indice de phénols	“	0.3	0.5
Hydrocarbures totaux	“	10	15
Huiles et graisses	“	20	30
Cadmium	“	0.2	0.25
Cuivre total	“	0.5	1
Mercure total	“	0.01	0.05
Plombe total	“	0.5	0.75
Chrome total	“	0.5	0.75
Etain total	mg.L ⁻¹	2	2.5
Manganèse	“	1	1.5
Nickel total	“	0.5	0.75
Zinc total	“	3	5
Fer	“	3	5
Composés organiques chlorés	“	5	7

Chapitre I – Généralités sur les métaux

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau I-5 suivant qui représente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Tableau I-5 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable [20]

Métal	Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Cadmium	5
Chrome	50
Nickel	50
Mercurure	1.0
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	200
Cuivre	100
Aluminium	200
Fer	200
Arsenic	50

I-7 Conclusion

Différentes technologies peuvent être mises en œuvre pour traiter les effluents industriels riches en métaux. Le procédé retenu doit assurer l'atteinte des normes dès sa mise en service.

La précipitation ou la co-précipitation en utilisant la chaux ou la soude sont largement employées dans l'industrie. L'intérêt est beaucoup moins marqué pour l'utilisation des carbonates, des sulfures ou d'autres réactifs chimiques.

Les méthodes d'adsorption se placent au second rang en termes de fréquence d'utilisation ou d'études, alors que les procédés plus complexes tels que l'électrodéposition, l'extraction par solvant, la séparation par membranes, l'échange d'ions et la biosorption, sont relativement moins utilisés pour le traitement des effluents industriels.

Les pressions exercées par les diverses réglementations et législations concernant le rejet des effluents industriels contaminés en métaux à fait en sorte au cours des dernières années d'amener les industries à explorer une avenue plus écologique, soit l'optimisation du recyclage et de la gestion des effluents dans les usines.

Chapitre I – Généralités sur les métaux

Cette approche a déjà permis à certaines industries de réduire significativement les volumes d'effluents rejetés, ainsi que les charges en métaux appliquées à l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] **T. DESCHAMPS, M. BENZAAZOUA, B. BUSSIERE, T. BELEM, M. MBONIMPA**, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. La revue en sciences de l'environnement, Vol.7, No2, Septembre, Canada, 2006.
- [2] **G. SAUTEL, C. ROULPH, P. LE CLERC**, Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas Putida*. Récents progrès en génie des procédés, Vol.15, p. 203-208, 1991.
- [3] **R. LEYGONIEL**, *Les métaux lourds dans l'air. Sources d'émissions, Mesures, Effets*, Pollution atmosphériques, p.63-70, 1993.
- [4] **M. DI BENDETTO**, *Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation*, Ecole des Mines de Saint-Étienne, 1997.
- [5] **M. DORE**, *Chimie des oxydants de traitement des eaux*, Ed Lavoisier, Paris. 1989.
- [6] **NORME AFNOR**, *Essais des eaux, Dosage de fer méthode par spectrométrie à la phénthroline*, N° (T90-017).
- [7] **A. KETTAB**, *Traitement des eaux, Les eaux potables*, Office des publications universitaires, Alger, 1992.
- [8] **J. LUCPOTELON**, *La dégradation de la qualité des eaux potables dans les réseaux*, Office international de l'eau, Document technique Hors Série N014 France, 2003.
- [9] **J.C. BOUEGLIN**, *Traitement des destinations finales des boues résiduaire*, Technique de l'ingénieur, N° J3944. 2001.
- [10] **P.C.HAYES**, *Process selection in extractive metallurgy*, Hayes Publishing Co.. Brisbane, Australie, 1985.
- [11] **K.F. CHERRY**, *Plating Waste Treatment*; Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 324 p, 1982.
- [12] **J.W PATTERSON**, *Wastewater treatment technology*; Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 265 p, 1975.
- [13] **J. STARY**, *The solvent extraction of métal chelates*; Pergamon Press, New-York, 240 p, 1964.
- [14] **C.S BROOKS**, *Metal recovery from industrial wastes*; Lewis Publishers Inc, Chelsea, Michigan, 1991.
- [15] **K.C CHANNABASAPPA**, *Use of reverse osmosis for valuable by-products recovery*, *Chem, Eng, Prog, Symp, Ser. 67*, 250-259, 1970.

- [16] **R.E LACEY**, Membrane Séparation Processes, *Chem, Eng*, 79. 56-74, 1968
- [17] **A.S MICHAELS**, Separation technique for the CPI, *Chem, Eng, Prog*, 64. 31-43, 1979.
- [18] **L.I KATZIN**, The chemistry of nonaqueous solvents; Académie Press, New-York, pp.173-205, 1966.
- [19] **Décret** N°26 du Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire du 23 avril 2006.
- [20] « Directive qualité pour l'eau de boisson », OMS (Organisation Mondiale de la Santé), Vol 2, 2ème édition, Genève, 2000.

CHAPITRE II

Adsorption et Biosorption

Chapitre II Adsorption et biosorption

II-1 Adsorption

II-1-1 Définition d'adsorption

L'adsorption est un procédé physicochimique de traitement des eaux, en générale c'est l'accumulation à la surface d'un liquide ou d'un solide d'une quantité d'adsorbat que soit en liquide ou en gaz [1]. Dans notre cas, c'est l'accumulation des métaux lourds sur la surface ou à l'intérieur de la biomasse *Pleurotus mutilus* libre ou immobilisée dans une matrice Ca-Alginate.

II-1-2 Application de l'adsorption

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilité des solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [2]:

- ✓ Séchage
- ✓ Traitement des huiles
- ✓ Traitement des gaz
- ✓ Industrie textile
- ✓ Décoloration
- ✓ Traitement des eaux.

II-1-3 Type d'adsorption

La force de l'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient proportionnellement selon les systèmes adsorbat-adsorbant. On distingue deux types d'adsorption : Adsorption chimique ou chimisorption et l'adsorption physique ou physisorption.

II-1-3-1 Adsorption physique : Physisorption

Les forces mises en jeu pour attirer l'adsorbable sont des forces de Van Der Waals. De même type que celles qui assurent la cohésion des liquides c'est un phénomène exothermique réversible suivant la pression de l'adsorbat, il ya formation d'une monocouche suivie d'une multicouche avec augmentation de la pression au niveaux des micropores. La chaleur libérée est de 2 à 6 kcal/mole.

II-1-3-2 Adsorption chimique ou Chimisorption

C'est une véritable réaction chimique irréversible avec la formation d'une seule couche moléculaire, elle conduit à la formation de liaisons covalentes ou électrovalences entre la molécule adsorbée et la surface du solide, L'énergie libérée est plus forte que celle de la physisorption ; elle est de l'ordre 10 à 20 kcal/mole [3].

Le tableau II-1 donne la Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau II.1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [3].

Type de l'adsorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Cinétique	Rapide. indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieure à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique

II-1-4 Caractéristiques spéciaux de l'adsorbant :

II-1-4-1 Structure poreuse des adsorbants

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les résines, les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les

aluminés activés. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [4].

La classification des pores proposée par Dubinin [5] et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm ;

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant: Ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau II.2). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau II.2 Répartition des pores d'un adsorbant [5]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0.2-0.6	400-900
Mésopores	2- 50	0.02-0.1	20-70
Macropores	> 50	0.2-0.8	0.5-2

II-1-4-2 Surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique cumule la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure II-1) [7].

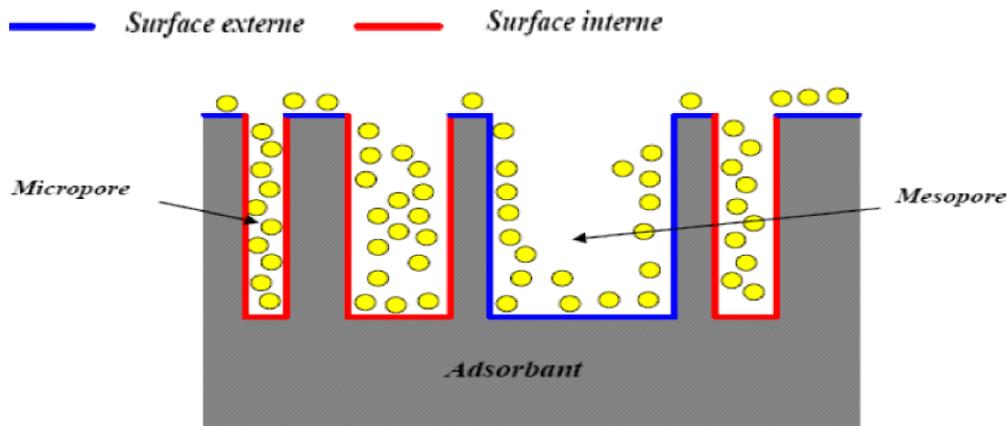


Figure II-1 Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

II-1-5 Mécanisme de l'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbant vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II-2):

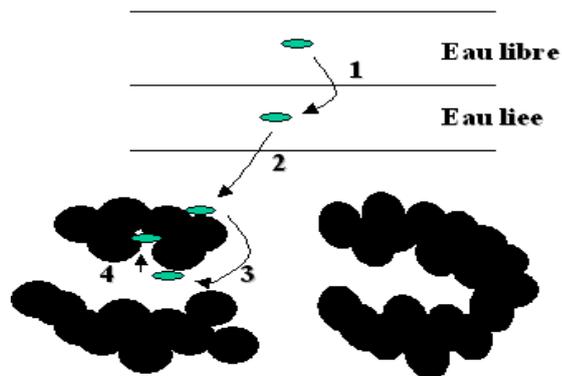


Figure II-2: Les différentes étapes de l'adsorption

- **Etape1** : Transfert de la particule (très rapide)
- **Etape2** : Déplacement du soluté jusqu'à être en contact avec le charbon (rapide)
- **Etape3** : Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (lente)
- **Etape4** : Adsorption dans un micropore (très rapide)

Le niveau d'activité de l'adsorption est basé sur la concentration de la substance dans l'eau, la température et la polarité de la substance. Une substance polaire (soluble dans

l'eau) ne peut pas ou est très mal supprimée par le charbon actif par exemple, alors qu'une substance non polaire peut être totalement supprimée par le charbon actif. L'adsorption est moins efficace contre les solvants polaires et les composés chlorés, avec une faible charge moléculaire l'adsorption des composés ionisés est faible [8].

II-1-6 Paramètre Influant l'adsorption

Les paramètres Influant l'adsorption sont [9] :

✓ **Nature de l'adsorbant:**

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Les solides non polaires, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires.

✓ **Type d'adsorbant :** Le type d'adsorbant est caractérisé par:

- Le volume total des pores de charbon actif
- La distribution de la grandeur des pores.
- La surface développée du matériau.

✓ **Nature de l'adsorbant:** Il est caractérisé par:

- Sa polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire.
- Son poids moléculaire
- Sa taille moléculaire

✓ **Nature du milieu:**

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique pour les composés non polaires, 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 déterminante

✓ **Température:**

Dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu, ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermique.

✓ **Force ionique :**

L'augmentation de la force ionique par ajout d'ions tel que NaCl par exemple diminue en général l'adsorption, nous avons un phénomène de compétitivité entre le composé à éliminer et l'ion ajouté.

II-2 Biosorption des métaux lourds

II-2-1 Définition :

La biosorption est une propriété de certains types de biomasses microbiennes vivantes inactives ou mortes, à lier et concentrer les produits nocifs contenus dans une solution aqueuse en faible concentration. Les recherches menées sur la biosorption ont révélé qu'elle était parfois un phénomène complexe où les espèces pouvaient être déposées sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de sorption tels que l'échange d'ions, la complexation, la chélation, la (micro) précipitation, les interactions électrostatiques etc...

En effet, les ions métalliques ainsi que d'autres éléments peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels ces éléments se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés.

Les groupements de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber des ions métalliques [10].

II-2-2 Biosorption des métaux lourds :

L'élimination des métaux lourds par les méthodes conventionnelles de traitement des eaux s'avère onéreuse et peu performante, surtout lorsqu'il s'agit de solutions peu concentrées de métaux dissous.

Ces dernières années, plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin de remplacer ces méthodes par des adsorbants telles que les biomasses microbiennes, les algues et des divers champignons. Dans la littérature, on trouve de nombreux articles impliquant la fixation de certains métaux lourds par des biomasses spécifiques.

II-2-3 Domaines d'application

Il existe des quantités importantes de biomasses qui n'ont pas trouvé jusqu'à présent de valorisation intéressante et qui sont capables d'adsorber naturellement certains éléments toxiques.

Il s'agit de résidus de fermentation industrielle constitués principalement de boues de mycélium de divers champignons cultivés pour produire des enzymes, des acides organiques ou des antibiotiques. Ces biosorbants pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques.

Leurs utilisations semblent particulièrement intéressantes dans les domaines d'applications suivants [11]:

- ✓ Purification des eaux riches en métaux.
- ✓ Décontamination des eaux usées radioactives.
- ✓ Récupération de métaux précieux en solution très diluée.
- ✓ Récupération de métaux dans les solutions de traitement des minerais.

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

- ✓ La capacité d'adsorber de très faibles concentrations 1mg/L de métaux présents dans les solutions.
- ✓ La capacité d'adsorber sélectivement un métal tout en laissant les autres métaux en solution .

II-2-4 Facteurs influençant la biosorption

De nombreux travaux font état de la capacité des bactéries à fixer des composés spécifiques notamment les ions métalliques, parmi lesquels Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , etc....

Il se forme alors des complexes cations/groupements anioniques issus d'un constituant de la membrane des bactéries. L'importance de l'affinité d'une liaison au niveau de ces complexes peut dépendre :

- ✓ **des propriétés physico-chimiques du milieu** : pH, température , force ionique, concentration en oxygène dissous, présence d'autres cations métalliques ou d'autres ligands.
- ✓ **du composé chimique biosorbé**: Ratio taille/charge du composé, de la concentration du composé.
- ✓ **du biosorbant considéré**: la composition de la membrane bactérienne, concentration du biosorbant.

II-3 Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption et l'adsorption des métaux lourds

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution. La nature des adsorbants testée est particulièrement variée tant du point de vue des adsorbants organiques qu'inorganiques. Le tableau II-3 illustre d'ailleurs quelques exemples d'utilisation de procédés d'adsorption.

Tableau II-3 Exemples d'applications des procédés d'adsorption

Type d'effluent à traiter	Technologie utilisée	Référence
Eau contaminée en métaux	(synthétique à 100 ppm) Précipitation et adsorption avec pneus déchiquetés et Ca(OH)_2	[12]
Eau de nettoyage de centrale électrique	Adsorption avec EDTA et grenaille de fer	[13]
Eau usée industrielle synthétique contenant du plomb	Adsorption par flottation sur particules colloïdales avec sulfate lauryl de sodium (NLS). FeCl_3 et NaNO_3	[14]
Eau usée industrielle de l'industrie du cadmium et plomb	Adsorption avec gel d'oxyde de fer et oxyde d'aluminium	[15]
Eau usée industrielle de l'industrie du plomb	Adsorption sur colonne à bulles avec FeCl_3 , NaOH et NLS	[16]
Eau usée synthétique contenant du plomb	Adsorption sur cendres volantes de bagasse	[17]
Eau usée synthétique contenant du cadmium, du cuivre et du nickel	Adsorption sur écorces de pins Eau usée synthétique	[18]
Eau usée synthétique simulant l'industrie du métal	Adsorption sur hydroxyde de fer et sable avec $\text{Fe(NO}_3)_3$	[19]
Eau usée industrielle de placage de métaux	Précipitation ou adsorption avec Na_2S , FeS , Ca(OH)_2 , NaOH et fer	[20]
Enlèvement du manganèse Précipitation	Adsorption avec CaCO_3 , gravier et brique broyée	[21]

L'examen de la littérature scientifique révèle que l'utilisation de biomasses a été testée pour la récupération de plusieurs métaux dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, U, Th et Zn [22].

La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été étudiée.

Le tableau II-4 nous donne la capacité maximale d'adsorption des métaux sur différents biosorbants.

De nombreuses études très intéressantes ont été menées cette dernière décennie par divers laboratoires européens et nord-américains et dans les quatre coins du monde pour mettre en valeur la capacité de certains micro-organismes morts ou actifs à accumuler les métaux lourds de façon à trouver une solution à la pollution. Les principaux résultats sont présentés ci-dessous :

SAUTER et LECLERC [37] ont testé les performances des cellules de *Pseudomonas putida* tuées au formaldéhyde. Ils ont constaté que les cellules mortes présentent les meilleurs rendements d'élimination des ions de cadmium que les cellules vivantes. Leur capacité d'adsorption selon le modèle de Langmuir atteint 24 mg Cd/g, environ le double de la capacité que possèdent les cellules vivantes.

T.J BUTTER [38] ont montré que la souche de *Streptomyces clavuligerus* peut réduire la concentration du cadmium dans les solutions diluées de 1 à 20 mg/L à une concentration de 10 g/L. La capacité de fixation de cette souche a été évaluée à environ 55 g Cd/g.

Z.AKSU [39] ont étudié la biosorption des métaux toxiques comme le cuivre, le manganèse, le nickel et le plomb par une biomasse *Arthrobacter*. L'équilibre du processus d'adsorption est décrit pour ces quatre cas par l'isotherme de Langmuir. Les capacités d'adsorption trouvées sont respectivement de 148 mg Cu²⁺/g. de 406 mg Mn²⁺/g. de 13 mg Ni²⁺/g. et de 130 mg Pb²⁺/g.

Tableau II-4 Capacité maximale d'adsorption des métaux sur différents biosorbants.

Biomasse	Type	Métal	Capacité (mg.g⁻¹)	Références
<i>Absidia orchidis</i>	moisissure Pb	Pb	351	[22]
<i>Ascophyllum nodosum</i>	algue marine	Cd	215	[23]
		Co	100	[24]
		Ni	30	[25]
		Pb	270-360	
<i>-Aspergillus niger</i>	moisissure	Au	176	[26]
<i>-Bacillus licheniformis</i>	bactérie	Mn	38	[27]
<i>-Bacillus subtilis</i> <i>-Bacillus sp.</i>	bactérie/ AMT-BIOCLAIM	Cd	101	[27]
		Cr(Cr ³⁺)	118	[27]
		CrtCr ⁶⁺)	60	[28]
		Cu	152	
		Pb	189-601	[29]
Biomasse de moisissures	moisissure/ AMT-BIOCLAIM	Zn	137	
		Cd	135	[28]
		Pb	373	
		Zn	98	
<i>-Candida tropicalis</i>	levure	Cu	80	[30]
<i>-Fucus vesiculosus</i>	algue marine	Cd	73	[23]
		Ni	40	[24]
		Pb	220-370	
<i>Penicillium chrysogenum</i>	moisissure	Hg	20	[31]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	moisissure	Ag	54	[32]
		Au	164	[33]
		Cd	27-30	[25]
		Hg	54	
		Th	93-160	[34]
		U	195-220	[34]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	moisissure	Zn	14-40	[35]
<i>Sargassum natans</i>	algue marine	Au	400	[35]
		Cd	135	
		Ni	24-44	
		Pb	220-270	[23]
<i>Streptomyces longwoodensis</i>	levure	U	400	[36]

Z.AKSU [39] a étudié la biosorption des ions Cd^{2+} sur une biomasse *C.vulgaris* dans un système batch à une température et pH donnés. La biomasse présente une grande capacité de biosorption à une température de 20°C à un pH initial de 4 et à une concentration initiale de cadmium de 200mg/L. La capacité de biosorption diminue de 85 à 51 mg Cd/g lorsque la température passe de 20 à 50°C avec la même concentration initiale.

A.KAPOOR [40] ont développé une technologie permettant d'extraire les ions métalliques lourds toxiques des eaux de rejets. Dans cette étude. le potentiel de la bactérie à savoir *Aspergillus niger*, à extraire les ions Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} , est évalué. L'*Aspergillus niger* prétraitée pendant 15min dans une solution 0.1N de NaOH à l'état d'ébullition a une capacité d'adsorption des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} plus élevée que celle de la biomasse vivante. Par contre la biomasse *Aspergillus niger* vivante et non traitée est plus efficace dans la biosorption du Ni^{2+} .

SAR [41] ont étudié la capacité de biosorption du nickel et du cadmium par la biomasse *Pseudomonas aeruginosa*. La biomasse montre des capacités de biosorption significatives de l'ordre de 256 mg Ni^{2+} /g et de 137.6 mg Cd^{2+} /g.

ASIF [42] ont étudié la biosorption dynamique de Zn^{2+} and Cu^{2+} sur un champignon de type *Rosa Gruss* et ont montré que la capacité maximale du cuivre était nettement supérieure à celle du zinc. Elle est de 116.28 mg/g et de 84.74mg/g respectivement pour le cuivre et le zinc.

Le tableau II-5 donne l'affinité des métaux lourds sur différents biosorbants.

Tableau II-5: Affinité d'adsorption des métaux lourds sur différents biosorbants.

adsorbant	Ordre d'affinité	Références
Macrocystis et spirogyre	Pb>Cu>Zn>Cd	[43]
Sterptovercillium et penicillium	Pb>Cu>Zn>Cd>Ni>Co	[44]
Boue active	Pb>Cu>Zn>Cd>Ni	[45]
Pseudomonas aeruginousa	Pb>Cu>Cd	[46]
Fungal biomasse	Pb>Cu>Cd>Zn	[46]
arthrobacter	Cu>Cd	[47]
spharotilus	Cu>Cd	[48]
Echlonia immobilisée sur alginate	Cu>Cd	[49]
Hydro oxide de fer	Pb>Cu>Zn>Cd	[50]
Goethite alumina and silica	Cu>Zn>Co>Cd	[51]
Sol mineral	Cu>Zn>Co>Cd	[52]
Sols	Pb>Cu>Zn>Ni	[53]

Références bibliographiques

- [1] **J.OSCIK**, Adsorption. Edition Ellis limited, Pp1-202, 1982
- [2] **B.PURI**, Carbon adsorption of pure compounds and mixtures from solution phase in activated carbon adsorption of organics from aqueous phase, Édition ann-usa, pp103-145, 1980.
- [3] **L.ROBEL**, Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur. J2. J2730, 1989
- [4] **P.YIN, Q.YU, B .JIN, Z .LING**, Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. *Water Res.* 33(8), 1960–3, 1999.
- [5] **M.KHITOUZ**, Modélisation de l'adsorption des métaux lourds sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » en mode dynamique, mémoire de magister, ENP, 2008.
- [6] **S. GREGG. K. SING**, Adsorption *surface area and porosity*. Academic Press. London. 1982.
- [7] **C.Cardot**, Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus. Vol 62, 185, 99-101, 1999.
- [8] **W.WEBER**, Adsorption in physical process for water quality control, edition by Metacalf , pp203, 1963.
- [9] **M. CHABANI**. *Etude de la dénitrification par adsorption sur résines échangeuses d'ions*. These de Doctorat d'état, USTHB, 2007.
- [10] **B. VOLESKY**, Biosorption for the next century, Chemical Engineering Department. McGill University. 3610 University St. MONTREAL. Canada H3A 2B2. June 20-23. 1999.
- [11] **C.BROOKS**. Métal recovery from industrial wastes. *J. Metals*, 38, pp. 50-57, 1986.
- [12] **A.NETZER, P.WILKINSON, S.BESZEDITS**, Removal of trace metals from wastewater by treatment with lime and discarded automotive tires, *Wat Pollut, Res. J. Can.*, 9, 62-66, 1974.
- [13] **K.MAYENKAR, A.LAGVANKAR**, Removal of chelating nickel from wastewaters, Dans *38rd Proc, Ind, Waste Conf, (Purduey, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Florid, pp. 457-472, 1984*

- [14] **E.THACKSTON, D.WILSON, J.HANSON, D. MILLER** , Lead removal with adsorbing colloid flotation, *J. Water Pollut, Control, Fed.*, 52, 317-328. 1980.
- [15] **S.SRIVASTAVA, G.BHATTACHARJEE, R. TYAGI, N.PANT**, Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part 1: Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide. *Environ. Technol. Lett.*, 9, 1173-1185, 1988.
- [16] **M.SLAPIK .E.TACKSTON. D.WILSON**, Improvements in foam flotation for lead removal, *J. Wat, Pollut, Control, Fed.*, 54, 238-243, 1982
- [17] **V. GUPTA, D. MOHAN, S.SHARMA** , Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste material, *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1331-1343, 1998.
- [18] **S.AL-ASHEH, Z.DUVNJAK**, Biosorption of chromium by Canola meal. *Wat.Quai. Res. J. Can.*, 31(2), 319-328. 1996.
- [19] **M.EDWARDS, M.BENJAMIN**. Adsorptive filtration using coated sand: A new approach for treatment of metalbearing wastes. *J. Wat Pollut Control. Fed.*, 61, 1523-1533, 1989.
- [20] **T. EISENBERG, S.CHUANG. K.GUSS**, An evaluation of vermiculite, iron filings, lime, sulfide, and lime sulfide in the treatment of plating rinsewaters. Dans "*40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*", Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Florid, pp. 443-445,1985
- [21] **H. AZIZ, P. SMITH**, The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Wat. Res.*, 26, 853-855.22, 1992.
- [22] **Z. HOLAN, B.VOLESKY**, Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol*, 53, 133-146 ,1995.
- [23] **Z.HOLAN, B.VOLESKY, I. PRASETYO**, Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol, Bioeng*, 41, 819-825, 1993.
- [24] **Z .HOLAN, B.VOLESKY**, Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol, Bioen*, 43, 1001- 1009, 1994.
- [25] **N. KUYUCAK,B.VOLESKY**, Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnol. Bioeng*, 33, 809-814, 1989.
- [26] **C .TOWNSLEY, I. ROSS, A.ATKINS**, Biorecovery of metallic residues from various industrial effluents using filamentous fungi. Dans "*Fundamental and applied biohydrometallurgy*, (Éditeurs), Elsevier, Amsterdam, pp. 279-289, 1986.
- [27] **T. BEVERIDGE**, The immobilization of soluble metals by bacterial walls. Dans "Biotechnology and bioengineering symposium No. 16: Biotechnology for the mining, metal-refining and fossil fuel processing industries, (Éditeurs), John Wiley Interscience, New York, New York, pp. 127-140, 1986.

[29] **J.BRIERLEY ,C. BRIERLEY ,G.GOYA**, AMT-Biocclaim: a new wastewater treatment and metal recovery technology, Dans *Fundamental and applied biohydrometallurgicar*, LAWRENCE R.W, BRANION R.M.R, et EBNER H.G.(Éditeurs), Elsevier, Amsterdam, pp. 291-303, 1986.

[28] **C.BRIERLEY**, **Bioremediation** of metal-contaminated surface and groundwaters, *Geomicrobiol*, J.8, 201-223, 1990.

[30]**B. MATTUSCHKA, K.JUNGHAUS, G.STRAUBE**, Biosorption of metals by waste biomass, Dans *"Biohydrometallurgical Technologies"*, TORMA A.E, APEL M.L. et BRIERLEY CL, (Éditeurs), Compte-rendu International Biohydrometallurgical Symp,Jackson Hole , Wyoming, pp. 125-132, 1993.

[31] **P.NEMEC, H. PROCHAZKA ,K. STAMBERG, J.KATZER ,J.STAMBERG , R.JILEK ,P.HULAK**, Process of treating mycelia of fungi for rétention of metals, Brevet American, No. 4,021, 368, 1977.

[32]**J. TOBIN, D.COOPER, R. NEUFELD**, Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Appl, Environ; Microbiol*, 47, 821-824, 1984.

[33] **G.GADD, C.WHITE, L.DEROME**, Heavy métal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. Dans *"Biohydrometallurgy"*, NORRIS P.R. et KELLY D.P.(Éditeurs), Compte-rendu International Symp., Kew Surrey, Royaume-Uni, pp. 421-436, 1988.

[34] **M.TSEZOS, B.VOLESKY**, Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnol, Bioeng*, 23, 583-604, 1981.

[35]**B.VOLESKY ,H. MAY-PHILLIPS** , Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*, *Appl, Microbiol, Biotechnol*,42, 797-806, 1995.

[36] **N.FRIIS, P.MYERS-KEITH**, Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*, *Biotechnol, Bioeng*, 28, 21-28, 1986.

[37] **G. SAUTER, P. LECLERC**, Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas putilda*, Récents progrès en génies des procédés, 15. 203-208, 1991.

[38] **T.BUTTER, L.EVISION, T.HANCOCK, F.HOLLAND**, Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, elution and electrolysis, 9th forum for apple, biotechnol, Gent, 2581-2583, 1995.

[39] **Z.AKSU**, Equilibrium and Kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation, Purification Technology* 21:285-294, 2001.

[40] **A. KAPOOR**, Removal of heavy metals using the fungus *aspergillus niger*, Bioresource technology, 7095-104, 1999.

- [41] **SAR**, Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*, *International Biodeterioration and Biodegradation* 44:101-110, 1999.
- [42] **ASIF ET HANIF**, *Chemical Engineering Journal* biosorption dynamique de Zn (II) and Cu (II), 148: 434–443, 2009.
- [43] **L. RAI**, metal removal from single and multimetallic systems by different biosorbent materials as evaluated by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Process Biochem*; 36(1–2):175–82, 2000
- [44] **P. PURANIK, K.PAKNIKAR**, influence of co-cations on biosorption of lead and zinc a comparative evaluation in binary and multimetal systems. *Bioresource Technol*; 70(3):269–76, 1999.
- [45] **A.HAMMAINI, A.BALLESTER, F.GONZALEZ, M.BLAZQUEZ, J MUNOZ**, Activated sludge as biosorbent of heavy metals. *Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century, Part B*, Amsterdam: Elsevier, p. 185–92, 1999.
- [46] **P.YIN, Q.YU, B.JIN, Z.LING**, Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. *Water Res* –3. 1999.
- [47] **F.PAGNANELLI, M.PETRANGELI, M.PAPINI, M.TRIFONI, L.TORO**, biosorption of metal ions on *Arthrobactersp*: biomass characterization and biosorption modeling. *Environ Sci Technol*; 34:2773–8, 2000.
- [48] **P.ESPOSITO, F.PAGNANELLI, A.LODI, C.SOLISIO**, biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, 215-258, 2001.
- [49] **C .WILLIAMS, D.ADERHOLD, J.EDYVEAN**, comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Res*; 32(1): 216–24, 1998.
- [50] **M. BENJAMIN, J.LECKIE**, Multiple-site adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, *J Colloid Interface Sci*; 79:209–21, 1981.
- [51] **K.SPARK, B.JOHNSON, D. WELLS**, characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides, *Europ J Soil Sci*, 46:621–31, 1995.
- [52] **H.ELLIOT, M.LIBERATI, C.HUANG**, Competitive adsorption of heavy metals by soils, *J Environ Qual*;15: 214–9, 1986.
- [53] **R.HARTER**, Effect soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel, *Soil Sci Soc Am J*; 47:47–51, 1983.

Chapitre III

***Modélisation des études
d'adsorption en batch et en
colonne***

Chapitre III : Modélisation des études d'adsorption en batch et en colonne

III-1 Etude en batch

III-1-1 Isothermes d'adsorption

III-1-1-1 Introduction

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques. Pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e), il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

En général. La concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante.

$$q_t = (C_0 - C_e)V/m \quad \text{(III-1)}$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée ($mg\ g^{-1}$) ; V : volume de la solution (L) ; m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat ($mg\ L^{-1}$) ;

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

Les chercheurs ont proposé les modèles d'adsorption dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes:

1. la forme de l'isotherme ;
2. l'existence de paliers sur les isothermes ;

3. le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
4. l'orientation des molécules adsorbées.

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbées par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbant en solution à une température donnée [1]. Elles sont classées en cinq catégories :

- ✓ **Isotherme de type I** : Elle représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée à la surface de solides à micropores inférieurs à 25\AA .
- ✓ **Isotherme de type II** : Lors de ce type d'isotherme, il y a formation d'une polycouche après saturation de la surface d'une couche monomoléculaire. Ceci se produit pour des solides dont les dimensions des pores sont supérieures à 500\AA .
- ✓ **Isotherme de type III** : L'existence de sites énergétiques préférentiels induit à la formation de polycouche dès le début de l'adsorption avant même la saturation de la première couche.
- ✓ **Isotherme de type IV et V** : Elles sont similaires respectivement aux isothermes de type II et III et s'obtiennent pour des solides poreux (diamètres entre 15 et 500\AA). Lors de la formation des couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, il y a rencontre des épaisseurs de la couche adsorbée pour former un ménisque. Au moment de la désorption, pour une même valeur de la pression, la quantité de liquide évaporée est supérieure à celle adsorbée. C'est ce qui est appelé phénomène d'hystérésis que l'on observe aux pressions élevées.

La figure III-1 donne une représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI et V.

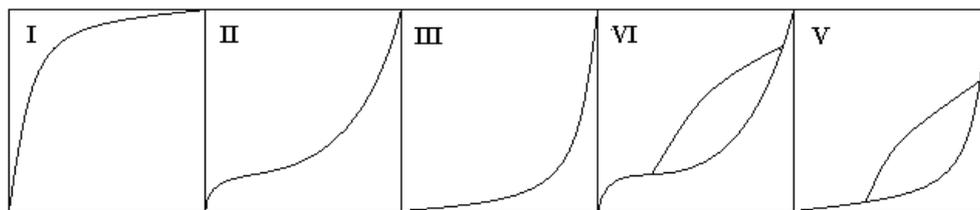


Figure III-1: représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI et V

III-1-1-2 Les modèles des isothermes

III-1-1-2-1 Equation de Freundlich

Selon Freundlich [2] :

$$x/m = q = k_f C_e^{1/n} \quad \text{(III-2)}$$

x : quantité d'adsorbat adsorbée ;

m : quantité du solide adsorbant ;

C_e: concentration à l'équilibre ;

K_f et n : constantes expérimentales positives.

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

$$\text{Log}(q_e) = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e \quad \text{(III-3)}$$

Cette équation est celle d'une droite de pente 1/n. et d'ordonnée à l'origine log K.

En général, n est compris entre 0.8 et 2, et est proportionnel à la force d'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour les quelles il est recommandé.

L'équation représente une adsorption en monocouches localisées sans interactions [2].

III-1-1-2-2 Equation de Langmuir :

L'équation de Langmuir [3] est établie selon les hypothèses suivantes :

- ✓ existence de plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon actif ;
- ✓ l'affinité pour le soluté est la même pour tous les sites ;
- ✓ l'activité à un site n'affecte pas celle aux sites adjacents ;
- ✓ un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{(III-4)}$$

q_m : est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

b : est la constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir K_d = 1/b (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat). Cette linéarisation est donnée par la relation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad \text{(III-5)}$$

III-1-2 Cinétique d'adsorption :

L'évolution en fonction du temps de la quantité adsorbée de soluté sur la surface du charbon actif en grains est nommée cinétique d'adsorption. Elle a pour objectif principal la mesure du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre et permet de comprendre le mécanisme d'adsorption [1].

III-1-2-1 Modélisation des cinétiques de sorption.

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes:

- ✓ La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.
- ✓ La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination 'driving force models"; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- ✓ La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

a) Modèle basé sur la composition des milieux.

✓ **Modèle réversible du premier ordre :**

Il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , Et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible dans. Autrement dit, La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(III-6)}$$

L'intégration de l'équation (III-6) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{(III-7)}$$

✓ **Modèle de la cinétique du deuxième ordre:**

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [4], un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(III-8)}$$

b) Modèle basé sur la diffusion moléculaire (Diffusion intra particule):

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [5]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{\text{int}} t^{0.5} \quad \text{(III-9)}$$

Où:

k_{int} : Constante de la diffusion intra particule ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

III-2 Etude en colonne

Il s'agit d'étudier maintenant le phénomène d'adsorption non plus dans un cas statique, c'est-à-dire, le cas où l'adsorbant est mis en contact avec un adsorbât de concentration connue, mais où l'adsorbant est en contact avec une phase liquide de concentration connue circulant à travers le lit d'adsorbant.

Pour décrire l'adsorption du soluté on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) à *garnissage supposé* et solide (fixe). Pour cela le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace. Une description mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus.

III.2.1 Méthode de la Zone de Transfert de Matière

Une autre alternative à la technique mathématique de dimensionnement d'unité d'adsorption est celle de la Zone de Transfert de Matière. Ce concept a été développé par Michael pour l'échange d'ions et plus tard adapté par Lukchis pour l'adsorption [6,7]. Il a été remarqué que quand l'adsorption se déroule dans une colonne garnie d'adsorbant (filtre), ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène d'adsorption,

mais seulement une partie de ce dernier, dont la profondeur est variable. et où pratiquement se déroule 80% de l'échange de soluté entre les phases mobile et fixe. Cette portion de lit nommée « *Zone de Transfert de Matière* » se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation.

Le dimensionnement d'une colonne d'adsorption, en se basant sur le concept de la *ZTM*, peut se faire en calculant trois paramètres intrinsèques caractérisant cette portion du lit, qui indépendamment peuvent être calculés en se basant sur les phases solide ou liquide.

La figure III-2 nous donne l'évolution de la concentration dans les deux phases solide et liquide

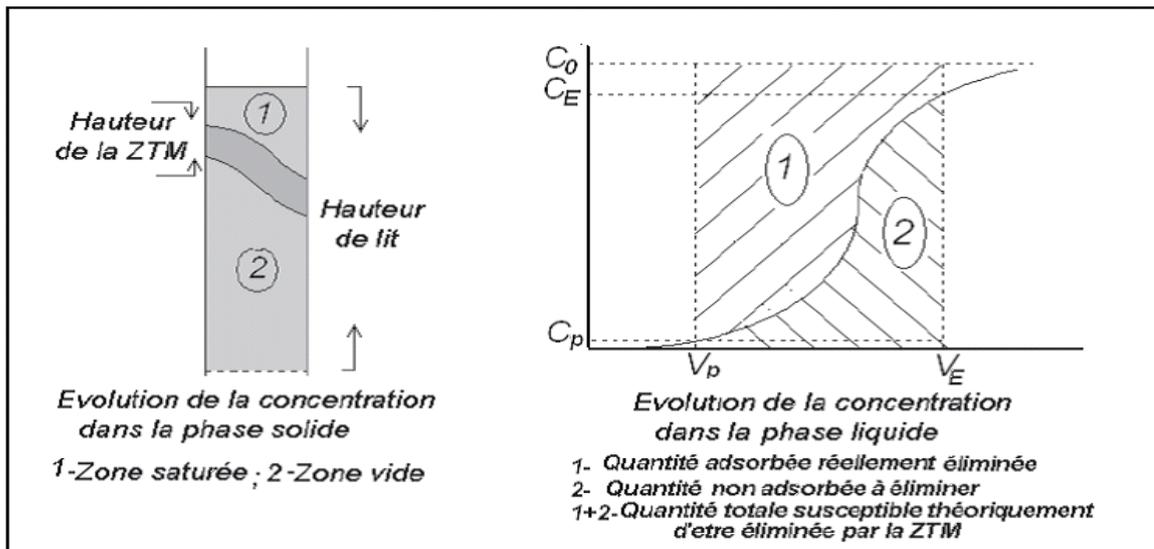


Figure III-2 : Evolution de la concentration dans les deux phases solide et liquide

III-2-1-1 Capacité fractionnaire (F)

Elle détermine l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Notée F elle est définie comme étant la quantité d'adsorbant qui participe réellement au phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. En se basant sur la phase liquide on la définit comme le rapport entre la quantité de soluté réellement éliminée par rapport à la quantité maximale susceptible théoriquement d'être éliminée. Le rapport défini précédemment peut être estimé graphiquement.

En se basant sur la phase liquide, en utilisant le graphique de la figure III-2, la quantité maximale d'adsorbât qui peut être éliminée par le lit à l'intérieur de la ZTM est :

$$X_{max} = C_0(V_s - V_p) \quad \text{(III-10)}$$

V_s : Volume d'effluent traité dont la concentration instantanée (concentration d'épuisement) au temps t est égale ou supérieure à 80% de la concentration d'entrée. Cette concentration est arbitrairement choisie ne dépendant que du mode de fonctionnement du filtre.

V_p : Il correspond au volume d'effluent traité dont la concentration instantanée C_p au temps de percée t est inférieure à 5% de la concentration initiale. Habituellement et dans la mesure du possible la concentration de percée de l'effluent doit être inférieure à la concentration des normes de rejets imposés. La quantité réellement éliminée par le filtre au point de percée est déterminée graphiquement

$$C_U = \frac{1}{m} \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV \quad \text{(III-11)}$$

La capacité fractionnaire est donnée par le rapport :

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0(V_s - V_p)} \quad \text{(III-12)}$$

III-2-1-2 La hauteur de la zone de transfert de matière (HZ)

Elle est communément appelée la zone des opérations, c'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène.

La hauteur de la zone de transfert de matière détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbât par l'adsorbant. Indirectement elle nous donne des indications sur la résistance au transfert de matière, plus faible est cette résistance, plus rapide est la vitesse d'échange, plus petite est la profondeur de cette zone et par conséquent plus rapide est la saturation du lit, c'est un paramètre effectif de quantification des vitesses globales d'échange.

La hauteur de la zone de transfert de matière H_Z est déterminée suivant la formule III-13 :

$$H_Z = \frac{(V_s - V_p)}{V_p + F(V_s - V_p)} \quad \text{(III-13)}$$

III-2-1-3 Vitesse de déplacement de la ZTM (U_z)

La vitesse de déplacement de la *ZTM* est une mesure de la nature d'équilibre du processus d'adsorption dans des conditions continues d'écoulement.

$$U_z = \frac{H}{V_p + F(V_s - V_p)} \quad \text{(III-14)}$$

Elle est directement liée à la profondeur de cette dernière. Plus rapide est le processus d'adsorption, plus petite est la zone de transfert et plus rapide est la vitesse de déplacement de la *ZTM* plus prompte la saturation du lit. Le calcul de F de H_z et d' U_z nous permet de comprendre et d'expliquer les différentes évolutions du système.

III-2-2 Modélisations à partir des équations

III-2-2-1 Modélisation à partir des équations de BOHART et ADAMS (1920) :

L'étude de l'adsorption a débuté historiquement par celle des gaz sur des solides [2, 3,8]. La modélisation conçue par ces auteurs était également prévue pour des gaz et elle a été transposée par la suite à l'état liquide en remplaçant tout simplement les termes en pression par des termes de concentration.

Pour rendre compte de l'adsorption en régime dynamique du chlore gazeux sur charbon actif, BOHART et ADAMS [8] établissent des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption symétrique c'est-à-dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche d'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption résiduelle a du charbon en fonction du temps est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption.

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA} N_0 Z}{U_0} - K_{BA} C_0 t \quad \text{(III-15)}$$

III-2-2-2 Modèle de THOMAS

Un des modèles utilisés dans la caractérisation d'un processus donné est celui de Thomas [9]. Dans notre cas. il permet déterminer à partir des courbes de percée obtenues, la cinétique du processus et la capacité maximum adsorbée ou biodégradée :

$$\frac{C}{C_0} = [1 - \exp k_{TH}(X_{0m}/Q - C_0 t)]^{-1} \quad \text{(III-16)}$$

- m [g] : masse de l'adsorbant.
- Q [L.mn⁻¹] : débit d'alimentation.

La linéarisation de cette équation de déterminer k_{Th} et X_0 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th} X_0}{Q} m - K_{Th} C_0 t$$

(III-17)

Références bibliographiques

- [1] **R. DESJARDINS**, Le traitement des eaux, Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Canada ; 1-3, 184-190,1997.
- [2] **H.FREUNDLICH**, Adsorption in solutions; *Z.physik, chem.*, 57.385-471, 1906
- [3]**I.LANGMUIR**, Modélisation of adsorption; *Phys. Rev*, 6. 79-80, 1915.
- [4] **Y. S. Ho ET G. McKay**, Chemical Engineering Journal, 1998.
- [5] **W.J.WEBER et J.C.MORRIS**, Advance in water pollution research, Ind. Proc. Int. Conf. on water pollution Symp., PP 231-266, 1962.
- [8]**G.BO Hart, EQ.ADAMS**, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc*, 4, 523-544, 1920.
- [6] **A.S. MICHAELS**, Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange, Ind. Eng. Chem,1922-1930, 1952
- [7] **G. GALLEJA, J. SERNA, J. RODRIGUEZ**, Kinetic of adsorption of phenolic compound from wastewater on ton activated carbon, *Carbon*, 691-697, 1993.
- [9] **H.C THOMAS**, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal American Chemical Society*, 1664-1676, 1944.

Chapitre IV

Alginate et ses applications

Chapitre IV : Alginate et ses applications

IV-1 Introduction

Dans le domaine de l'encapsulation, l'alginate et l'agarose [1] sont principalement utilisés pour former des microbilles. L'alginate est tout particulièrement utilisé. En effet, ce polymère d'origine naturelle, a pour avantage une grande possibilité de mise en forme (par moulage ou extrusion) et une relative inertie chimique.

Découverte en 1881, la production commerciale de l'alginate débute vers 1930. Elle se trouve dans les parois cellulaires et les espaces intracellulaire des algues brunes. Cette molécule confère à la fois flexibilité et rigidité à la plante. Elle peut être comparée à la cellulose, elle est synthétisée dans certaines bactéries comme *Azotobacter* [2]. Son champ d'application est large (gel, film par exemple), seules quelques algues brunes sont utilisées pour la production commerciale de l'alginate : *laminaria hyperborea*, *Laminaria digitala*, *Japonica*, *Ascophyllum nodosum* et *macrocystis pyrifera*, les algues brunes requièrent une eau propre à 18°C, les bonnes conditions de culture sont trouvées dans quelques régions côtières: côtes nord et ouest de l'Europe, côte ouest du continent américain (sauf zone équatoriale ou la température est trop élevée), on en trouve aussi en Nouvelle Angleterre et Autour du Japon. Australie. Nouvelle Zélande.

Des 5 principales algues brunes, on utilise surtout *Laminaria hyperboréa* et *Ascophyllum nodosum* pour produire de l'alginate. Comme l'alginate ne représente qu'un faible pourcentage de la plante (2.5 à 3.5 % de son poids), sa production est longue et techniquement compliquée : 20 étapes sont nécessaires avant que l'alginate soit prêt [2.3]. La pureté de l'alginate est considérée comme étant un facteur majeur dans sa biocompatibilité. De nombreuses procédures de purification des alginates sont décrites dans la littérature. Elles font appel à la filtration, la précipitation et l'extraction [1.3].

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations

Chapitre VI-Résultats et discussion

monovalents tels que le sodium Na^+ ou le potassium K^+ sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et la séparation avec les autres composants.

Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont [4] :

1. **Prétraitement** : Les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés, les algues sont ensuite séchées et broyées finement.
2. **Purification** : La poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.
3. **Extraction** : L'acide alginique est re-dissous dans une solution légèrement basique de NaHCO_3 sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.
4. **Récupération** : La solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate. celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysée.

IV-2 Structure de l'alginate

L'alginate est un polysaccharide linéaire à longues chaînes moléculaire soluble dans l'eau présentant des propriétés gélifiantes lorsqu'elle est complexée avec des ions (cationique). L'alginate qui est un copolymère anionique naturel, est un acide polyuronique constitué par l'enchaînement alternant de l'acide β -D-mannuronique et de l'acide α -L-guluronique liés entre eux en (1 \rightarrow 4) par des liaisons glycosidiques. de proportion et d'arrangement séquentiel variable. Les supports d'alginate sont habituellement faits en réticulant, par liaisons physiques, Le groupe carboxylique de l'acide α -L-guluronique avec un ligand cationique.

L'alginate de sodium est un sel de l'acide alginique, Cet acide naturel est constitué d'un enchaînement linéaire de deux acides :

- Acide β 1-4 D mannuronique (M).
- Acide α 1-4 L glucuronique (G).

Leur structure est illustrée sur la figure IV-1 :

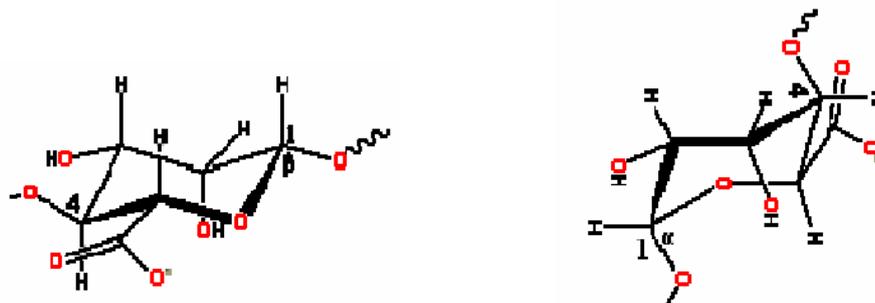


Figure IV-1: Acide guluronique (G) et mannuronique (M).

Les sels de ces polysaccharides sont généralement nommés alginate.

La composition biochimique est, dans une certaine mesure diverse selon l'espèce, la partie considérée d'une même plante et selon la saison [5].

IV-3 Solubilité de l'alginate

L'alginate de sodium ($C_6H_7NaO_6$) n se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre pâle inodore et insipide lentement soluble dans l'eau en formant une solution visqueuse et colloïdale pratiquement insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide alginique pur est insoluble dans l'eau; la solubilité ou non dans l'eau dépend du type de sels métalliques qui lui sont associés. Donc le choix d'un bon sel de calcium est lié à un phénomène de gélification par diffusion [6].

IV-4 Différentes applications de l'Alginate

Les applications de l'alginate sont nombreuses, ce qui en fait l'un des polysaccharides les plus utilisés pour des domaines variés [7].

Il est utilisé dans les teintures textiles pour ses propriétés viscosifiantes, dans les enduits papiers et comme agent complexant pour la production de tiges de soudure.

En médecine l'alginate est utilisé depuis de décennies dans des applications traditionnelles comme pansement, moulage dentaire et dans des formulations contre le reflux gastrique. Mais l'alginate est aussi utilisé dans un domaine techniques plus avancées : en tant que matrice d'immobilisation. La perspective la plus intéressante des cellules immobilisée sur gel d'alginate est sans doute leur utilisation potentielle dans la transplantation de cellules.

Chapitre VI-Résultats et discussion

L'alginate est utilisé aussi dans l'industrie alimentaire comme additif pour améliorer. Modifier et stabiliser la texture des aliments.

L'immobilisation de la biomasse dans une structure solide crée un matériel avec une rigidité mécanique et une porosité nécessaire pour son utilisation dans des opérations unitaires de génie chimique et qui peut présenter une alternative aux procédés conventionnels tel que les résines échangeuses d'ions.

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'immobilisation de la biomasse. Parmi ces méthodes, c'est l'emprisonnement de la biomasse par un système de polymérisation matricielle qui permettra aux solutés de se diffuser en profondeur à l'intérieur de cette structure et de s'adsorber par différents mécanismes.

L'Alginate a été utilisé comme un matériel de support de *Chryseomonas luteola* pour la biosorption des ions de Cr^{6+} , Cd^{2+} and Co^{2+} contenus dans une solution aqueuse. L'importance et le rôle de cette biomasse immobilisée dans les systèmes matriciels alginate et alginate-chitosane dans la rétention de ses ions eu regard de sa capacité, sa sélectivité, son efficacité et de sa réutilisation a été mise en évidence.

D'autres études ont rapportée que l'immobilisation de la biomasse algale *Chlorella vulgaris* a permis une élimination de 65% de nickel contre 50% par des billes d'Alginate pour une concentration initiale de 100ppm de nickel.

L'adsorption du cadmium par des cellules de *Spirulina* en utilisant des billes d'alginate et des billes de gel de silice ont été étudiée par les chercheurs. Ils ont trouvé que les billes d'alginate avec et sans biomasse présentent une meilleure efficacité et une bonne réutilisation avec les mêmes temps d'équilibres.

Des études ont montré aussi que la capacité de biosorption du plomb Pb^{2+} par *Pleurotus ostreatus* immobilisé dans un gel d'alginate de calcium est proche de 121mg/g et que les analyses par Infra rouge ont révélée que l'adsorption du plomb est attribuée essentiellement aux groupements amide présents sur la surface de la biomasse et que l'étape déterminante du processus n'est pas attribuée seulement au phénomène de diffusion intraparticulaire.

L'immobilisation des cellules d'algues *Chlorella vulgaris* à l'état vivante et morte a largement contribué à l'augmentation de la capacité de biosorption des ions Ni^{2+} en présentant une cinétique à deux étapes l'une rapide correspondant à une sorption passive sur la surface de l'algue ou sur la surface des billes et l'autre lente due à une réaction métabolique [5].

Chapitre VI-Résultats et discussion

L'immobilisation de la biomasse *Mucor rouxii* dans une matrice polysulphone a donnée une capacité de biosorption du Pb^{2+} et de Zn^{2+} de 4.06 et de 3.76 mg par g de biosorbant respectivement.

Les caractéristiques du polyvinyl alcohol (PVA) et d'alginate de calcium comme matrice immobilisatrice de la biomasse fongique *Fomitopsis carnea* sont examinées et comparées pour l'adsorption et l'élimination de l'or. L'immobilisation de la biomasse par le PVA montre une meilleure stabilité mécanique et chimique pour différents pH du milieu.

Chapitre VI-Résultats et discussion

References bibliographique

[1] **H.GIN, B.DUPUY, C.BAQUEY, D.DUCASSOU, AND J.AUBERTIN**, Agarose encapsulation of islets of Langerhans: reduced toxicity in vitro, J.Microencapsul, p 239-242, 1987.

[2] **P. BOUCHET**, Abrégé de cytoplasme, Ed. Masson, p116-143, 1995.

[3] **ENCARTA**, Encyclopedia Electronique, 2006.

[4] **P. DE VOS, B.J.DE HAAN, G.H.WOLTERS, J.H.STRUBBE AND R.VAN SCHILFGAARDE**, Improved biocompatibility but limited graft survival after purification of alginate for microencapsulation of pancreatic islets, Diabetologia, pp 262-270,1997.

[5] **H.PREVOST, R.CACHON, J.FCAVIN AND C.DIVIES**, Les microorganismes immobilisés et l'industrie alimentaire, Biofuturp, 42-45, 1994.

[6] **G.KLOCK, H.FRANK, R.HOUBEN, T.ZEKORN., A.HORCHER, U.SIEBERS, M.WOHRLE,K.FEDERLIN AND U.ZIMMERMANN**, Production of purified alginates suitable for use in immunoisolated transplantation, Appl. Microbial Biotechnology, p 638-643, 1994.

[7] **PRONOVA**, General Technical Information, Alginate application, 2000.

Chapitre V

Matériel et méthodes

Chapitre VI-Résultats et discussion

Chapitre V : Matériel et méthodes

V-1 Matériel et produits utilisés

V-1-1 Matériel

Le tableau V-1 illustre tous les appareils utilisés pour la réalisation de nos expériences

Tableau V-1: Appareils utilisés durant nos expériences.

Appareillages	Références
Agitateurs magnétiques	GEPRÜFTE SICHERHEIT
Etuve	FIRLABO
Micros-pipettes	TOMOS
pH mètre	HANNA pH 210
Pompe	COLE PARMER. type MASTERFLEX. modèle 77240-00
SAA	PERKIN ELMER SA
MEB couplée à un EDX	EDX PHILIPS ESEM XL 30FEG
Spectromètre IR	VICOLETA AVATATAR 330 FT-IR
Balance	SARTORIUS BP 221S. précision = 10^{-4} g

V-1-2 Produits chimiques

Le tableau V-2 décrit les produits utilisés pendant nos expériences.

Tableau V-2: Produits chimiques utilisés dans nos expériences.

<u>Produit</u>	<u>Références</u>		
	Marque	Poids moléculaire	Pureté
CaCl ₂ .2H ₂ O	RIEDEL-DE HAEN	147.0	99%
CuCl ₂ .2H ₂ O	PROLABO	170.48 g.mol ⁻¹	99%
HNO ₃	RIEDEL-DE HAEN	63.01 g.mol ⁻¹	65%
NaOH	FLUKA	40 g.mol ⁻¹	97%
NiCl ₂	PROLABO	136.8 g.mol ⁻¹	98%

Chapitre VI-Résultats et discussion

V-2 Préparation de la biomasse *Pleurotus mutilus* :

V-2-1 Généralités sur les biomasses

V-2-1-1 Les champignons

Les champignons, organismes eucaryotes apparents aux végétaux, mais qui s'en distinguent, en particulier, par leur mode de nutrition non photosynthétique. Ils constituent un groupe de thallophytes d'une extrême variété qui a colonisé tous les milieux, terrestres ou aquatiques et jouent un rôle primordial dans l'écologie de la planète en recyclant la matière organique morte. L'étude des champignons est la mycologie.

Ils ont de multiples utilisations, en agroalimentaire, en Industrie et en médecine, soit a cause de leur mode de vie, soit a cause des enzymes qu'ils excrètent, soit encore à cause des autres substances qu'ils produisent [1].

Chapitre VI-Résultats et discussion

Les champignons filamenteux sont connus pour leur haute capacité de produire une large variété des protéines extracellulaires, acides organiques et autres métabolites. Ils sont aussi connus pour leur capacité de s'adapter aux contraintes environnementales sévères. Autre que la production des métabolites de haute valeur tels que les enzymes, les acides organiques, les antibiotiques et certaines vitamines. Les champignons filamenteux sont devenus un matériau très intéressant pour le biotraitement des éléments contaminant les eaux usées tels que les matières organiques et inorganiques. Ils présentent. Particulièrement des propriétés d'adsorption intéressantes vis-à-vis des métaux, car leur paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou de chitosane ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques [2,3].

Les champignons filamenteux forment une grande famille. Parmi lesquels on a choisi ***Pleurotus mutilus*** dont la biomasse fait l'objet de notre travail

V-2-1-2 Description de 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, le nom le plus commun de cette biomasse est ***Omphalina mutila***.

V-2-1-3 Morphologie

La morphologie de cette espèce à été décrite 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 0.2-0.4cm.
- Chaire très mince et fragile, blanche, insipide et inodore.

La figure V-1 ci-après représente l'aspect morphologique du ***Pleurotus Mutilus***.

Chapitre VI-Résultats et discussion



Figure V-1 Aspect morphologique du Pleurotus Mutilus.

Afin d'avoir une meilleure interprétation des résultats expérimentaux une caractérisation de la biomasse est importante, 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.

L'ensemble des résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques de la *Pleurotus mutilus* brute sont présentés dans le tableau (V-3) :

Tableau V-3 Caractéristiques physiques du biosorbant

Paramètres	Biomasse brute
Granulométrie (μm)	250-315
Humidité (% massique)	4.2
$\rho_{\text{réelle}}$ (g/cm^3)	1.03
ρ_{app} (g/cm^3)	0.57
Surface spécifique (m^2/g)	0.147

Chapitre VI-Résultats et discussion

V-2-2 Préparation des billes

✓ **Bille Ca-alginate**

Pour obtenir les billes de Ca-alginate, nous devons tout d'abord préparer une solution de Na-alginate. Pour cela, on mélange dans un bécher 25 mL d'eau distillée et 24 g de poudre de Na-alginate et on laisse le mélange sous agitation pendant 24 h.

✓ **Bille Ca-alginate biomasse**

La même procédure est utilisée pour la préparation du Ca-alginate-biomasse, sauf qu'on ajoute à la poudre de Na-alginate de la biomasse dans les proportions suivantes: 8 g de Na-alginate pour 16 g de biomasse en poudre.

Puis. À l'aide d'une seringue, on prélève une certaine quantité de la solution visqueuse obtenue et on le fait couler goutte à goutte dans un bécher contenant une solution de CaCl_2 à 0.1M.

Dès que le contact se fait entre la goutte de Na-alginate et la solution de CaCl_2 une réaction a lieu qui a pour conséquence la formation d'une bille plutôt rigide de Ca-alginate (même observation avec ca-alginate biomasse) comme nous le montre la FigureV-1.



Figure V-1 Ca-alginate+biomasse dans la solution de CaCl_2 .

Chapitre VI-Résultats et discussion

Ensuite les billes obtenues doivent être rincées à l'eau distillée avant d'être conservées dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24h pour augmenter leur rigidité.

Par la suite, nos billes subissent un séchage à l'air libre pendant quelques jours jusqu'à la stabilisation de leurs poids. On remarque une baisse sensible de leur volume et de leur poids qui peut aller jusqu'à 80% en masse.

La figure V.2 montre les billes Ca-alginate biomasse après séchage



Figure V-2 billes Ca-alginate biomasse après séchage avant et après adsorption

V-3 Méthodologie des expériences

V-3-1 Introduction

Afin d'éliminer les métaux lourds présents dans les eaux. Nous avons choisi parmi les nombreuses techniques existantes celle de la biosorption.

Avant toute étude expérimentale en colonne. Une étude en batch doit être faite pour déterminer le pH et les concentrations initiaux des solutions chargées en métaux.

Durant les expériences effectuées en batch, le contact entre (Ca-alginate+biomasse) ou biomasse et les ions métalliques a été réalisé sous agitation dans un erlenmeyer. L'agitation a pour but d'homogénéiser la solution métallifère.

V-3-2 Préparation des solutions :

Pour nos expériences, nous avons préparé des solutions mères des différents métaux étudiés (Cu, Zn et Ni) à des concentrations de 20 mmol/L. Les différentes concentrations des métaux lourds sont préparées à partir de ces solutions mères.

Chapitre VI-Résultats et discussion

V-3-3 Adsorption en batch

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, à savoir le pH, le temps de contact et la concentration des métaux lourds.

V-3-3-1 Influence du pH initial sur la biosorption des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de biosorption des métaux car il agit à la fois sur le métal en solution et sur l'état d'ionisation du biosorbant, et donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles pour la fixation sur la biomasse et les billes d'alginate-biomasse.

Nous avons procédé comme suit :

Dans un erlenmeyer, on met 100 mL de la solution chargée en métaux, on y ajoute 0.3g de biosorbant considéré (biomasse et/ou ca-alginate biomasse). On met le dispositif à l'agitation pendant 24h.

Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs bien déterminées. A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution.

Les échantillons avant et après traitement sont conservés dans des flacons en plastique afin d'être analysé ultérieurement par SAA.

Les gammes de pH ont été choisies de manière à éviter la précipitation des métaux dans la solution, les constantes de solubilité pour les hydroxydes des différents métaux (Cu, Zn et Ni) sont données comme suit :

$$\text{Cu} : K_S (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ à } T= 25^\circ\text{C}$$

$$\text{Zn} : K_S (\text{Zn}(\text{OH})_2) = 4.5 \cdot 10^{-17} \text{ à } T= 25^\circ\text{C}$$

$$\text{Ni} : K_S (\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1.6 \cdot 10^{-16} \text{ à } T= 25^\circ\text{C}$$

Ces expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- ✓ Granulométrie des billes d'alginate et d'alginate-biomasse: 0.8mm
- ✓ Concentration en biosorbant : $C_b = 3\text{g/L}$.
- ✓ Concentration initiale en métal à exception pour les expériences des isothermes: 2mmol/L .
- ✓ Volume de la solution : $V=100\text{ mL}$.

Chapitre VI-Résultats et discussion

- ✓ Température de l'expérience : 25°C.
- ✓ Vitesse d'agitation : 250 tr/min.
- ✓ Durée de l'agitation : 24h.

La fixation du pH initial a été faite en utilisant des solutions soit d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH).

V-3-3-2 Cinétique de la biosorption

L'étude cinétique de la biosorption des métaux par les différents adsorbants consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} en fonction du temps pour une durée n'excédant pas 6 h.

Nous avons procédé comme suit :

Dans des béchers de 1L, des solutions chargées en métaux ont été préparées. de concentration 2 mmol.L^{-1} , ensuite ces béchers ont été placés dans des agitateurs pendant 6 h avec une vitesse de 250 tr/mn

Des prélèvements de 10 ml ont été effectués à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution des concentrations et du pH en fonction du temps. Pour les concentrations en métaux les mesures sont faites par spectrométrie à absorption atomique SAA.

L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

- ✓ pH initial pour les différentes solutions a été fixe à 5.
- ✓ Concentration en biosorbant : $C_b = 3 \text{ g/L}$.
- ✓ Température : $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ Concentrations initiales en cuivre, zinc et nickel sont de 2 mmol/L en mélange.
- ✓ Volume de la solution : $V=1000 \text{ mL}$.
- ✓ Vitesse d'agitation : 250 tr/min.
- ✓ Temps de contact adsorbat – adsorbant de 6h.

V-3-3-3 Isothermes d'adsorption :

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale en

Chapitre VI-Résultats et discussion

métaux. Les capacités de fixation sont déterminées pour des concentrations initiales comprises entre 0.25 et 20 mmol/L.

Nous avons procédé comme suit :

Contrairement à la cinétique où les concentrations initiales en métaux étaient constantes, lors de l'isotherme nous avons fait varier les concentrations initiales de 0.25 à 20 mmol.L⁻¹.

Dans des erlenmeyers, des quantités de 100 mL de solutions chargées en métaux ont été versées en y ajoutant soit de la biomasse ou les billes de (Ca-alginate+biomasse) sous une agitation constante pendant 24h. On mesure le pH final qui correspond à l'équilibre d'adsorption. Des échantillons ont été prélevés au début et à la fin de chaque processus d'adsorption et analysés par SAA.

L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

- ✓ pH initial des solutions de cuivre, de zinc, de nickel ainsi que du mélange de 5.
- ✓ Concentration en biosorbant : $C_b = 3 \text{ g/L}$.
- ✓ Température : $T=25 \text{ °C}$.
- ✓ Volume de la solution : $V=100 \text{ mL}$.
- ✓ Vitesse d'agitation : 250 tr/min.
- ✓ Temps de contact adsorbat – adsorbant: 24h.

V-3-4 Etude en colonne

V-3-4-1 Dispositif expérimentale

A des intervalles de temps régulier, nous avons effectué des prélèvements afin de suivre l'évolution des concentrations à la sortie de la colonne. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure V-3.

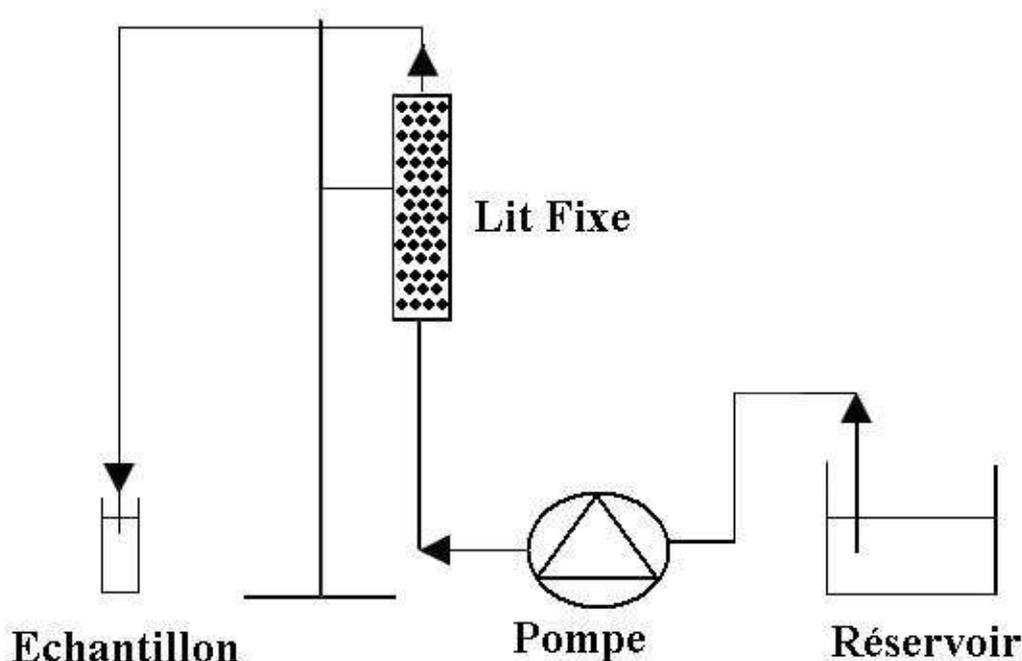


Figure V-3 : Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption sur une colonne à lit fixe.

V-3-4-2 Biosorption sur un lit de biomasse et un lit de Ca-Alginate biomasse

Il s'agit d'une étude qui comporte les étapes suivante

- ❖ Etude de la biosorption de la biomasse seule.
- ❖ Etude la biosorption pour biomasse immobilisées sur la matrice ca-alginate.

Pour les cas Il s'agit d'étudier la capacité de fonctionnement d'un lit de biosorbant (Biomasse et Ca-alginate biomasse) dans l'élimination des ions métalliques (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}). Pour cela nous avons procédé de la manière suivante :

- Nous avons mis dans la colonne 10g de billes CAB ou de biomasse. ce qui nous donne une hauteur de lit de 8.50 cm sachant que la hauteur totale de la colonne utilisée est de 14cm et de diamètre intérieur de 1.70 cm.
- Nous avons fait passer de bas en haut à travers le lit une solution contenant un mélange d'ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) avec chacun une concentration de 2mmol.L^{-1} et un pH de 5, et un débit d'alimentation ascendant de 2.5mL.min^{-1} . Le temps de chaque expérience est fixe a six jour pour but d'assuré une saturation de l'adsorbant et on fait chaque des prélèvements a des intervalles réguliers

Chapitre VI-Résultats et discussion

- Après la saturation du lit du biosorbant, les billes sont rincées avec de l'eau distillée avant de procéder à la désorption.

V-3-4-3 Désorption du lit saturé

La désorption en colonne consiste à faire passer une solution de HCl 0.1M avec un débit ascendant de $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, en boucle fermée et ce pendant une durée de 3h. pour la réutilisation de la biosorbant a un autre cycle on doit bien laver pour élimine toute présence de HCl avec un débit de $2.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 24h.

V-3-5 Méthodes d'analyse utilisées

Les méthodes d'analyse des eaux et de caractérisation des biosorbants utilisés dans le cadre de cette étude sont :

- La Spectroscopie d'Absorption Atomique à flamme (SAA);
- La Spectroscopie Infra Rouge à la Transforme de Fourier (IRTF);
- La Microscopie à Balayage Électronique (MEB).

Le tableau V-4 donne les limites de détection des éléments Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et les courbes d'étalonnages pour différents métaux analysés sont données en annexe 2 [4].

Tableaux V-4: Limite de détection des éléments Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}

Élément	Gamme de dosage (mg/L)	Longueur d'onde
Cu^{2+}	5.8-300	249.2
Zn^{2+}	0.018-1 et 79-3500	213.9 et 307.6
Ni^{2+}	4.2-200	323.3

V-4 Caractérisation des adsorbants utilisés

V-4-1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par infrarouge est largement utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents sur la surface des biosorbants, elle consiste à enregistrer les vibrations de ces groupements entre 200 et 4000 cm^{-1} , et les représenter sur un spectre.

Chapitre VI-Résultats et discussion

Cette analyse est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque NICOLET 380 modèle FTIR. La figure VI-12 nous donne les spectres Infrarouge avant et après adsorption pour le biosorbant CAB et le biosorbant B.

L'étude des spectres des différents adsorbants montre clairement l'apparition des bandes caractéristiques en l'occurrence ceux des groupements amines (amino acides, Proteines, glycoprotéines, etc.), des groupements carboxyliques (acides gras, lipopolysaccharides, etc...), sulfonates et des phosphates.

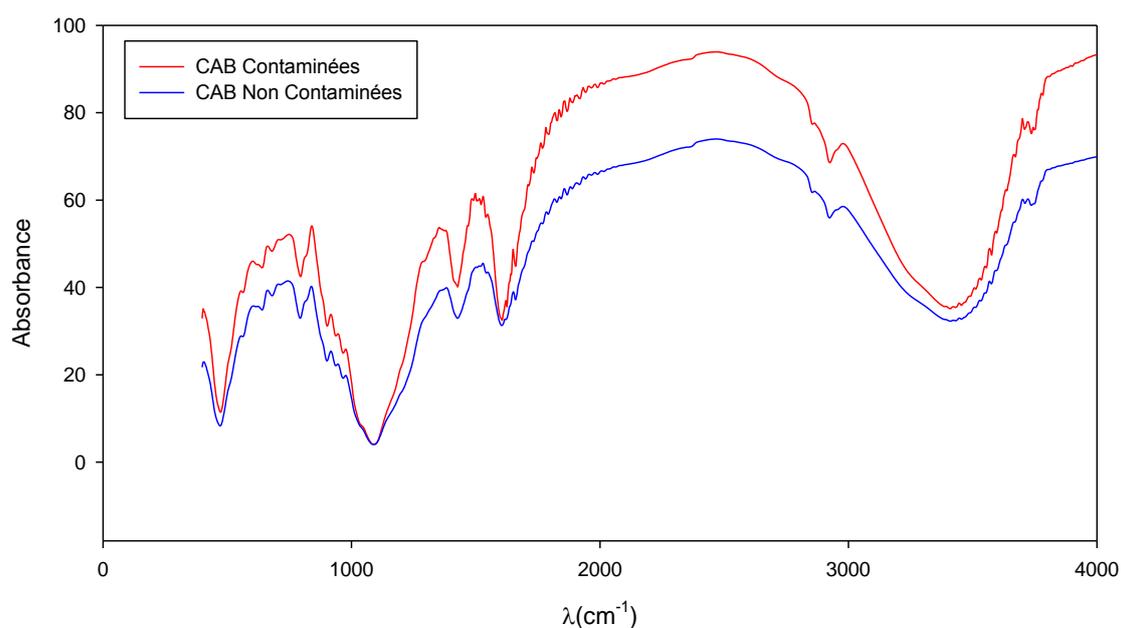


Figure V-4: Spectres infrarouges de l'adsorbant CAB avant et après adsorption.

L'ensemble des fréquences de vibrations et leurs groupements fonctionnels correspondants sont rassemblés dans le tableau VI-3.

Tableau V-5. Les fréquences de vibrations et groupements fonctionnels correspondants pour la biomasse Pleurotus mutilus et la biomasse immobilisée.

Fréquences de vibrations du spectre IR de la biomasse (cm ⁻¹)	Groupements Fonctionnels
3434	-OH. -NH

Chapitre VI-Résultats et discussion

2919	-CH
2858	-CH
1743	C=O
1642	C=O. COO. C-N
1418	C=O. -OH. S=O
1231	COO
1082	C-O-C. -OH
898	C=C
< 800	-CH. P=O .S

VI-4-2 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les figures V-5 et V-6 illustrent les images de l'adsorbant CAB et de l'adsorbant B analysées par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons avant et après avoir subi une adsorption sur un mélange d'ions métalliques.

On a observé des pores avec des tailles différentes, ces pores sont les endroits très appropriés pour la sorption des ions métalliques.

La morphologie de la matrice extérieure CAB avant et après adsorption des ions métalliques indiquent que la surface de l'adsorbant est devenue moins raboteuse après la fixation du métal. La taille de pore du CAB a été également affectée. Les changements de la superficie des billes CAB sont dus probablement à la substitution des ions calcium par les ions cuivre, zinc et le nickel dans la structure du gel

Chapitre VI-Résultats et discussion

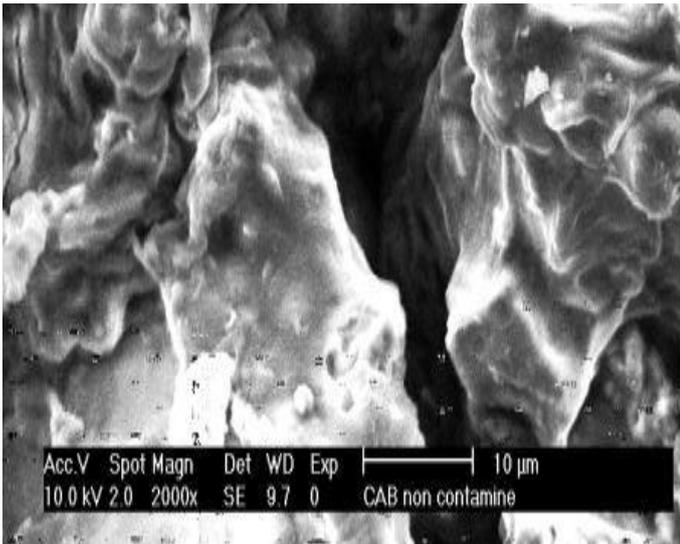


Image.4. Grossissement 2000x

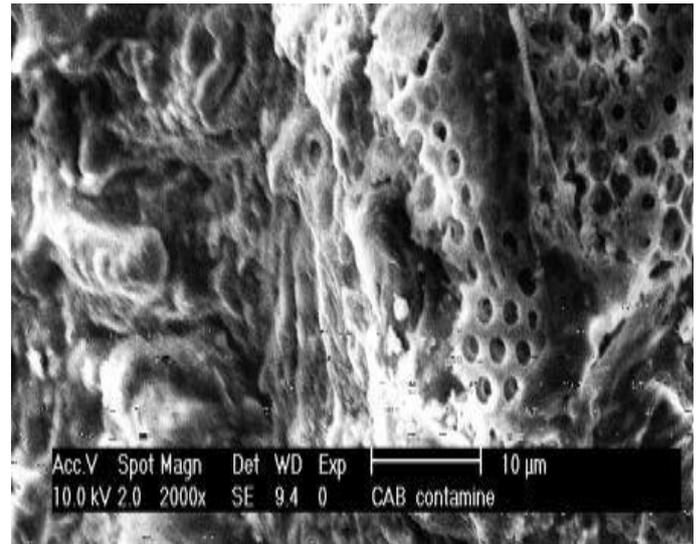
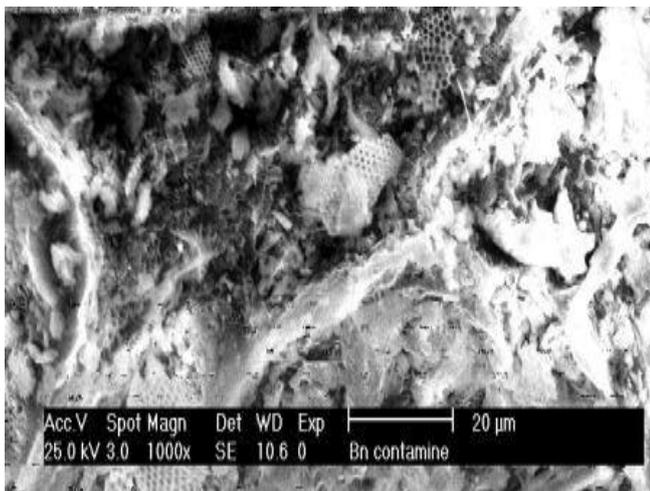
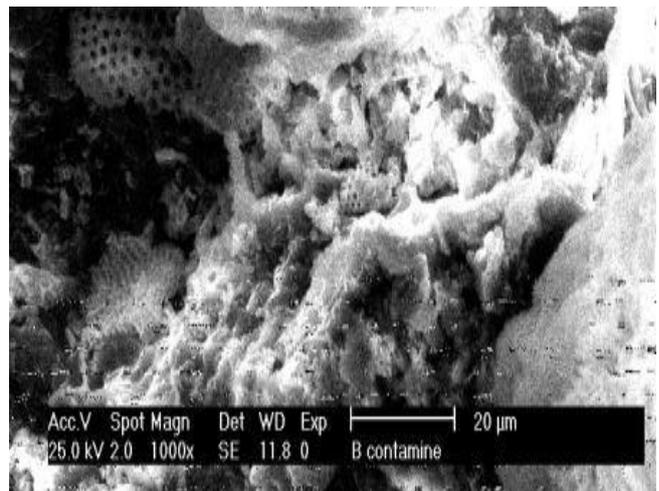


Image.4. Grossissement 2000x.

Figure V-5: Analyse par microscope électronique à balayage des billes CAB avant et après adsorption.



(a)



(b)

Figure V-6 Analyse par microscope électronique à balayage de la biomasse B (a) avant adsorption et (b) après adsorption.

Références bibliographique

[1] **ENCARTA**; Encyclopédie Electronique; 2006.

[2] **O. LACINA, G. GERMAIN, A.N. SPIROS**, Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters, Journal Africain de la biologie,2005.

[3] **J. GUIRAUD ET P. GARZY**, L'analyse microbiologique dans les industries alimentaires, Ed, L'usine montligeon, 1980.

[4] "Méthode spectrométriques d'analyse et de caractérisation" Ecole des mines Saint-Etienne. Capture par mémo web à partir de : [http : //www.emse.fr/](http://www.emse.fr/)

Chapitre VI

Résultats et discussion

Chapitre VI-Résultats et discussion

Chapitre VI Résultats et discussion

VI-1 Introduction

Dans ce chapitre figure la présentation de nos différents résultats obtenus lors de cette étude ainsi que leurs interprétations.

La première partie de ce chapitre, consiste à observer le comportement de nos deux adsorbants CAB (ca-alginate biomasse) et B (biomasse) vis à vis d'un mélange d'ions métalliques (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) en système discontinu (en batch) en suivant plusieurs paramètres à savoir : L'influence du pH, l'influence de la concentration initiale en métaux et l'influence du temps de contact.

La deuxième partie. a pour but d'étudier en système continue l'adsorption d'une solution contenant un mélange d'ions (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) à pH 5 sur les billes Alginate-biomasse (CAB) et sur la biomasse (B).

VI-2 Adsorption en système batch

L'étude en réacteur statique (batch) permet d'évaluer l'influence des paramètres physico-chimiques sur les capacités d'adsorption des trois ions métalliques. Une étude comparative entre les deux adsorbants utilisés est basée sur leurs capacités d'adsorption d'un mélange de trois éléments métalliques à savoir Cu, Zn et le Ni, ces trois métaux se retrouvent généralement dans la plupart des effluents industriels et en plus sont situés dans une même période du tableau périodique avec des propriétés physiques voisines mais qui se comportent différemment vis-à-vis des adsorbants en solutions aqueuses.

VI-2-1 Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption

VI-2-1-1 Influence de pH initial sur la capacité d'adsorption

Le pH initial de la solution est un paramètre qui joue un rôle très important dans les phénomènes de biosorption et peut être à l'origine du type de mécanisme mise en jeu. Différents travaux ont montré l'effet du pH sur la biosorption du métal, et les résultats ont indiqué que les valeurs du pH initial de la solution pourraient de manière

Chapitre VI-Résultats et discussion

significative influencer la biosorption. Nous avons étudié l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption d'un mélange de trois ions métalliques en utilisant CAB et B comme sorbant. La figure VI-1 montre l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions métalliques dans une solution contenant un mélange de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} pour les adsorbants CAB et B.

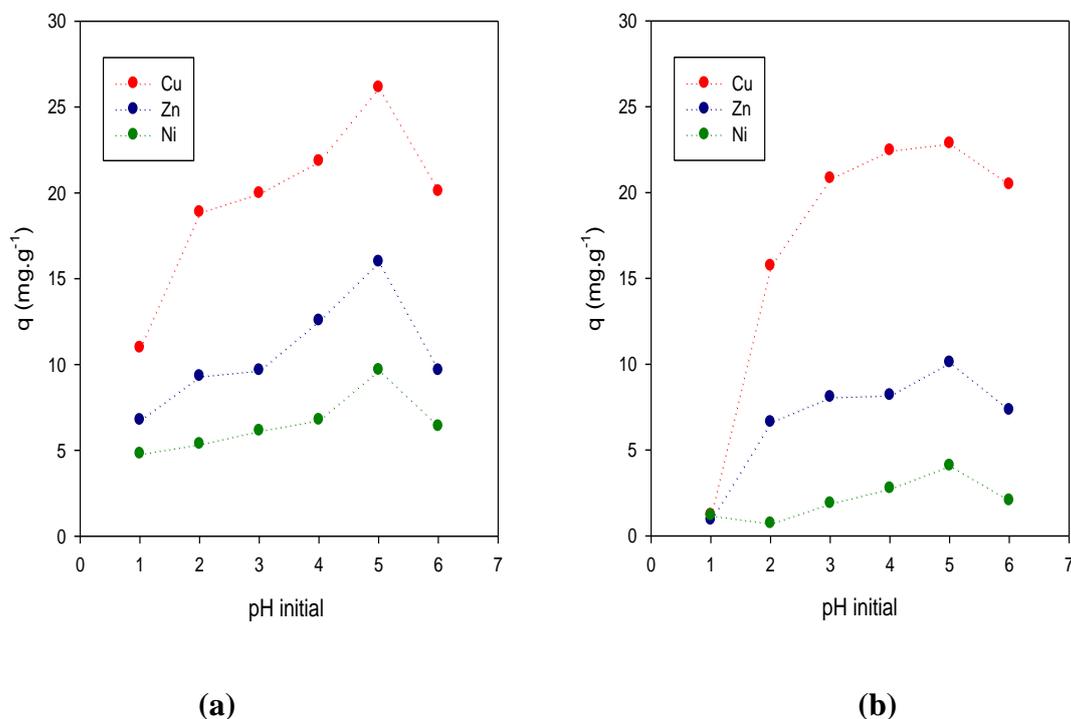


Figure VI-1: Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial des trois ions métalliques en solution mélange pour chaque adsorbant CAB et B. ((a): CAB. (b): B ; température ambiante ; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{ads}} = 3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Nous constatons une tendance croissante de la capacité d'adsorption du métal avec l'augmentation du pH initial pour tous les sorbants utilisés jusqu'à un pH optimal autour de 5, au delà de ce pH la capacité diminue, cette diminution peut être attribuée aux phénomènes de précipitation des ions métalliques au voisinage de la surface des biosorbants.

Nous remarquons aussi que l'efficacité du biosorbant est très faible pour le Ni^{2+} . Contrairement au Cu^{2+} et au Zn^{2+} . Ceci nous laisse penser que le biosorbant à plus

Chapitre VI-Résultats et discussion

d'affinité pour le Cu^{2+} que pour le Zn^{2+} et le Ni^{2+} , pour tous les deux biosorbants utilisés, la capacité dans la solution contenant un mélange d'ions métalliques suit l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, le cuivre reste l'élément le mieux adsorbé par rapport au zinc et au nickel.

Quant à la capacité maximale de la biosorption, il est lié aussi à la solubilité des ions métalliques. Nous voyons, par exemple que la capacité d'adsorption optimale dans la solution contenant un mélange de trois ions métalliques est de l'ordre de 26.140 mg.g^{-1} . 15.988 mg.g^{-1} et 9.678 mg.g^{-1} respectivement pour le cuivre, zinc et nickel pour l'adsorbant CAB.

Cette différence dans la capacité d'adsorption du métal peut être due aux propriétés des ions métalliques (par exemple taille. poids atomique. potentiel de réduction) et à des propriétés du biosorbant (par exemple structure du biosorbant, nature des groupements fonctionnels).

Le tableau VI-1 donne les valeurs des capacités maximales à pH 5 et des concentrations molaires de 2mmole.L⁻¹ pour chaque ion métallique.

Tableau VI-1 : Valeurs des capacités maximales à pH 5 et des concentrations molaires de 2mmole.L⁻¹ pour chaque ion métallique.

Adsorbant	Capacité d'adsorption q_m (mg.g^{-1})		
	Mélange d'ions		
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
CAB	26.14	15.99	9.68
B	22.86	10.10	4.09

La figure VI-2 nous donne la variation du pH final ou pH d'équilibre de biosorption en fonction du pH initial pour les deux adsorbants. Nous remarquons que le pH final augmente en fonction du pH initial. Cette augmentation est plus importante pour les pH acide, ce qui montre que les ions H_3O^+ participent eux aussi et de manière active selon le pH initial du milieu à l'équilibre adsorbât – adsorbant, En analysant la figure VI-2. Nous constatons que la quantité des protons H^+ échangée avec les adsorbants est plus importante pour des pH acide à l'inverse de la capacité d'adsorption des ions

Chapitre VI-Résultats et discussion

métalliques. Nous pouvons ainsi déduire que l'adsorption peut être due en partie à un phénomène d'échange ionique, par conséquent, un pH initial de 5 est retenu pour les prochains essais de biosorption réalisés sur nos différents biosorbants.

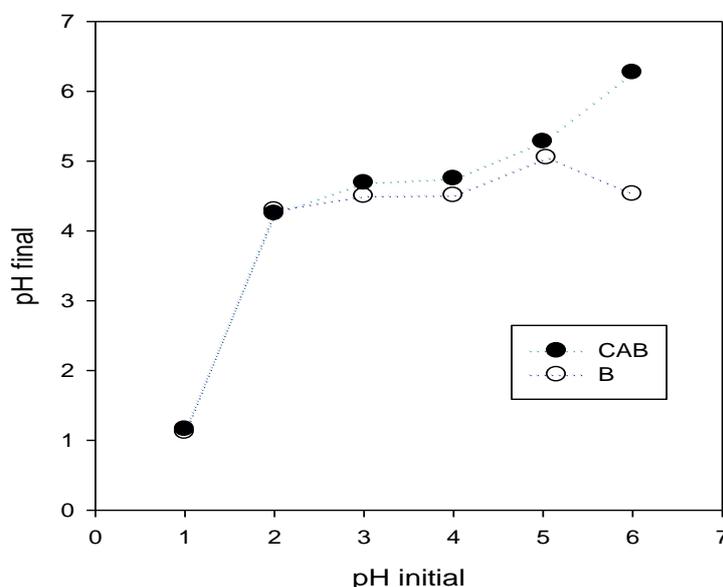


Figure VI-2 Variation de pH_f d'équilibre en fonction de pH_i initial pour chaque métal en solution mélange

(CAB, B; température ambiante ; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[\text{Cu}^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $C_{\text{ads}}=3\text{g.L}^{-1}$).

VI-2-1-2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

L'étude de l'influence du temps de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant sur la capacité d'adsorption est une étape importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre nous avons suivi aussi l'évolution de pH du milieu réactionnel au cours du temps car il peut varier d'une manière significative, modifiant ainsi le comportement entre l'adsorbât et l'adsorbant.

La figure VI-3 montre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps à pH initial égal à 5.

Chapitre VI-Résultats et discussion

A mesure que le temps de contact augmente, les capacités d'adsorption augmentent jusqu'à atteindre un pallier qui correspond à un équilibre adsorbat-adsorbant. Ces variations de la capacité d'adsorption peuvent être dues au fait qu'au commencement, tous les sites d'échange de l'adsorbant sont vides et la concentration des ions métalliques est grande. Et puis, cette variation diminue jusqu'à où la concentration résiduelle devient relativement constante.

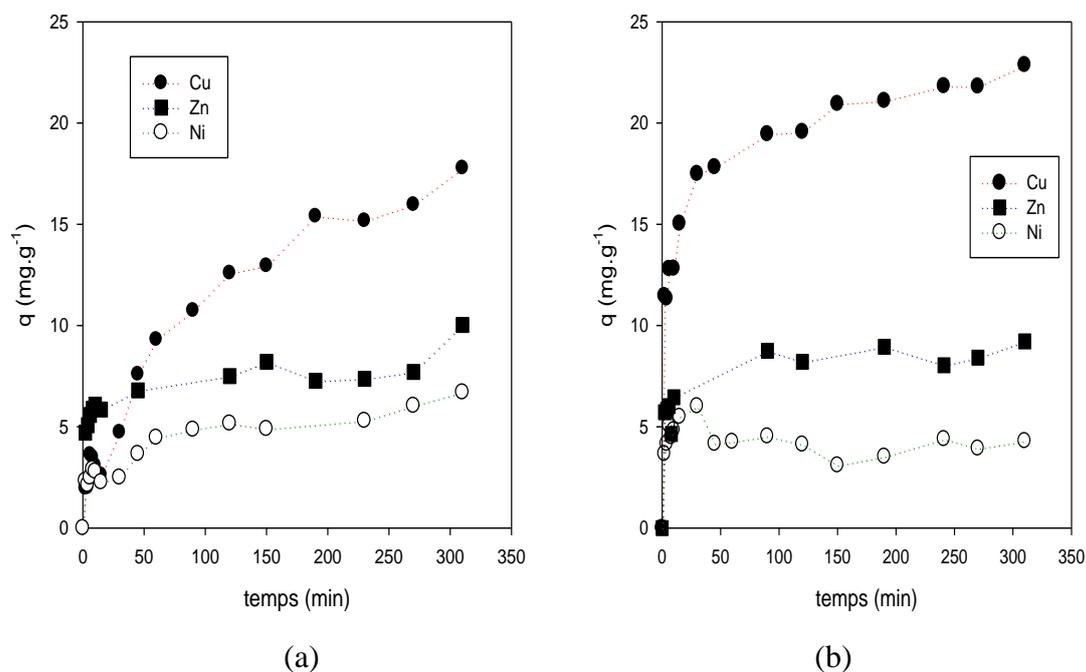


Figure VI-3: Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à pH=5.
(a): CAB. (b): B ; température ambiante ; $pH=5$; sous agitation; $[Cu^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Zn^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Ni^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads}=3\text{g.L}^{-1}$.

Pour le biosorbant B, nous avons observé que 30 min de contact est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour un mélange de trois ions métalliques à pH initial égal à 5. Pour l'adsorbant CAB, le temps d'équilibre est autour de 60min.

Cette différence dans le temps d'équilibre entre les systèmes adsorbants – adsorbats peut s'expliquer d'une part par le fait que les particules des biosorbants n'ont pas la même dimension et par conséquent des surfaces spécifiques différentes et d'autre part, par la nature du mécanisme d'échange entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Chapitre VI-Résultats et discussion

Les quantités de Ca^{2+} relarguées par les deux biosorbant. au cours du temps pour la solution contenant un mélange des ions métalliques sont présentées dans la figure VI-4. Nous constatons que la concentration du Ca^{2+} suit la même évolution que celle de la capacité d'adsorption des ions métalliques. Plus la capacité d'adsorption des ions métalliques est importante, plus la quantité relarguée par le biosorbant est importante, ce qui confirme que l'adsorption peut être due en partie à un phénomène d'échange ionique.

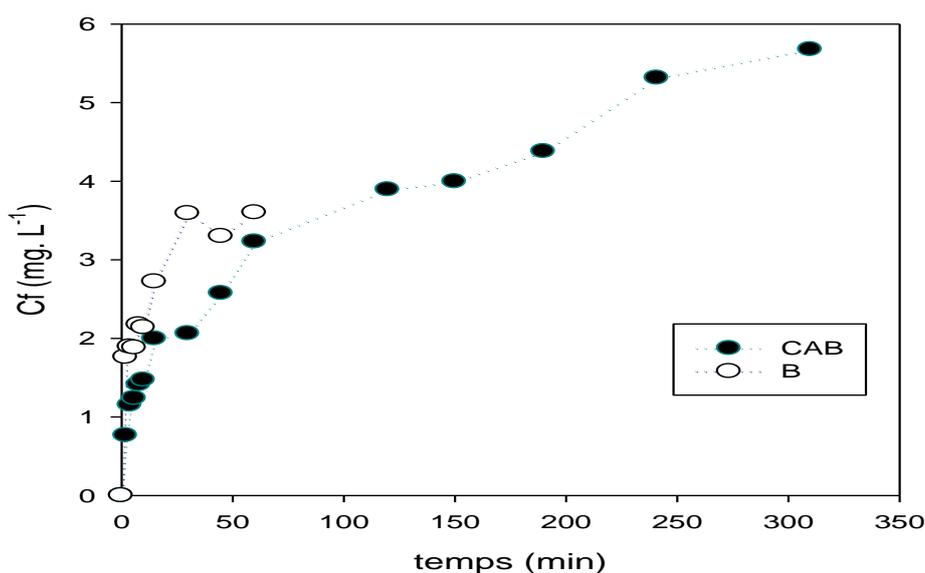


Figure VI-4: Evolution de la concentration finale du Ca^{2+} dans la solution mélange au cours du temps à pH=5.

((a): CAB. (b):B ; température ambiante ; pH=5; sous agitation;
[Cu^{2+}]₀=2mmol.L⁻¹ ; [Zn^{2+}]₀=2mmol.L⁻¹ ; [Ni^{2+}]₀=2mmol.L⁻¹ ; C_{ads} =3g.L⁻¹)

Le pH de la solution augmente avec l'augmentation de la capacité d'adsorption au cours du temps pour les différents adsorbants comme nous le montre la figure VI-5. Pour la suite de nos expériences toutes les sorptions ont été réalisées pour un temps supérieur au temps d'équilibre

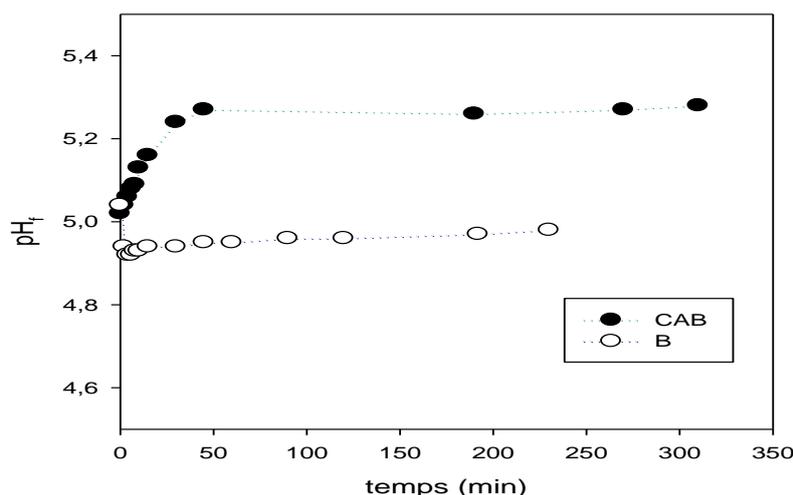


Figure VI-5: Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution mélange à pH=5.

((a): CAB. (b):B ; température ambiante ; $pH_i=5$; sous agitation ; $[Cu^{2+}]_0=2mmol.L^{-1}$; $[Zn^{2+}]_0=2mmol.L^{-1}$; $[Ni^{2+}]_0=2mmol.L^{-1}$; $C_{ads}=3g.L^{-1}$)

VI-2-1-3 Effet de la concentration initiale du métal sur la capacité d'adsorption

Pour tester la faisabilité du procédé de traitement des effluents métallifères, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale des ions métalliques. Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant. Une gamme de concentration initiale des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} allant de 0.01 jusqu'à 20 $mmol.L^{-1}$ a été utilisée.

La Figure VI-6 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} pour les biosorbants CAB et B à pH égal à 5.

Il convient de noter que durant tout le processus de biosorption. Suivant les valeurs des constantes de solubilité des hydroxydes métalliques et du pH du milieu, il n'y a pas eu de précipitation et ce lors de toutes nos expériences.

Nous constatons que la capacité d'élimination des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} par les deux biosorbants CAB et B, augmente avec l'accroissement de la concentration initiale

Chapitre VI-Résultats et discussion

jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle, la fixation des ions reste approximativement constante, cela se traduit par la saturation des sites actifs.

Nous constatons également que la plus grande capacité de biosorption est obtenue avec les ions Cu^{2+} , La plus faible capacité est obtenue avec les ions Ni^{2+} . A noter que la capacité de la biomasse libre reste toujours supérieure à celle de la biomasse immobilisée dans la matrice d'alginate et ceci est essentiellement à la différence due aux dimensions des particules des deux adsorbants utilisés.

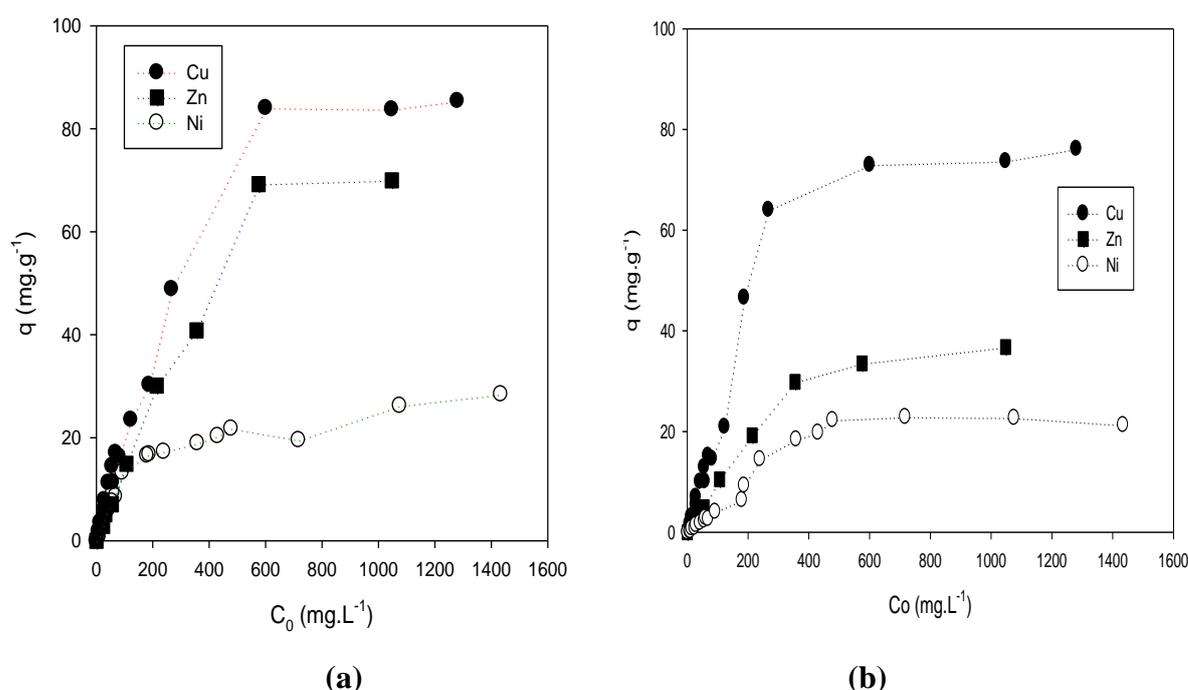


Figure VI-6: Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction de la concentration des ions à $\text{pH}=5$.
 ((a): CAB. (b): B ; température ambiante ; $\text{pHi}=5$; sous agitation; $C_{ads}=3\text{g.L}^{-1}$)

Le tableau VI-1 donne les valeurs des capacités maximales à $\text{pH}=5$ pour un mélange de trois ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} .

Tableau VI-1. Valeurs des capacités maximales à $\text{pH}=5$ pour un mélange de trois ions métalliques

Adsorbant	Mélange d'ions métalliques q_m (mg.g^{-1})

Chapitre VI-Résultats et discussion

	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
<i>Pleurotus mutilus</i> (B)	76.16	36.78	22.74
<i>Pleurotus mutilus</i> <i>immobilisée (CAB))</i>	85.86	68.53	27.35

VI-3 Adsorption en colonne

VI-3-1 Etude de la capacité de la biosorption en colonne

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

La réutilisation de l'adsorbant présente une grande importance dans le traitement des eaux usées. D'où l'importance de l'étude de la régénération du biosorbant selon les critères qualité-quantité.

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

Les résultats obtenus (figures VI-7, VI-8 et VI-9) montrent les courbes de percée obtenues pour le premier cycle avec la biomasse et avec alginate-biomasse pour un débit de 2.5 mL/min et à pH initial de 5.

Nous avons constaté que les résultats donnant l'évolution de la concentration résiduelle des ions métalliques obtenus à débit de 2.5 mL.min⁻¹ présentent les caractéristiques d'une courbe de percée particulièrement pour le cas des ions Ni²⁺ seuls, bien que le temps de percée n'apparaisse pas pour l'ensemble des ions métalliques. Par ailleurs, nous constatons des temps de saturation pour chaque ion.

Chapitre VI-Résultats et discussion

Ainsi. Ce temps de saturation dépasse largement les 1600 min pour l'ensemble des cas étudiés soit un volume de plus de 4 litres d'eau traitée.

Pour les deux adsorbants utilisés B et CAB, la capacité d'adsorption des ions métalliques suit l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Le cuivre reste toujours l'élément le mieux adsorbé par rapport au nickel et au zinc.

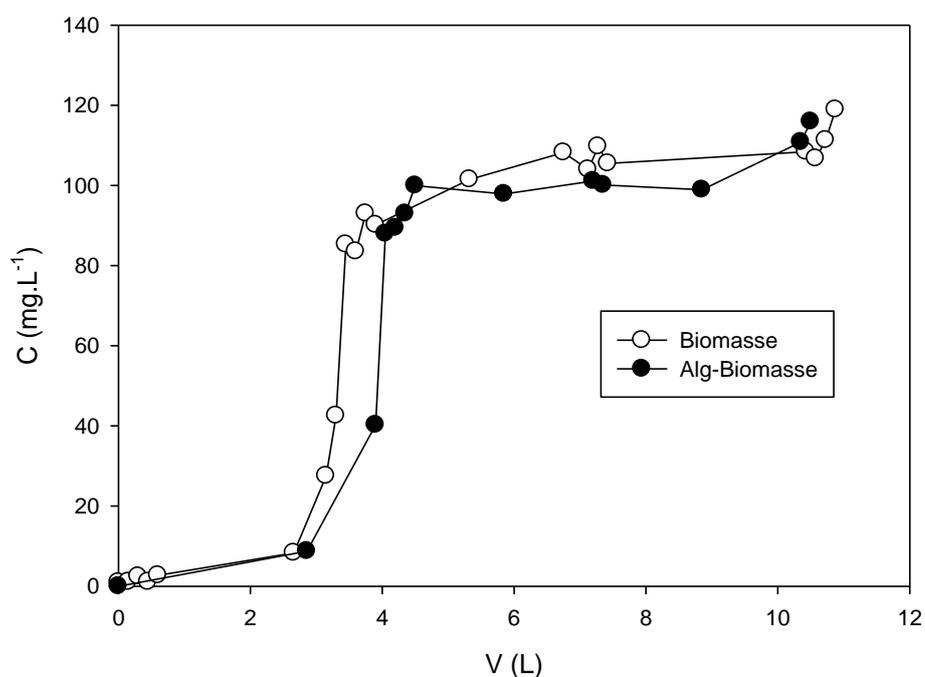


Figure VI-7: Evolution de la concentration des ions Ni^{2+} en fonction du volume traité pour les deux types d'adsorbants à pH=5.

Chapitre VI-Résultats et discussion

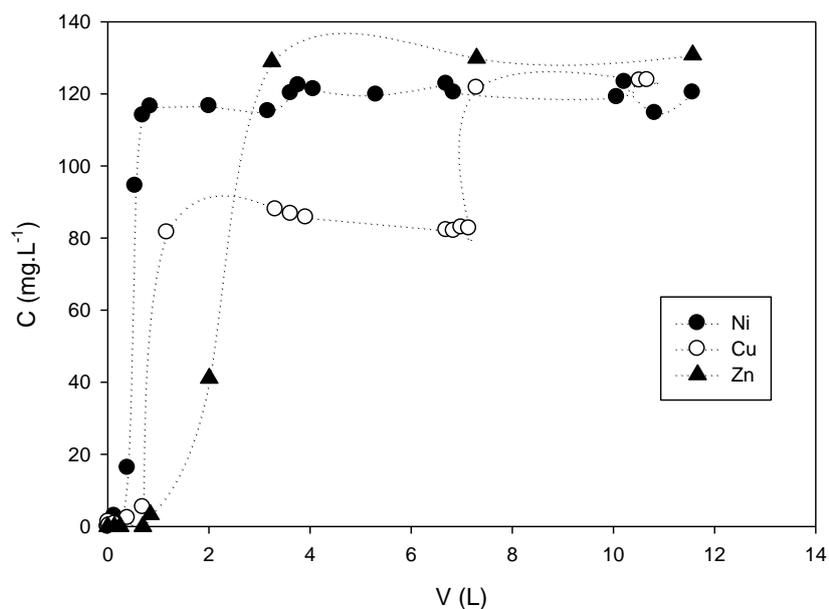


Figure VI-8: Evolution de la concentration d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du volume traité pour la biomasse à pH=5.

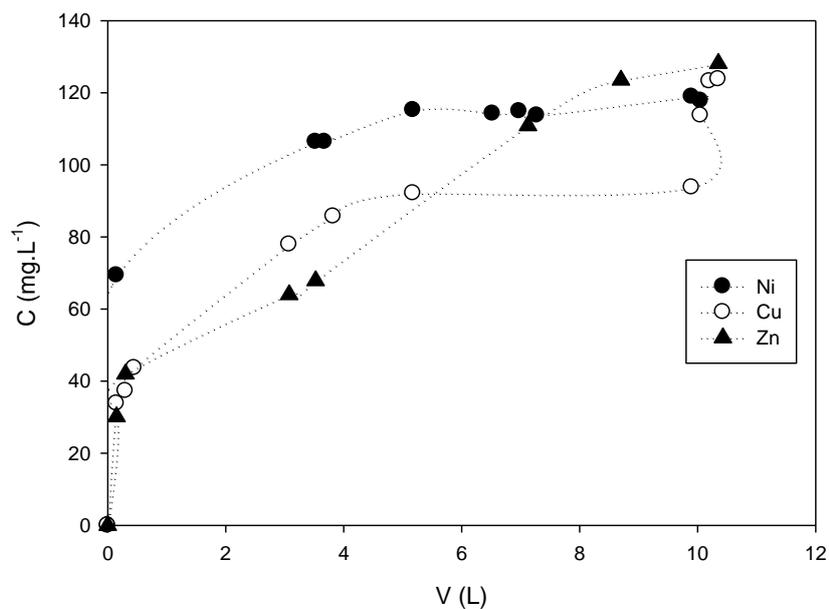


Figure VI-9: Evolution de la concentration d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du volume traité pour la biomasse-Alginate à pH=5.

Chapitre VI-Résultats et discussion

Les valeurs des différents paramètres de la colonne au temps de saturation pour les différents adsorbants utilisés avec comme adsorbats les ions Ni²⁺ et un mélange d'ions Cu²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺ sont regroupées dans le tableau VI-2.

Tableau VI-2 Différents paramètres de la colonne au temps de saturation pour le premier cycle des différents adsorbants utilisés

Ion Ni ²⁺ seul							
Adsorbant	Ion métallique	Vs(L)	F	Hz	U _Z	V _P (L)	Cu(mg.g ⁻¹)
BM	Ni	3.35	0.42	1.57	5.98	0.60	27.03
BM-ALG	Ni	5.84	0.28	2.99	5.67	0.30	32.15
Mélange d'ions Cu ²⁺ , Ni ²⁺ et Zn ²⁺							
BM	Cu	7.25	0.61	1.52	2.30	0.36	34.69
	Zn	3.20	0.32	2.54	8.94	0.22	28.34
	Ni	0.81	0.35	-0.04	12.66	0.84	6.25
BM-ALG	Cu	9.96	0.64	1.56	1.65	0.00	43.97
	Zn	7.11	0.66	1.51	2.24	0.00	38.23
	Ni	3.51	0.81	1.23	3.69	0.00	07.39

Nous voyons à travers ses résultats que la biomasse-Alginate donne des meilleures capacités d'adsorption par rapport à la biomasse *Pleurotes mutilus*. L'encapsulation de la biomasse dans une matrice Ca-Alginate apporte une légère amélioration par rapport à la biomasse de ses performances en colonne. Les mêmes observations ont été notées en système batch pour l'élimination des ions métalliques.

VI-3-2 Régénération du biosorbant

Le lit de l'adsorbant saturé a été régénéré sur colonne à contre courant avec HCl comme éluant à une concentration de 0.1N pour un débit de 6 mL.min⁻¹.

Les figures VI-10 et VI-11 montrent l'évolution de la capacité utile dans le cas d'un mélange d'ions Cu²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺ en fonction du nombre de cycle adsorption désorption pour la biomasse *Pleurotus mutilus* et la biomasse encapsulée respectivement.

Nous constatons que la capacité utile totale pour l'adsorbant biomasse et l'adsorbant biomasse-alginate diminue avec le nombre de cycle, cette diminution est de l'ordre de 40% dans le cas des deux adsorbants pour le 1^{er} cycle, cette diminution importante

Chapitre VI-Résultats et discussion

peut être due au mécanisme de transfert adsorbant-adsorbat mais aussi le choix des conditions opératoires de régénération mais aussi de la nature de l'éluant.

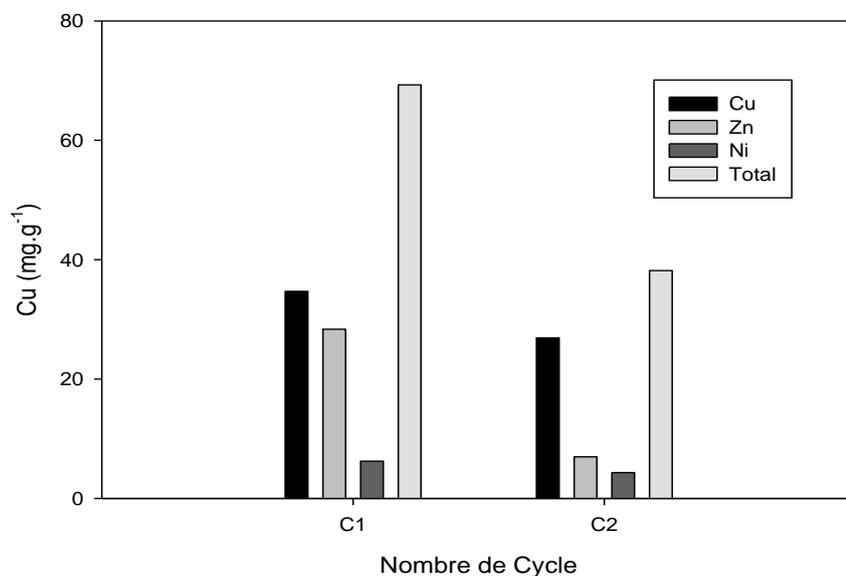


Figure VI-10: Evolution de la capacité utile dans le cas d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du nombre de cycle adsorption désorption pour la biomasse *Pleurotus mutilus*

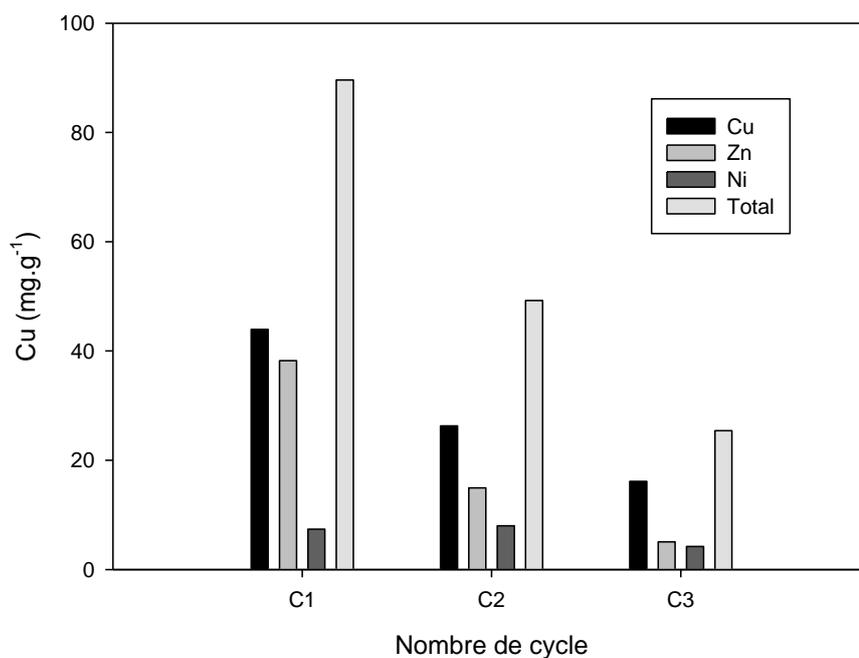


Figure VI-11: Evolution de la capacité utile dans le cas d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en fonction du nombre de cycle adsorption désorption pour la biomasse-Alginat

*Conclusion
générale*

VI-5 Conclusion générale

Notre étude a eu comme objectif le traitement de solutions chargées en métaux lourds Cuivre, Zinc ou le Nickel par le biais d'adsorption sur des déchets issus d'industries pharmaceutiques.

Nous avons réalisé des expériences en batch: Ces expériences ont montré que le pH est un paramètre qui joue un rôle très important dans la fixation des ions métalliques sur la surface de l'adsorbant en raison de la complexité de la matière biologique employée, il est tout à fait possible que plusieurs mécanismes pourraient intervenir dans le processus d'adsorption tels que: l'échange ionique, la complexation, la coordination, la micro-précipitation, etc....

D'après les résultats obtenus, une capacité maximale est atteinte en générale à pH 5.

Par ailleurs, nous constatons que la capacité d'adsorption des trois ions métalliques est plus importante pour la biomasse *Pleurotus mutilus*. Par contre, elle est moins importante pour l'adsorbant Alginate-biomasse.

Nous remarquons aussi que l'efficacité de l'adsorbant est très faible pour le Ni^{2+} , contrairement au Cu^{2+} et au Zn^{2+} . Pour les deux adsorbants utilisés, la capacité d'adsorption des ions métalliques suit l'ordre $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Le cuivre reste l'élément le mieux adsorbé par rapport au zinc et au nickel.

Par ailleurs, nous constatons que le temps d'équilibre est différent suivant la nature de l'adsorbant. Cette différence dans le temps d'équilibre est due d'une part à la nature du mécanisme d'échange entre l'adsorbât et l'adsorbant et d'autre part à la surface spécifique propre à chaque adsorbant.

L'étude de cycle de vie de notre biosorbant CAB a montré qu'il peut être réutilisé en plusieurs cycle après la régénération avec l'éluent HCl à $pH=2$.

