

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire De Valorisation Des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin D'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Etude de l'adsorption des ions manganèse et chrome sur
la biomasse « *Pleurotus mutilus* »**

Présenté par : Youcef DENIDENI et Hakim MAGHNEM

Sous la direction de Mme.Y.TCHOULAK et M.A.SELATNIA

Présenté et soutenu publiquement le (14/06/2017)

Composition du jury :

Président :M.T.AHMED ZAID,	Professeur à l'ENP
Examinatrice : Mme.S.HADDOUM,	Maitre de Conférences à l'ENP
Examinatrice : Mme.F.MEZIANI,	Maitre Assistante à l'ENP
Promoteurs: M. A. SELATNIA,	Professeur à l'E.N.P
Mme.Y.TCHOULAK,	Maitre Assistante à l'E.N.P

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Génie Chimique

**Laboratoire De Valorisation Des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin D'études**

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Etude de l'adsorption des ions manganèse et chrome sur
la biomasse « *Pleurotus mutilus* »**

Présenté par : Youcef DENIDENI et Hakim MAGHNEM

Sous la direction de Mme.Y.TCHOULAK et M.A.SELATNIA

Présenté et soutenu publiquement le (14/06/2017)

Composition du jury :

Président :M.T.AHMED ZAID,	Professeur à l'ENP
Examinatrice : Mme.S.HADDOUM,	Maitre de Conférences à l'ENP
Examinatrice : Mme.F.MEZIANI,	Maitre Assistante à l'ENP
Promoteurs: M. A. SELATNIA,	Professeur à l'E.N.P
Mme.Y.TCHOULAK,	Maitre Assistante à l'E.N.P

ENP 2017

DEDICACES

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

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

Mes chers grands parents.

Mes deux frères ;

Tous mes amis.

Youcef DENIDENI

DEDICACES

*A mes chers parents pour leurs soutiens et leurs
encouragements ;*

Mes chers professeurs.

Toute ma famille;

Tous mes amis.

Hakim MAGHNEM

REMERCIEMENTS

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

Nous remercions respectueusement nos promoteurs, monsieur A.SELATNIA, et madame Y.TCHOULAK pour leurs précieux encadrement et conseils. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions monsieur T.AHMED ZAID, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour nous avoir honorés en présidant notre jury.

Que soient remerciés madame S. HADDOUM, Maitre de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique et madame F.MEZIANI maitre assistante à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail.

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

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة ظواهر الامتزاز و انتقال المادة للمعادن الثقيلة على مادة حيوية ناتجة عن بقايا التخمير الصناعي لمضاد حيوي. بالاستعمال النماذج الرياضية بيننا ان امتزاز الشوارد الكروم و المنغنيز هو امتزاز فيزيائي. فيما دراسة انتقال المادة فلقد بيننا انه يمكن اهمال الانتشار الداخلي امام الانتشار الخارجي.

الكلمات المفتاحية الامتزاز, الكتلة الحيوية, المعادن الثقيلة, انتقال المادة

ABSTRACT:

This study aims to investigate the potential use of the waste material such as “*Pleurotus mutilus*” biomass, for the treatment of wastewater loaded with metal pollutant :chromium or manganese.

A range of physico chemical analysis was performed including X-ray fluorescence and FTIR spectroscopy.

Different equilibrium models (Langmuir, Freundlich, Dubini-Radushkevich, Temkin) were used to describe to describe the experimental equilibrium data.

The external diffusion model satisfactorily represented the biosorption kinetics

Key words: Adsorption, biomass, Heavy metals, Mass transfer.

RESUME:

L'objectif de ce travail est d'étudier les phénomènes d'adsorption et de transfert de matière dus à l'adsorption de métaux lourds sur une biomasse résultante des résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique

L'exploitation des isothermes qui fait appel à des modèles mathématiques classiques a montré que l'adsorption des ions chrome et manganèse est une physio-sorption. La partie transfert de matière quant à elle, nous a permis de conclure que la diffusion intra particulaire est négligeable devant la diffusion externe

Mots clés: Adsorption, Biomasse, Métaux lourds, Transfert de matière

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....15

PARTIE A : Généralités

Chapitre I : Métaux lourds et pollution

I.1. Définition.....18

I.2. Sources et types de pollution.....18

I.2.1. Pollution du sol.....18

I.2.2. Pollution de l'eau.....18

I.3. Effet des polluants sur la faune et la flore.....19

I.4. Métaux lourds :.....19

I.4.1. Définition.....19

I.4.2. Sources de pollution par les métaux lourds.....20

-Sources naturelles.....20

-Sources anthropiques.....20

I.5. Modes de contamination des eaux.....20

I.5.1. Rejets directs.....21

I.5.2. Pollution diffuse.....21

I.6. Normes de rejet23

I.7. Toxicité des métaux lourds.....24

Chapitre II : Techniques de traitement des eaux usées

II.1. Introduction.....26

II.2. Procédés de traitement des eaux usées.....26

II.2.1. Prétraitement.....26

II.2.2. Traitement primaire.....27

II.2.3. Traitement secondaire.....28

II.2.4. Traitement tertiaire.....28

II.2.5. Traitements complémentaires.....	29
II.2.5.1. Traitements chimiques.....	29
II.2.5.2. Echange d'ions.....	29
II.2.5.3. Filtration.....	29
II.2.5.4. Adsorption.....	30
II.3. Critères et paramètres de choix d'un procédé de traitement	30

Chapitre III : L'adsorption

III.1. Définition.....	33
III.2 Types d'adsorption.....	33
III.3 Isothermes d'adsorption.....	34
III.4.Modélisation de l'adsorption.....	35

Chapitre IV : Biosorption des métaux lourds

IV.1. Introduction	39
IV.2. Définition de la biosorption	39
IV.3. Les avantages de la biosorption	39
IV.4. Domaines d'application de la biosorption.....	39
IV.5. Les mécanismes de biosorption.....	40
IV.6. Les biosorbants.....	40
IV.6.1.Sources et provenances des biosorbants.....	40
IV.6.2.Avantages des biosorbants.....	41
IV.7. Nature de la biomasse utilisée pour la biosorption.....	41
IV.7.1. Biomasse par des cellules vivantes.....	41
IV.7.2. Biomasse par des cellules mortes.....	41

PARTIE B :

Etude de cas : Adsorption du Chrome (III et VI) et du Manganèse (II,VII) sur la biomasse « *Pleurotus Mutilus* »

Chapitre V : Caractérisation de la biomasse « *Pleurotus Mutilus* »

V.1. Description de la biomasse « <i>Pleurotus Mutilus</i> ».....	45
V.2. Morphologie de la biomasse	45
V.3. Taxonomie de la biomasse	45
V.4. Composition de la paroi cellulaire.....	46
V.4.1. Structure de la « chitine » et la « chitosane ».....	46
V.4.2. Structure du « glucane ».....	47
V.5. Caractéristiques physico-chimiques de la biomasse « <i>Pleurotus Mutilus</i> ».....	48

Chapitre VI : Propriétés des métaux utilisés

VI.1. Le Chrome.....	52
VI.1.1. Propriétés physico-chimiques.....	52
VI.1.2. Impact sur la santé.....	52
VI.1.3. Impact sur l'environnement.....	53
VI.2. Le Manganèse.....	54
VI.2.1. Propriétés physico-chimiques.....	54
VI.2.2. Impact sur la santé.....	55
VI.2.3. Impact sur l'environnement.....	55

Chapitre VII : Modélisation de l'adsorption

VII.1. Introduction.....	58
VII.2. Données d'équilibre expérimentales et modélisation relative à l'adsorption du Manganèse.....	58
VII.2.1. Application de l'isotherme de Freundlich.....	59
VII.2.2. Application de l'isotherme de Langmuir.....	60

VII.2.3. Application de l'isotherme de Temkin.....	61
VII.2.3. Application de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.....	62
VII.2. Données d'équilibre expérimentales et modélisation relative à l'adsorption du Chrome.....	63
VII.2.1. Application de l'isotherme de Freundlich.....	64
VII.2.2. Application de l'isotherme de Langmuir.....	65
VII.2.3. Application de l'isotherme de Temkin.....	66
VII.2.4. Application de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.....	67
<u>Chapitre VIII</u> : Etude du transfert de matière	
VIII.1. Modèle de transfert de matière externe.....	70
VIII.1.1. Calcul des coefficients de transferts de matière externe relatifs à l'adsorption du Mn^{2+} et du Mn^{7+} sur la biomasse « <i>pleurotus mutilus</i> ».....	71
VIII.1.2. Calcul des coefficients de transferts de matière externe relatifs à l'adsorption du Cr^{3+} et du Cr^{6+} sur la biomasse « <i>pleurotus mutilus</i> ».....	72
VIII.2. Modèle de transfert de matière intra particulaire.....	73
VIII.2.1. Calcul des coefficients de transferts de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Mn^{2+} et du Mn^{7+} sur la biomasse « <i>pleurotus mutilus</i> ».....	73
VIII.2.2. Calcul des coefficients de transferts de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Cr^{3+} et du Cr^{6+} sur la biomasse « <i>pleurotus mutilus</i> ».....	74
VIII.3. Modèle de URANO et TACHIKAWA	76
VIII.3.1. Calcul des coefficients de transferts de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Mn^{2+} et du Mn^{7+} sur la biomasse « <i>pleurotus mutilus</i> ».....	76
VIII.3.2. Calcul des coefficients de transferts de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Mn^{2+} et du Mn^{7+} sur la biomasse « <i>pleurotus mutilus</i> ».....	77
VIII.4. Modèle de BOYD.....	78
<u>Conclusion générale</u>	82
<u>Références</u>	84

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Origines de la pollution par les métaux lourds

Tableau I.2 : Valeurs limites maximales autorisées dans les rejets industriels

Tableau I.3 : Toxicité des métaux lourds

Tableau II.1: Les différentes techniques de séparation membranaires et leurs applications

Tableau II.2. Avantages et inconvénients des principaux modes de traitement.

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'adsorption physique et de l'adsorption chimique

Tableau V.2 : Principaux groupements présents à la surface de la biomasse

Tableau VI.1 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome

Tableau VI.2 : Propriétés physiques et chimiques du Manganèse

Tableau VII.1 : Données d'équilibre relatifs à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.2 : Données d'équilibre relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.3 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich relatives à l'adsorption

Tableau VII.4 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir relatives à l'adsorption

Des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.5 : Paramètres de l'isotherme de Temkin relatives à l'adsorption

Des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.6 : Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Raduschkevich relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.7 : Données d'équilibre relatifs à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.8 : Données d'équilibre relatifs à l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.9 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.10: Paramètres de l'isotherme de Langmuir relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.11: Paramètres de l'isotherme de Temkin relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VII.12: Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VIII.2 : Valeurs des coefficients de transfert de matière externe relatifs à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VIII.3 : Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculées à l'aide du modèle de WEBER et MORRIS

Tableau VIII.4: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculées à l'aide du modèle de WEBER et MORRIS

Tableau VIII.5: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculés à l'aide du modèle de URANO et TACHIKAWA

Tableau VIII.6: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculés à l'aide du modèle de URANO et TACHIKAWA

Tableau VIII.7: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} , Mn^{7+} , Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculés à l'aide du modèle de BOYD

Liste des figures

Figure III.1 : Différents types d'isothermes

Figure V.1 : Aspect morphologique du « *Pleurotus mutilus* »

Figure V.2 : Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique.

Figure V.3 : Structure de la « chitine » et de la « chitosane »

Figure V.4 : Structure du « glucane »

Figure V.5 : Spectre infrarouge de la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

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

Figure VII.1 : Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.2 : Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.3 : Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.4 : Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.5: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.6: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.7: Application du modèle de Dubinin-Raduschkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *pleurotus mutilus* ».

Figure VII.8: Application du modèle de Dubinin-Raduschkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.9: Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.10: Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Figure VII.11: Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Figure VII.12: Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Figure VII.13: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.14: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.15: Application du modèle de Dubinin-Raduschkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.16: Application du modèle de Dubinin-Raduschkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VIII.1 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VIII.2 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Tableau VIII.1 : Valeurs des coefficients de transfert de matière externe relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VIII.3 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VIII.4 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VIII.5 : Modèle de WEBER et MORRIS appliqué aux ions Mn^{2+}

Figure VIII.6 : Modèle de WEBER et MORRIS appliqué aux ions Mn^{7+}

Figure VIII.7 : Modèle de WEBER et MORRIS appliqué aux ions Cr^{3+}

Figure VIII.8 : Modèle de WEBER et MORRIS appliqué aux ions Mn^{6+}

Figure VIII.9 : Modèle d'URANO et TACHIKAWA appliqué aux ions Mn^{2+}

Figure VIII.10 : Modèle d'URANO et TACHIKAWA appliqué aux ions Mn^{7+}

Figure VIII.11 : Modèle d'URANO et TACHIKAWA appliqué aux ions Cr^{3+}

Figure VIII.12 : Modèle d'URANO et TACHIKAWA appliqué aux ions Cr^{6+}

Figure VIII.13 : Modèle de BOYD appliqué aux ions Mn^{2+}

Figure VIII.14 : Modèle de BOYD appliqué aux ions Mn^{7+}

Figure VIII.15 : Modèle de BOYD appliqué aux ions Cr^{3+}

Figure VIII.16 : Modèle de BOYD appliqué aux ions Cr^{6+}

Liste des abréviations

- b** : Constante de Langmuir
R²: Coefficient de corrélation.
C₀ : Concentration initiale du métal
C_e : Concentrations à l'équilibre du métal
C : Concentration du soluté au temps
C_s : Concentration en biomasse
d_p : Diamètre moyen du grain du biosorbant
K_a : Constante cinétique d'adsorption
K_d : Constante cinétique de la désorption
K : Constante de Freundlich
m : Masse du biosorbant
P₀ : Pression de saturation
q : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant
q_m : Capacité maximale d'adsorption
R : Constante des gaz
S_p : Surface spécifique de la particule du biosorbant
t : Temps
T : Température de la solution
ρ_{app} : Masse volumique apparente
DBO : Demande Biologique en Oxygène
DCO : Demande Chimique en Oxygène
FTIR : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Introduction générale :

L'industrie chimique utilisant les divers produits toxiques représente l'un des secteurs les plus polluants. Elle rejette des effluents très toxiques et très complexes, ces effluents contiennent des éléments chimiques appelés « métaux lourds », ils sont très dangereux pour l'homme et pour l'équilibre de l'écosystème.

Ces dernières années, la protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur pour toutes les nations de la planète qui aspirent à la préservation de leurs richesses naturelles.

Parmi les priorités principales, figure la sauvegarde des ressources en eau. Partout dans le monde, les législateurs imposent des contraintes normatives de plus en plus strictes pour persuader les pollueurs à traiter leurs déchets. Pour aboutir à une eau épurée, il est donc nécessaire de localiser parmi les modes de traitement, celui qui est le plus approprié à la pollution engendrée.

Toutes les substances contenant des métaux lourds sont très toxiques et dangereuses nécessitant des modes de traitement plus perfectionnés. Ces dernières années les travaux se sont orientés vers la biotechnologie dans le domaine de la dépollution et l'élimination des métaux, par les techniques de biosorption.

L'objectif de notre travail est d'étudier les phénomènes d'adsorption et de transfert de matière due à l'adsorption des ions chrome et manganèse sur une biomasse morte la « *pleurotus mutilus* » qui un déchet industriel résultant de la fermentation industrielle des antibiotiques.

L'adsorption sur biomasse est connu sous le nom de « biosorption », développer récemment elle semble donner des résultats prometteurs et répondant aux critères de qualité et de rentabilité.

La partie « A » englobe quatre chapitres. Les deux premiers sont consacrés à des généralités sur la pollution et les modes classiques de traitement des eaux. Ils permettent de positionner le problème de la pollution et d'établir les limitations de chaque technique. Le chapitre III est réservé à l'adsorption, tandis que le chapitre IV est consacré à la biosorption, en expliquant ses mécanismes et en donnant ses avantages.

La partie « B » comporte quatre chapitres elle aussi, le premier consiste en la caractérisation de la biomasse « *Pleurotus mutilus* », tandis que le deuxième chapitre est une présentation des métaux étudiés et de leurs impact sur l'homme et la nature.

Le troisième chapitre sera dédié à la modélisation des phénomènes d'adsorption par les modèles mathématiques de Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin et Radushkevich.

Le quatrième chapitre portera sur l'étude du transfert de matière, et ceci en calculant le coefficient de transfert externe pour les quatre ions étudiés, ainsi que les coefficients de transfert intra particulaire.

Notre étude s'est achevée par une conclusion générale.

PARTIE A

Généralités

Chapitre I

Métaux lourds et pollution

I.1. Définition :

Parmi les nombreuses définitions utilisées pour définir la pollution, nous retiendrons celle qui a été rédigée en 1965 par le comité scientifique officiel de la maison blanche: « la pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action des activités humaines. Ces dernières perturbent le fonctionnement et l'équilibre de l'écosystème et empêchent la régénération naturelle de la faune, voire de la flore » [1].

Des études ont montré que les zones exposées à des degrés élevés de pollution présentent une mortalité accrue dans les populations et les élevages, un ralentissement de la croissance des végétaux et une diminution dans les rendements agricoles.

Sur le plan esthétique, les polluants de diverses natures génèrent généralement de mauvaises odeurs provoquant des sensations désagréables dévalorisant le site avec des conséquences économiques évidentes sur les coûts d'installations de traitement et d'épuration des eaux destinées à l'alimentation humaine, car celles-ci sont soumises à des exigences de qualité et des normes de plus en plus strictes pour garantir en conséquence une eau très saine aux consommateurs. [2]

I.2. Sources et types de pollutions :

Les sources de pollution peuvent être classées en [3] :

- Pollution d'origine naturelle (volcanique, végétale, animale ou microbienne) ;
- Pollution due aux centrales thermiques ;
- Pollution due aux transports (terrestres, maritimes, aériens) ;
- Pollution due à la combustion (foyers domestiques, commerciaux, et industriel).

Les principales sources de pollution restantes sont les usines de production de l'acier, tanneries, extraction de minerais, les hauts-fourneaux, les raffineries de pétrole, les cimenteries et les usines de production d'acides.

I.2.1. Pollution du sol [3] :

La pollution du sol correspond à l'accumulation de composés toxiques, matières radioactives, sels, métaux lourds ou agents pathogènes qui, tous, ont des effets nocifs sur la croissance des plantes et la santé.

La pollution des sols agricoles est généralement une pollution de surface qui est due essentiellement aux fumées des usines, aux gaz d'échappement des véhicules et à l'utilisation d'engrais et de nombreux produits types insecticides et fongicides.

I.2.2. Pollution de l'eau :

La pollution des eaux provient en partie des rejets urbains, du ruissellement des eaux pluviales et surtout des effluents issus des activités agricoles et industrielles.[4]

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves et des rivières pour les raisons suivantes:

- La facilité du transport des matières premières,
- L'alimentation en eau pour le refroidissement des installations,
- L'éventualité de rejeter les effluents industriels dans les cours d'eau.

Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration dites spécifiques, celles-ci sont souvent en panne, non opérationnelles ou inefficaces. Ainsi la majeure partie des polluants non traités sur place est évacuée par les canalisations ou est rejetée directement dans le milieu naturel [5].

I.3. Effets des polluants sur la faune et la flore :

L'apport de substances étrangères dans le sol, l'eau et l'air ambiant modifie les conditions naturelles d'un site. Lorsqu'une végétation est soumise à une forte concentration de substances contaminantes, elle réagit par des symptômes de maladies pour enfin périr. Les animaux comme les plantes, s'adaptent à leur environnement, toutes variations ou évolutions défavorables dans l'écosystème peut leurs porter des préjudices.

Dans ce contexte, il a été relevé que ces dernières années, de nombreux cours d'eau ont subi une diminution des quantités en poissons d'eaux douces et une atteinte alarmante à la faune et à la flore aquatique. Aussi, dans de nombreux endroits, les eaux superficielles sont envahies par les déchets causant de graves maladies hydriques aux populations et aux cheptels. Ces effets sont vraisemblablement liés à la pollution chronique occasionnée par les substances toxiques présentes dans les rejets domestiques ou industriels. [6]

I.4. Les métaux lourds :

I.4.1. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser [7].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à $5 \text{ (g/cm}^3\text{)}$;
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$) ;
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Les métaux lourds présentent quelques caractéristiques communes:

- ils se transforment, changent de forme chimique, mais ne se détruisent pas.
- ils ont de bonnes propriétés convoitées par de nombreuses industries.
- ils présentent une toxicité pouvant entraîner des effets irréversibles.

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se présenter sous formes colloïdale, soluble ou en suspension. On peut rencontrer les métaux solubles sous forme d'ions simples ou complexes, tandis que les particules en suspension et les substances colloïdales sont constituées de sels insolubles ou sont associées à des matières organiques ou argileuses [8].

I.4.2. Sources de pollution par les métaux lourds :

Chaque année, des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits et ensuite dispersés dans la biosphère. Aujourd'hui, l'évolution de la ville est un aspect pesant dans la dégradation de l'environnement, d'une façon générale, et dans le développement industriel, en particulier.

Les aspects globaux qui expliquent l'interaction du couple environnement / ville (zone industrielle et eau usée), leurs implications sur la vie humaine sont vastes et complexes.

Les sources de la pollution peuvent être d'origine naturelle ou artificielle [9].

Les sources naturelles [8] :

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; une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère: terre, air et océan. [10]

Les sources anthropiques :

La pollution d'origine humaine, dite *anthropique* provient des multiples activités humaines quotidiennes. Par exemple: les activités et les cheminées industrielles, les gaz d'échappement des voitures et des camions, l'agriculture, les centrales électriques qui fonctionnent au charbon, au pétrole ou au gaz, aux activités minières, aux décharges...etc[10]

Il est souvent difficile pour la nature de s'adapter à tous ces polluants supplémentaires, et on peut trouver des concentrations élevées de polluants à plus ou moins grande échelle.

La pollution anthropique peut aussi être divisée en deux groupes en fonction des caractéristiques de l'émission [11] :

- les émissions contrôlées, qui sont autorisées par la loi et sont placées sous la surveillance de spécialistes,
- les émissions accidentelles, qui ont lieu par exemple lors de la destruction de bâtiments anciens, l'exploitation de carrières, les catastrophes industrielles ou les fuites que peuvent avoir des usines.

I.5. Modes de contamination des eaux :

Les eaux superficielles ainsi que celles des nappes souterraines sont constamment assujetties à des polluants issus des activités humaines. Ainsi, on peut distinguer deux types de contaminations :

- Contamination par rejets directs

- Contamination par pollution diffuse (induite par la propagation de substances toxiques)

I.5.1. Rejets directs [11] :

Les rejets directs résulte de l'évacuation des eaux usées domestiques ou d'effluents issus des activités industrielles dont les eaux transportent une certaine charge polluante. À chaque type de rejet, il sera donc possible d'établir une zone d'influence correspondant au tronçon de rivière sur lequel le polluant peut présenter un impact sur la vie aquatique.

D'une manière générale, les polluants rejetés dans un cours d'eau changent rapidement de structure chimique en fonction des caractéristiques de l'eau. Ainsi, les matières dissoutes peuvent être décomposées et adsorbées par les particules en suspension ou par les sédiments ce qui favorise souvent les phénomènes de bioaccumulation de ces substances dans les cellules vivantes de la faune et de la flore aquatique.

I.5.2. Pollutions diffuses :

À la différence de la première catégorie, ces pollutions ne proviennent pas d'apports ponctuels mais résultent par la migration de divers polluants dans le sol et les différents milieux. Il est donc difficile d'identifier les sources en dehors du repérage des secteurs contribuant à la dégradation de l'environnement.

Cependant, ces apports peuvent subir des modifications lors du transfert entre la source et le milieu durant lequel les polluants sont potentiellement fixés ou dégradés. Les facteurs influençant ce transfert sont très nombreux et dépendent surtout de la topographie, de la nature des terrains traversés et des conditions climatiques [11].

Le tableau I.1 récapitule l'origine de certains métaux lourds : [12].

Tableau I.1 : Origines de la pollution par les métaux lourds [12]

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues Urbaines et industrielles
Cadmium (Cd)	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.
Cuivre (Cu)	Canalisations d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, industrie de galvanoplastique.
Zinc (Zn)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).
Nickel (Ni)	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication de peintures.
Mercuré (Hg)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.
Chrome (Cr)	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.
Plomb (Pb)	Canalisations d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence,

Les métaux lourds les plus dangereux et les plus fréquemment rencontrés sont :

Le cadmium (Cd)

Le Cadmium est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, mais son introduction dans les sédiments peut résulter de l'activité minière, des eaux de lavage des routes et des déchets d'hydrocarbures [13].

Les ions Cd^{2+} constituent la forme prédominante du cadmium dissous en eau douce. Dans les rivières, 95 % du cadmium serait sous forme particulaire. Dans les sédiments océaniques, la teneur moyenne est voisine de 0,2 $\mu g/g$.

Le chrome (Cr) [12]

Le Chrome est essentiellement insoluble dans les sédiments, alors que la forme oxydée (VI) est très soluble. La forme réduite c'est-à-dire le Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire [14].

Peu de données sont disponibles sur la toxicité des différentes formes d'oxydation du chrome. Le seuil sans effet (Threshold Effect Level) dans les sédiments est estimé à 52,3 µg/g.

Le mercure (Hg)

Le mercure présente un risque majeur pour l'écosystème et pour le consommateur humain, en raison de sa toxicité et de ses capacités de bioaccumulation par la chaîne alimentaire. Le mercure peut prendre les degrés d'oxydation zéro, 1 ou 2 et former des liaisons covalentes stables en donnant des dérivés alkyles très toxiques [15].

Le plomb (Pb)

Le Plomb se trouve dans les sédiments principalement sous forme de carbonates $PbCO_3$ (40 à 80 %) ou de chlorures $PbCl_2$ (1 à 40 %) et $PbCl^+$ (2 à 19 %). Il présente une forte affinité pour la matière particulaire. La fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente.

Le zinc (Zn)

A forte concentration, le Zinc peut provoquer de sérieux problèmes toxicologiques [16]. Il est introduit dans les zones à partir de la dissolution des masses de zinc pur fixées sur les parties immergées des bateaux, utilisées comme adjuvant anticorrosion.

I.6. Normes de rejet :

Diverses normes et réglementations internationales existent; les concentrations limites autorisées dans les eaux résiduaires, sont très faibles. Dans ce contexte, le décret publié au Journal Officiel du 10 juillet 1993 [17] a fixé les valeurs maximales des principaux polluants dans les rejets industriels et dont un extrait est présenté dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Valeurs limites maximales autorisées dans les rejets industrielles [17]

Paramètres	Valeurs maximales (mg/l)
Phosphates	2.0
Cyanures	0.1
Aluminium	5.0
Cadmium	0.2
Chrome trivalent	3.0
Chrome hexavalent	0.1
Fer	5.0
Manganèse	1.0
Mercure	0.01
Nickel	5.0
Plomb	1.0
Cuivre	3.0
Zinc	5.0

I.7. Toxicité des métaux lourds [18]

Les métaux lourds peuvent s'introduire dans notre organisme par le biais des aliments (poisson, viande et produits agricoles) et de l'eau potable, tandis que l'ingestion des fragments de peinture peut exposer les enfants au plomb. Le plomb, le mercure et le cadmium sont trois métaux lourds liés à des effets nocifs sur la santé de l'homme. Même une faible exposition à ces métaux, si elle est chronique, peut avoir de graves répercussions sur la santé. Du fait qu'il est impossible de dégrader ou de détruire les métaux lourds, ils ne sont pas décomposés et s'accumulent dans le corps humain; ils se concentrent dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles. L'exposition aux métaux lourds a été liée aux troubles du développement, à divers cancers, à l'atteinte rénale et même, dans certains cas, à la mort. On montre sur le tableau I.3 la toxicité de quelques métaux lourds.

Tableau I.3 : Toxicité des métaux lourds [18]

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

CHAPITRE II

Techniques de traitement des eaux usées

II.1. Introduction :

Le traitement des eaux a pour but l'élimination plus ou moins poussée des éléments étrangers contenus dans l'eau, par un éventail de méthodes physico-chimiques. [4]

Les polluants peuvent être des :

- produits en suspension séparables par décantation ou filtration,
- matières colloïdes, minérales ou organiques,
- matières dissoutes, minérales ou organiques, ionisées ou non,
- gaz dissous

L'objectif du traitement des eaux est de ramener les teneurs des composés toxiques ou indésirables en dessous des valeurs fixées par les normes. Il s'agit donc d'accomplir des opérations permettant une élimination totale ou partielle de la pollution. Autrement dit, ramener l'eau traitée à des critères de qualité répondant aux normes en vigueur avec des retombées économiques acceptables [19].

L'épuration des eaux usées nécessite une succession d'étapes faisant appel à des méthodes de traitements chimiques, physiques, physico-chimiques, biologiques ou combinant encore plusieurs techniques élémentaires.

Les modes de traitements classiques permettent souvent la réduction de la majeure partie des contaminants présents mais l'élimination totale des polluants nécessite généralement l'emploi de techniques modernes très poussées [20, 21].

II.2. Différents procédés utilisés dans les traitements des eaux :

Selon la quantité et la nature de la charge polluante, le degré d'épuration requise et les moyens disponibles, plusieurs étapes distinctes peuvent être mises en oeuvre pour atteindre les objectifs fixés lors de l'épuration des eaux polluées. On distingue alors plusieurs phases distinctes qui sont :

- Les prétraitements.
- Les traitements primaires.
- Les traitements secondaires et tertiaires.
- L'affinage des eaux traités.

II.2.1. Les prétraitements :

Les prétraitements sont effectués en amont des différents traitements primaires pour garantir leur efficacité. Ils sont réalisés par de simples étapes de séparations physiques composées essentiellement d'un dégrillage, un tamisage et un dessablage. Toutes ces opérations ont pour but de débarrasser les eaux usées des polluants solides. Cette phase peut être complétée par une autre étape de dégraissage [22, 23, 24].

a)- le dégrillage permet de retenir les matières volumineuses à travers une série de barrières dont les barreaux sont espacés convenablement,

b)- le tamisage utilise des grilles avec des espacements plus réduits, afin de compléter l'opération du dégrillage,

c)- le dessablage débarrasse les eaux usées des sables et des graviers par simple sédimentation. L'écoulement de l'eau à une vitesse réduite dans le bassin entraîne un dépôt au fond du dessableur,

d)- le dégraissage réalisé à l'aide de racleurs mécaniques permettant d'enlever les matières grasses surnageantes sur les eaux dans les bassins,

Ces opérations sont souvent indispensables pour réduire les polluants existants dans les effluents industriels et des eaux usées domestiques. L'efficacité et les rendements des traitements ultérieurs dépendent fortement de la manière dont elles sont exécutées [25].

II.2.2. Les traitements primaires :

Ces traitements regroupent les procédés physiques et physico-chimiques visant à éliminer la proportion des matières insolubles ou en suspension, dans le but d'assurer une bonne clarification des effluents traités. Les matières dissoutes dans les eaux subissent une oxydation, une neutralisation ou une coagulation suivie d'une floculation. La séparation de ces substances est réalisée par décantation ou centrifugation [4].

a)- L'oxydation est une étape préalable pour l'ensemble des eaux contenant des matières organiques, de l'ammoniac, du fer ou du manganèse. Elle permet de transformer la majorité des substances dangereuses en composés généralement inoffensifs qui surnagent ou précipitent en bas du décanteur. Les eaux ainsi traitées peuvent nécessiter encore une phase de neutralisation afin d'éviter les phénomènes de corrosion.

b)- La neutralisation est une phase très importante en amont des procédés biologiques, car elle permet aux microorganismes de survivre. Elle consiste à corriger le pH des eaux agressives : il est donc recommandé de les neutraliser ou de ramener leur pH à des valeurs comprises entre 6 et 8 surtout en amont des traitements biologiques.

La correction du pH peut provoquer la précipitation de certains ions métalliques sous forme d'hydroxydes. Les substances insolubles ainsi obtenues suite à ces opérations d'oxydation et de neutralisation peuvent être séparées par une simple décantation ou une flottation lors de la clarification de l'eau partiellement traitée [2].

c)- La clarification permet l'élimination totale ou partielle des matières en suspension sous forme colloïdale ou de macromolécules insolubles. Elle peut nécessiter encore d'autres étapes complémentaires comme la coagulation, la floculation, la centrifugation ou la flottation. [17]

e)- la coagulation consiste à éliminer les charges électriques superficielles des colloïdes formés lors de la floculation. Cette opération permet généralement d'obtenir des particules de grandes tailles, facilement sédimentables. La floculation et la coagulation permettent de rabattre le degré de la pollution en diminuant simultanément les matières en suspension et la DBO des eaux chargées [25].

f)- La décantation consiste à faire traverser un bassin par l'effluent à faible vitesse, de façon à ce que les matières en suspension puissent sédimenter facilement. La suspension et les boues obtenues sont récupérées par pompage et par raclage permanent.

g)- La flottation est un procédé de séparation qui peut s'appliquer pour l'élimination des particules légères dont les masses volumiques sont inférieures à celle de l'eau.

h)- La centrifugation est une technique de séparation basée sur l'application d'une force centrifuge afin de provoquer la décantation accélérée des particules solides [11, 16].

A l'issue de ces différents modes de traitement, l'épuration de l'eau n'est que partielle.

Afin de répondre à la qualité requise pour une eau traitée répondant aux normes en vigueur, d'autres traitements complémentaires sont nécessaires.

II.2.3. Les traitements secondaires :

Les traitements secondaires recouvrent principalement les techniques d'élimination des matières organiques, l'azote et le phosphore par des traitements biologiques. Ces traitements sont basés sur des réactions d'autoépuration à travers lesquelles les microorganismes agissent directement sur des substances biodégradables.

Les traitements biologiques sont consacrés presque exclusivement aux eaux à forte concentration en matières organiques biodégradables telles que les eaux usées domestiques et les eaux résiduaires issues des industries agro-alimentaires. Ces traitements sont donc l'échelon minimal d'un traitement qui doit être mis en œuvre dans les stations de dépollution des petites agglomérations et des zones d'élevage [25][21].

Les traitements biologiques font appel à deux types de fermentations qui se réalisent par voie aérobie ou anaérobies.

- Lorsque les eaux sont suffisamment oxygénées et aérées, le mode aérobie peut être appliqué et l'oxygène de l'air est associé aux différentes réactions biologiques.
- Si les eaux sont pauvres en oxygène (DCO et/ou DBO élevées), la voie anaérobie est fortement recommandée pour pallier à cette carence en oxygène.

Ces deux modes de traitements possèdent plusieurs inconvénients tels que :

- l'exigence de conditions strictes de température et de pH,
- l'absence de substances nocives ou toxiques,
- une prolifération d'odeurs et de germes pathogènes,
- un risque de contamination des sites avoisinants,
- une quantité énorme de boue [20].

II.2.4- Les traitements tertiaires

Dans certains cas, les prétraitements, les traitements primaires et secondaires peuvent paraître insuffisants ou imparfaits notamment lorsque l'eau épurée doit être réutilisée dans l'irrigation des terres, dans certains domaines industrielles ainsi que lorsqu'elle est rejetée dans un milieu protégé. Une fois traitée, l'eau doit faire l'objet d'une attention particulière, les traitements tertiaires sont alors indispensables.

Les traitements tertiaires ont pour but l'affinage des traitements antérieurs et permettent souvent l'élimination de tous les polluants, la réduction des odeurs, une désinfection totale ainsi que l'obtention d'une eau ayant une qualité nettement supérieure [4].

L'affinage est la dernière phase de traitement des eaux traitées. Il est basé sur des opérations unitaires simples et des techniques spécifiques qui reposent sur les notions de transfert de matière pour débarrasser l'eau de tous les contaminants qui n'ont pas été éliminés dans les opérations précédentes [22, 23].

II.2.5. Traitement complémentaires :

Pour que les eaux traitées soient parfaitement épurées et répondant aux normes en vigueur, les spécialistes ont proposé plusieurs techniques complémentaires afin de pallier aux différentes imperfections constatées dans les modes de traitement précités. A ce titre, ces méthodes peuvent faire appel à des réactions chimiques, l'échange d'ions, l'adsorption ou à la séparation sur des techniques membranaires [26].

II.2.5.1. Les traitements chimiques

Ces traitements sont souvent indispensables dans diverses situations où l'on constate un excès de réactifs issus des traitements précédents comme l'azote ammoniacal, le phosphore, le manganèse et le fer, susceptibles de transmettre à l'eau une turbidité, une couleur ou une odeur désagréable.

Les traitements chimiques se présente comme une série de réactions chimiques dans lesquelles toutes les substances indésirables sont éliminées par oxydation, précipitation ou un autre processus de purification.

Dans cette catégorie, on retrouve également la désinfection qui peut être réalisée à l'aide du chlore, de l'hypochlorite ou par l'action de l'ozone pour empêcher la prolifération bactérienne.

Les procédés chimiques caractérisés par plusieurs inconvénients [25, 26] :

- Consommation excessive de réactifs chimiques,
- Production de matières dangereuses ayant un impact sur l'environnement,
- coûts de traitement souvent élevés.

II.2.5.2. L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés[21].

C'est un procédé simple utilisé exclusivement pour la déminéralisation totale de l'eau. Le matériau utilisé est les résines,elles peuvent être soit anioniques ou cationiques ; elles ont la capacité de fixer tous les cations et les anions de l'eau. Les résines commerciales permettent d'obtenir une eau de très grande pureté en ne consommant que peu d'énergie [20]. Les résines échangeuses d'ions peuvent être régénérées, mais elles nécessitent pour cela de grandes quantités de réactifs chimiques, ainsi les coûts d'entretien deviennent excessifs ce qui pousse les utilisateurs à les remplacer périodiquement [22, 27].

II.2.5.3. La filtration :

Cette technique est utilisée pour clarifier les eaux traitées et permet d'éliminer toutes les particules solides en suspension. C'est une opération qui permet également de réduire les coûts d'exploitation et d'allonger la durée de vie des équipements, en débarrassant l'eau des substances pouvant colmater les canalisations de la chaîne de traitement.

L'assemblage judicieux des filtres d'une certaine porosité permet de réaliser des gains économiques considérables, des délais d'exécution plus réduits et un meilleur rendement global de la station de traitement des eaux. Ainsi, le choix des filtres est effectué en fonction de la nature des eaux à épurer et de l'efficacité du traitement recherché [28].

Des séparations de plus en plus fines se sont développées grâce à l'obtention de nouveaux matériaux poreux, appelés « membranes ». Les procédés membranaires constituent une suite aux techniques courantes de la filtration. Les séparations par membranes sont basées sur les propriétés classiques de la semi perméabilité. Ces dernières années, ces modes de traitement se sont de plus en plus imposés et ont vu une véritable concrétisation industrielle grâce aux avantages qu'ils présentent [29].

Selon la taille des pores, les procédés membranaires sont classés en 5 catégories, Le tableau II.1, illustre les principaux domaines d'application de ces techniques [30].

Tableau II.1 : Les différentes techniques de séparation membranaires et leurs applications [30]

Techniques	Domaines d'application
Osmose et osmose inverse	- Dessalement de l'eau de mer, - Récupération des métaux précieux, - Pharmacie et bio-industries,
Dialyse et électrodialyse	- Production d'eau douce et ultra pure, - Régénération des bains usés, - Production du chlore et de la soude
Nanofiltration	- Déminéralisation sélective - Pharmacie et bio-industries, - Régénération des bains spéciaux
Ultrafiltration	- Agro-alimentaires, - Lutte contre la pollution - Industries chimique et pétrochimie
Microfiltration	- Agro-alimentaires, - Purification de l'eau - Traitement des effluents

II.2.5.4. L'adsorption :

C'est une technique basée sur la fixation plus ou moins réversible des ions et/ou des molécules par certains matériaux spécifiques. L'adsorbant le plus fréquemment utilisé est le charbon actif qui est commercialisé sous forme de poudre, de grains ou de bâtonnets. Il a été prouvé qu'il possède une bonne capacité de purification des gaz et des liquides. [25, 26]

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption peut être effectuée efficacement pour la fixation et l'élimination de divers polluants. Ainsi, l'adsorption se place généralement en tête de la filière d'affinage et des traitements antérieurs. La mise en œuvre de l'adsorption ne nécessite qu'une installation simple, des lavages fréquents et des régénérations régulières, ce qui fait cause une baisse des performances des adsorbants et limite leur utilisation [27, 28].

II.3. Critères et paramètres de choix d'un procédé de traitement :

La sélection d'un procédé de traitement des rejets domestiques, industriels ou agricoles dépend d'un ensemble d'obligations et de paramètres qui sont à la fois, liés à la charge et à la composition de l'effluent à traiter, aux exigences économiques, aux contraintes

Chapitre II : Techniques de traitement des eaux usées

environnementales et aux critères de l'eau à épurer. En outre, les concepteurs des différentes stations de traitement des eaux doivent se plier à la réglementation en vigueur et d'observer les points suivants :

- 1)- le type et la nature des effluents rejetés,
- 2)- les variations saisonnières et accidentelles de la pollution,
- 3)- l'efficacité du procédé proposé (rendement et rentabilité),
- 4)- les frais d'investissement et d'exploitation,
- 5)- l'impact sur l'environnement [19].

Les concepteurs des infrastructures choisissent en premier, l'emplacement éventuel de la future station de traitement puis effectuent une série d'études géologique et topographique du site d'implantation. Avant les démarches administratives, ils lancent les appels d'offre et contactent les divers fabricants pour l'acquisition des équipements nécessaires.

Avant de mettre en œuvre n'importe quel procédé de traitement des eaux, il est impératif d'identifier les sources de pollution, de réaliser une étude complète sur les polluants rejetés et d'examiner les avantages et les inconvénients de chaque technique utilisée [20, 22]. Le tableau II.1 résume les avantages et les inconvénients des principaux modes de traitement.

Tableau II.2. Avantages et inconvénients des principaux modes de traitement [21].

Procédé		Avantages	Inconvénients
Traitement chimique		<ul style="list-style-type: none"> -Neutralise les effluents -Réduit la dureté -Corrige le pH -précipite quelques ions 	<ul style="list-style-type: none"> -Ne détériore pas les matières organiques -La désinfection au chlore peut produire des chloramines -Nécessite une consommation excessive de réactifs chimiques
Traitement biologique		<ul style="list-style-type: none"> -Élimine uniquement les matières organiques -Les microorganismes agissent directement sur les polluants, -Possibilité de valorisation agricole des boues 	<ul style="list-style-type: none"> -N'élimine pas les minéraux -N'élimine pas les particules de faible taille -Les coûts d'exploitation sont élevés
Traitements physiques	Echange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> -Les résines sont régénérables -élimine tous les ions -Les coûts d'exploitation sont limités 	<ul style="list-style-type: none"> -N'élimine pas les matières organiques -Ne détruit pas les microorganismes -Les résines sont sensibles à quelques agents chimiques -Génère des sels lors de la phase de régénération
	Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> -Élimine efficacement les matières organiques dissoutes et le chlore -Les charbons disposent d'une grande capacité de rétention -Les coûts d'exploitation sont relativement bas 	<ul style="list-style-type: none"> -Les colonnes d'adsorption peuvent générer des particules fines de charbon -Contamination et prolifération bactérienne
	Filtration	<ul style="list-style-type: none"> -Élimine efficacement les microorganismes, -Retient toutes les particules ayant une taille supérieure au diamètre des pores 	<ul style="list-style-type: none"> -N'élimine pas les minéraux dissous et les colloïdes -Contamination et prolifération bactérienne -Les colmatages sont importants

Chapitre III :
ADSORPTION

III.1. Définition :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce phénomène exothermique est dû à l'existence de forces d'interactions entre le solide et les molécules. La nature de ces interactions diffère selon le couple adsorbat/adsorbant [31].

III.2. Types d'adsorption :

Selon la nature des phases en contact, on peut rencontrer différents types d'interfaces (gaz-solide, liquide-solide ou gaz-liquide). Suivant la quantité d'énergie dégagée et la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être mis en évidence: adsorption chimique ou chimisorption et adsorption physique ou physisorption. [32]

III.2.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière [33].

III.2.2. Adsorption chimique [34] :

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs de l'adsorbant ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- a. Soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- b. Soit une liaison covalente.

Le tableau III.1 permet de présenter les caractéristiques de l'adsorption physique et de l'adsorption chimique :

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'adsorption physique et de l'adsorption chimique [34]

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
La température du processus est relativement basse comparée à la température d'ébullition	La température du processus est plus élevée que la température d'ébullition
La désorption est facile	La désorption est difficile
Les énergies mises en jeu sont faibles	Les énergies mises en jeu sont élevées
Cinétique très rapide	Cinétique très lente
Processus non spécifique	Processus spécifique

III.3. Isothermes d'adsorption [34] :

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de dégager des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

1)- Isothermes de type I : elles sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

2)- Isothermes de type II : au contraire, elles correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II, (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

3)- Isothermes de type III : elles reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant et des interactions adsorbât-adsorbât relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

4)- Isothermes de type IV : elles peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les composés organiques riches en oxygène.

5)- Isothermes de type V : elles reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

6)- Isothermes de type VI : elles présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

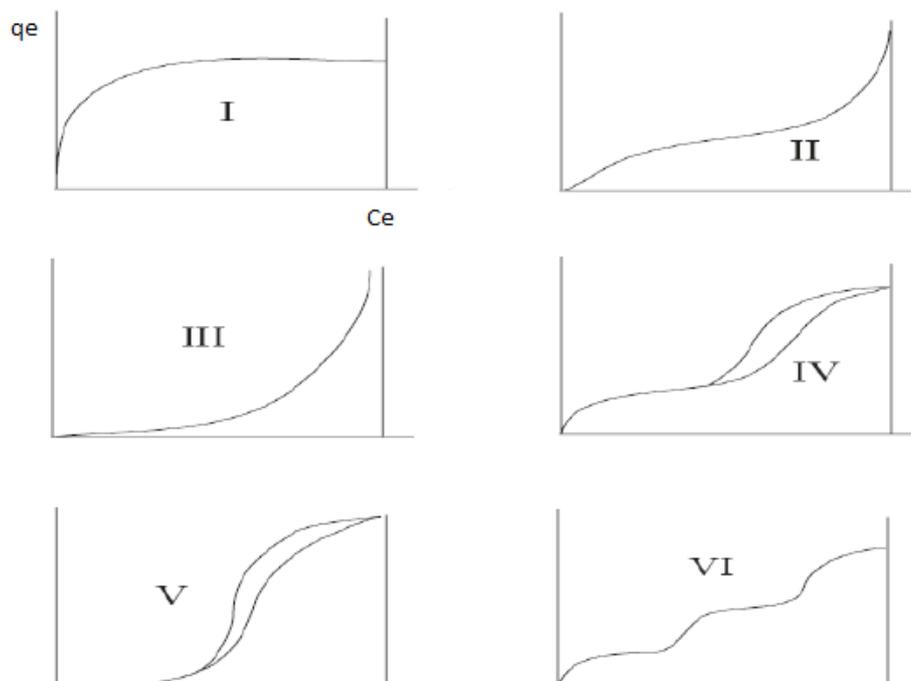


Figure III.1 : Différents types d'isothermes [34]

III.4. Modélisation de l'adsorption [35] :

a. Equation de Langmuir [35] :

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

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

Avec :

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

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

b : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par la relation (Eq.III.2) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_d égale $1/b$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{K_d}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq.III.2})$$

Les principaux paramètres de l'équation de Langmuir peuvent être rassemblés dans le coefficient R_L donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{C_0}{K_d}\right)}$$

Si la valeur de R_L trouvée est comprise entre 0 et 1 on peut dire que l'adsorption est favorable [35]

b. Equation de Freundlich [35] :

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

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse que le nombre de sites existants, associés à une énergie libre donnée, décroît exponentiellement avec l'augmentation de l'énergie libre.

L'équation de l'isotherme de Freundlich s'écrit :

$$q = K C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.III.3})$$

Ou :

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

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg /l ou mole/l)

K et $1/n$: constantes de Freundlich, associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption .

K et n sont des constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation (Eq.III.4)

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K + \frac{1}{n} \cdot \text{Log } C_e \quad (\text{Eq.III.4})$$

c. Isotherme de Temkin [35] :

Cette équation comprend un facteur qui prend en considération les interactions adsorbant adsorbat. En ignorant les concentrations extrêmement basse et élevées, ce modèle assume que la chaleur d'adsorption, qui est fonction de la température de toutes les molécules dans la couche, diminue linéairement. Le modèle est régit par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{Eq.III.5})$$

En posant :

$$B = \frac{RT}{b_T}$$

L'équation (Eq.III.5) devient:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (\text{Eq.III.6})$$

C_e : Concentration de l'ion à l'équilibre (mole/l),
 q_e : Quantité d'ion adsorbée à l'équilibre par (mol/g),
 A_T : Constante d'équilibre de Temkin (L/g)
 b_T : Constante de Temkin
 R : Constante des gaz parfaits (8.314J/mol⁻¹.K⁻¹)
 T : Temperature (K).
 B : Constante relative à la chaleur de sorption(J/mol)

d. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich [35] :

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement utilisé pour exprimer le mécanisme d'adsorption ayant une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène.[41,42]

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich a la forme suivante : [42]

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (\text{Eq.III.7})$$

Une forme linéaire de l'isotherme Dubinin-Radushkevich est :[43]

$$\text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{Eq.III.8})$$

Où :

q_m : capacité théorique de saturation (mg/g),

β est une constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption par mole de l'adsorbant ($J \cdot mole^{-1}$), et ε est le potentiel de Polanyi qui est lié à la concentration d'équilibre comme suit : [45]

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{Eq.III.8})$$

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : Temperature (K).

La constante β donne une idée au sujet de l'énergie libre moyenne E (KJ/mole) d'adsorption par molécule d'adsorbant quand elle est transférée à la surface du solide de l'infini dans la solution et peut être calculée par le rapport : [45]

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{Eq.III.9})$$

Ce paramètre fournit l'information si le mécanisme adsorption est l'adsorption d'échange ionique ou physique :

- $E < 8$ KJ/mole, le processus d'adsorption est à caractère physique. [35].
- $8 < E < 16$ KJ/mole, l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16$ kJ/mol, l'adsorption est dominée par la diffusion intra-particulaire [35].

Chapitre IV
Biosorption des
métaux lourds

IV.1. Introduction :

La biosorption est l'un des procédés les plus efficaces dans le domaine de traitement des eaux faiblement chargées en métaux lourds. [36]

IV.2. Définition de la biosorption :

La biosorption est une propriété de certains types de biomasse microbienne, vivante inactive ou morte, à capter et concentrer les métaux lourds contenus dans une solution aqueuse en faible concentration. Les recherches menées sur la biosorption ont révélé qu'elle présume parfois des phénomènes complexes où les espèces métalliques 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 peuvent se fixer à surface de la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions opératoires. Ces mécanismes par lesquels les ions métalliques 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 fonctionnels à la surface de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour attirer les cations métalliques. [37]

IV.3. Avantages de la biosorption :

Les principaux avantages de biosorption par rapport aux méthodes classiques de traitement comprennent [38]:

- Faible coût;
- Haute efficacité;
- Minimisation de l'utilisation;
- Aucune exigence supplémentaire d'éléments nutritifs;
- Régénération des biosorbant ;
- Possibilité de récupération des métaux.

IV.4-Domains d'applications de la biosorption :

Les avantages qui viennent d'être citer rendent l'utilisation de la biosorption intéressante dans les domaines suivants [37] :

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

IV.5. Mécanismes de la biosorption :

Les mécanismes de biosorption sont divers et ne sont pas actuellement entièrement compris à cause de la structure complexe des microorganismes utilisés à la biosorption parmi ces mécanismes nous pouvons citer [39] :

- 1- Le transfert du métal à travers les parois de la cellule par *accumulation* : ce genre de biosorption ne peut avoir lieu que sur les cellules vivantes. Il est souvent associé à un système actif de la défense du microorganisme, qui réagit en présence du métal toxique [40].
- 2- La fixation du métal est par *interaction physico-chimique* avec les groupements fonctionnels présents sur la cellule microbienne. Ceci est basé sur l'adsorption physique, l'échange ionique et la chimisorption, qui ne dépendent pas du métabolisme des cellules [41].
- 3- *L'accumulation* des polluants par précipitation sur la surface des cellules où, la fixation ces métaux est liée à la fois aux métabolismes et aux processus de précipitation.
- 4- Par *échange ionique*, car les parois des cellules des microorganismes peuvent contenir des polysaccharides permettant cet échange avec les ions métalliques.
- 5- Par *complexation* où, l'élimination du métal peut également avoir lieu par formation de chélates suite à une interaction avec les groupements actifs.

IV.6. Les biosorbants [40] :

Il existe un grand nombre de biosorbants utilisables dans l'élimination des polluants. Ces matériaux sont classés selon l'origine ou le mode d'obtention. Les algues, les bactéries, les champignons filamenteux et les diverses levures se sont avérés être des biosorbants puissants des divers métaux et d'autres polluants pouvant exister dans les effluents industriels et les diverses eaux polluées.

IV.6.1 Sources et provenances des biosorbants

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

- une structure macroscopique,
- des pores de très faibles diamètres,
- une bioaccumulation de polluants.

Les divers biosorbants sont soit:

- Récupérés gratuitement à partir des déchets industriels,
- Disponibles dans la nature,
- Cultivés car leurs croissance est rapide,
- Conçus à partir d'autres microorganismes [36].

IV.6.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants :

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont:

- Coût très bas (généralement récupérés à partir des déchets,
- Taux d'élimination élevés,
- Sélectivité remarquable,
- Possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,
- Ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- Ne produisant pas de déchets notables,

L'utilisation des biomasses mortes offre encore certains avantages par rapport aux biomasses vivantes, parmi ces avantages nous pouvons citer :

- Meilleure capacité d'adsorption,
- Insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- Stockage à l'état sec,
- Ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- Possibilité des recyclages multiples sans dégradation [42].

IV.7. Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption :

Un nombre important de biosorbants est utilisé particulièrement pour décontaminer des eaux chargées en métaux lourds; on distingue [34].

IV.7.1 Biosorption par des cellules vivantes

Dans les procédés qui utilisent des biomasses vivantes pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire, et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale. L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes, est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques, et cela limite leurs capacités. On peut réduire cette sensibilité de différentes façons, mais le mieux est d'utiliser des cellules mortes [34].

IV.7.2 Biosorption par des cellules mortes

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent fixer les ions métalliques à l'état sec, et peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés [34].

PARTIE B :

Etude de cas : Adsorption du
chrome

(III et VI) et du
manganèse (II, VII) sur
la biomasse

« *Pleurotus mutilus* »

Chapitre V

Caractérisation de la
biomasse « *Pleurotus*
mutilus »

V.1. Description de la biomasse « *Pleurotus mutilus* » :

La biomasse brute « *Pleurotus mutilus* » utilisée au cours de ces expériences a été récupérée au niveau de l'unité BIOTIC de Médéa relevant de l'entreprise SAIDAL. C'est un sous produit de l'activité industrielle de production des antibiotiques.

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

V.2. Morphologie de la biomasse « *Pleurotus mutilus* » [43] :

Nous pouvons décrire la morphologie de cette espèce comme suit:

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

V.3. Taxonomie :

Le règne: fungi

- Classe: basidiomycètes
- Ordre: tricholomatales
- Famille: « *pleurotus* »
- Espèce : « *pleurotus mutilus* »



Figure V.1 : Aspect morphologique du « *Pleurotus mutilus* »

V.4. Composition de la paroi cellulaire :

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de biosorption. La paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou chitosane (voir la figure ci-dessous) ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques [44].

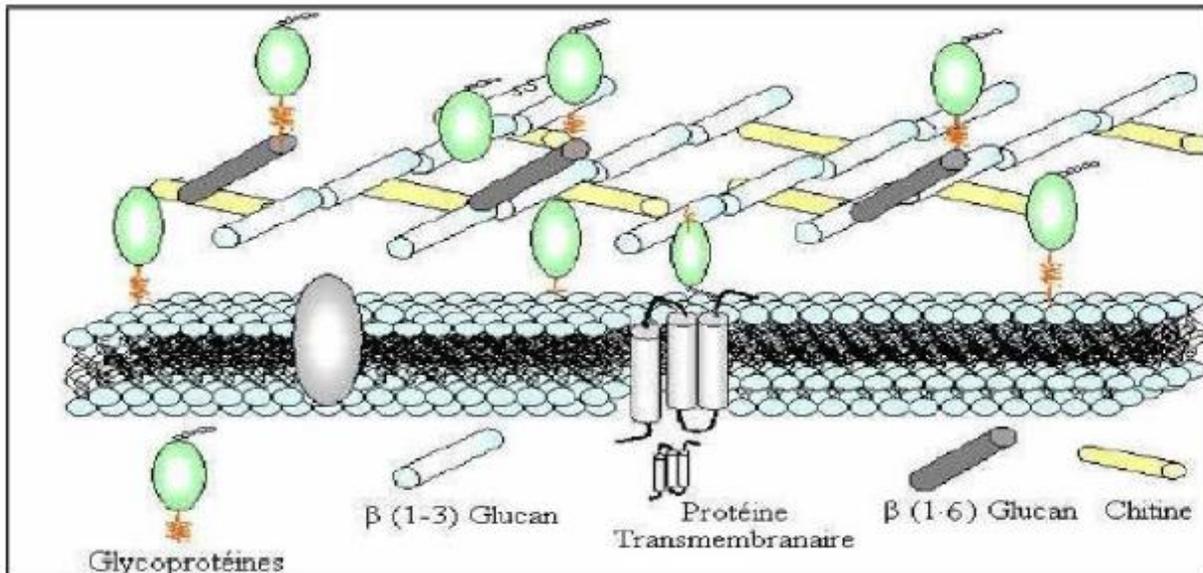


Figure V.2 : Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique.

V.4.1. Structure de la « chitine » et la « chitosane » [45] :

« La chitine » est un polysaccharide, de structure linéaire. C'est un polymère de *Nacétyl-glucosamine (N-acétyl-D-glucose-2-aminé)* reliés entre eux par une liaison du type P1,4 (Voir la figure ci-dessous), on le retrouve chez certains animaux particulièrement les crustacés, les mollusques et les insectes.

Il est le composé majeur des squelettes extérieurs, et dans certains champignons (cas de la « *Pleurotus mutilus* »). La chitine possède une structure cristalline constituée de nombreuses fibres organisées qui lui donne une rigidité et une résistance de la paroi.

« Le chitosane » est un polysaccharide composé par une distribution aléatoire du *D-glucosamine* lié en B-(1-4). Les polysaccharides (parfois appelés *glycanes*) sont une forme de glucides appelés dans le langage courant les sucres. La figure (V.3) montre la structure de la « chitine » et de la « chitosane » [46].

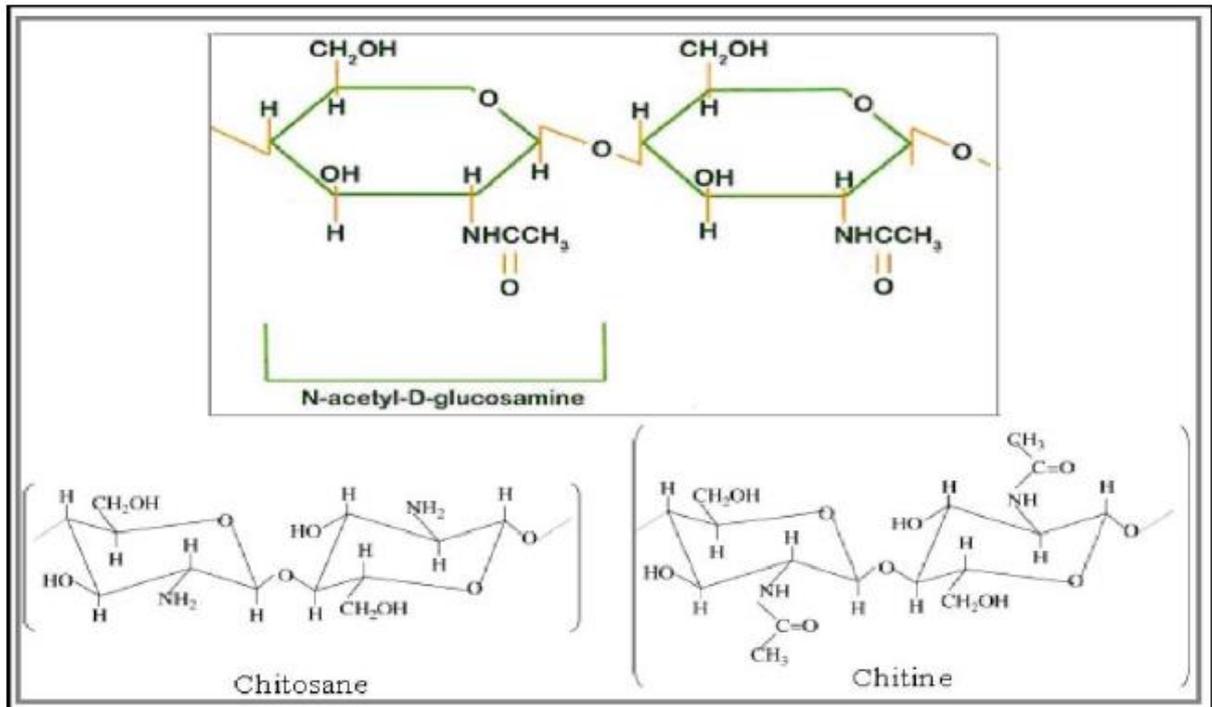


Figure V.3 : Structure de la « chitine » et de la « chitosane »

V.4.2. Structure du glucane :

La structure chimique du (3- glucane change d'une mycète à une autre. Sa structure contient des polysaccharides liés (1-3) au (3- glucose, et un petit pourcentage lié en (1-6) au (3- glucose [47].

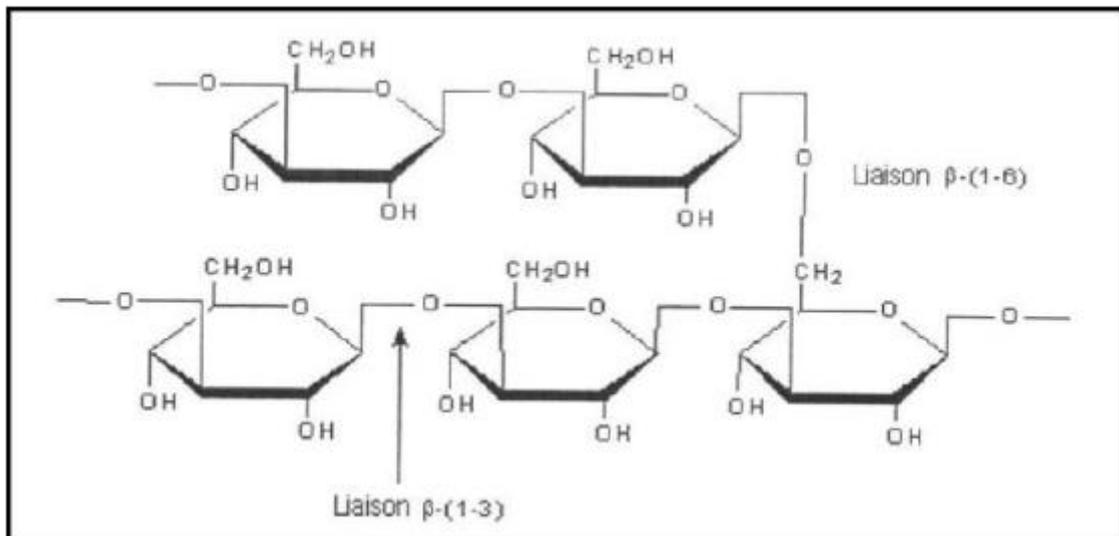


Figure V.4 : Structure du glucane

V.5. Caractéristiques physico-chimiques de la « pleurotus meutilus »

V.5.1. Masse volumique apparente :

La masse volumique apparente est calculée par la formule :

$$\rho_{app} = \frac{m_b}{V_b}$$

La valeur trouvée est de 0.513g/cm³ [48] elle est comparable à celles des biomasses déterminées dans des travaux antérieures, qui sont respectivement de l'ordre de 0.414 g/cm³ pour la *Streptomyces Rimosus* [49] et de 0.51 g/cm³ pour le « *Pleurotus Mutilus* » [50].

V.5.2. Calcul de la surface par unité de volume de la solution :

La surface des particules est le rapport entre la surface de ces particule et le volume de la solution. Les particules de la biomasse sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut être évaluée d'après la relation empirique:

$$S_p = \frac{6.C_p}{d_p \cdot \rho_{app}}$$

avec :

S_p : Surface du biosorbant (m⁻¹)

C_p : Concentration en biomasse (g.L⁻¹)

d_p : Diamètre moyen du grain du biosorbant (m)

ρ_{app} : Masse volumique apparente (g.m⁻³)

Avec $d_p = 187.5 \mu\text{m}$.

L'application de la relation V-2 donne une surface de 554.46 m⁻¹ [48] . Cette valeur est comparable aux résultats antérieurs qui sont compris entre 418 et 512 m⁻¹ pour la « *Streptomyces rimosus* » [51,52] et de 628m⁻¹ pour la « *Pleurotus mutilus* » du même diamètre [51].

V.5.3. Analyse de la biomasse par FTIR :

L'interprétation des phénomènes de l'adsorption et d'échange pouvant avoir lieu entre le biosorbant et l'adsorbat, nécessite la connaissance des différentes compositions chimiques de la biomasse utilisée et la nature des groupements fonctionnels qu'elle possède, ainsi une analyse par infrarouge s'avère indispensable pour voir l'influence du prétraitement chimique réalisé sur les groupements fonctionnels responsables de l'adsorption.

Deux échantillons de biomasses ayant subies des traitements l'une par NaOH et l'autre

par HCl ont été comparées à la biomasse brute. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un Spectrophotomètre type FTIR 4800S. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure V.5.

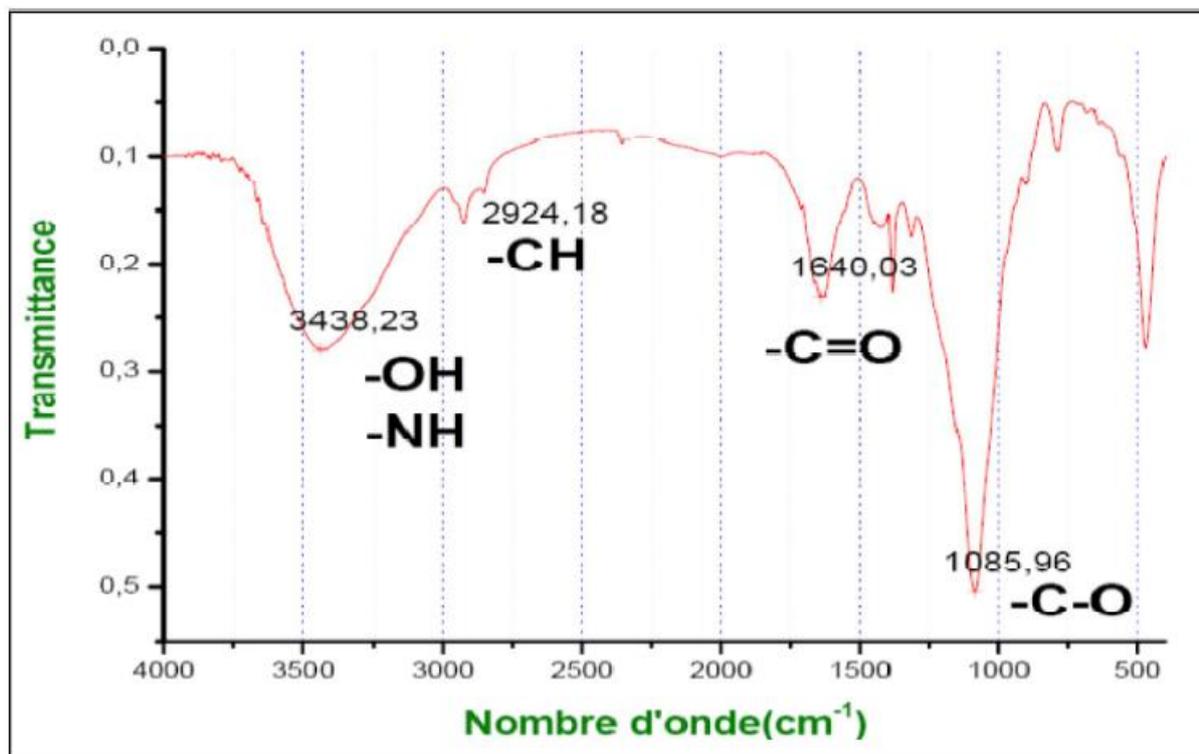


Figure V.5 : Spectre infrarouge de la biomasse « *Pleurotus Mutilus* » [36]

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infra rouge, fréquences de vibrations et les groupements fonctionnels sont présentés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Principaux groupements présents à la surface de la biomasse [36]

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

Les différents groupements présents à la surface de la biomasse sont -COOH et -NH₂

V.5.4. Analyse structurale par spectrométrie de fluorescence X :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse de la matière minérale. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique. L'analyse a été réalisée au niveau du centre de recherche nucléaire de Draria (Alger).[36]

Ces résultats montrent que la biomasse contient 44 % en poids de matières organiques et 56 % de matières minérales. La figure suivante présente la composition de la biomasse « *Pleurotus Mutilus* » en pourcentage (%).

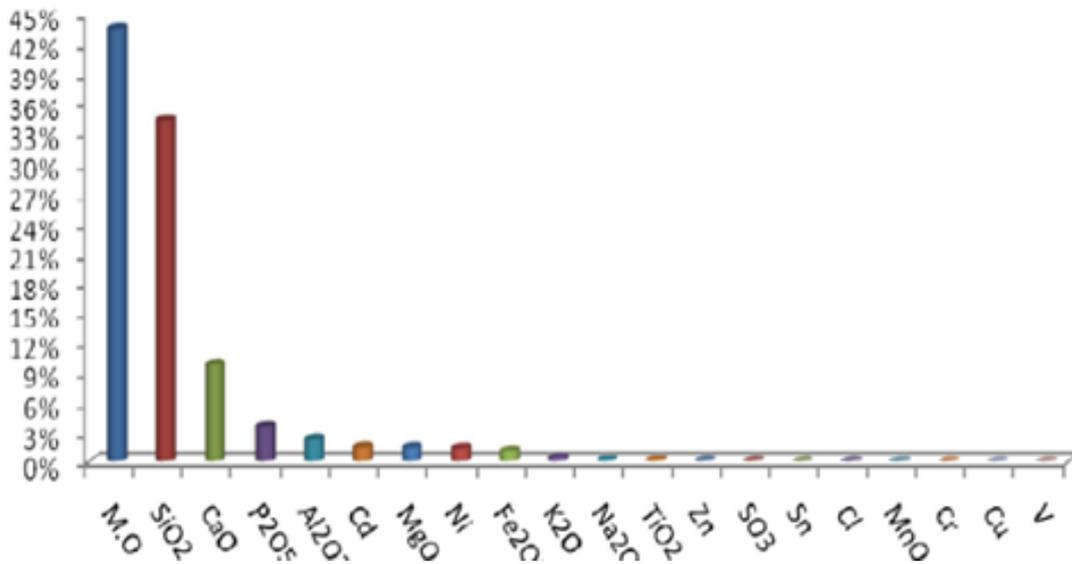


Figure V.6 : Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X

Chapitre VI

Propriétés des métaux utilisés

VI.1. Le Chrome [53] :

VI.1.1. Propriétés physiques et chimiques [53] :

Le tableau VI.1 résume les propriétés physiques et chimiques du Chrome

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Electronégativité de Pauling	1,6
Température d'ébullition	2672 °C
Température de Fusion	1875 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

Tableau VI.1 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome

VI.1.2. Impact sur la santé [53] :

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux: le chrome (IV), le chrome hexavalent.

Pour la plupart des gens, manger de la nourriture contenant du chrome(III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome de la nourriture.

Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter.

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées.

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome.

On sait que le chrome (VI) présente divers problèmes de santé. Quand il est utilisé composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées
- Estomac dérangé et ulcères
- problèmes respiratoires
- Système immunitaire affaiblis
- Dommage au foie et aux reins
- Altération du matériel génétique
- Cancer des poumons
- Mort

VI.1.3. Impact sur l'environnement [53] :

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome est présent dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol.

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est

trop faible. Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers.

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III). C'est peut-être le type essentiel de chrome mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire.

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet.

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.

VI.2. Le Manganèse :

VI.2.1. Propriétés physiques et chimiques [53] :

Le tableau VI.2 résume les propriétés physiques et chimiques du Manganèse :

Numéro atomique	25
Masse atomique	54,938 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,43 g.cm ⁻³ à 20°C
Electronégativité de Pauling	1.5
Température d'ébullition	1962 °C
Température de Fusion	1247 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,126 nm
Rayon ionique	0,08 nm (+2) ; 0,046 nm (+7)
Isotopes	1
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
Energie de première ionisation	1489 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 1.05 V (Cr ³⁺ / Cr)

Tableau VI.2 : Propriétés physiques et chimiques du Manganèse

VI.2.2. Impact sur la santé [53] :

Le manganèse est un composé très commun que l'on peut trouver partout sur terre. Le manganèse est nécessaire à l'homme pour survivre mais il est aussi toxique lorsque des concentrations trop élevées sont présentes dans le corps humain. Quand on ne prend pas la dose quotidienne recommandée, l'état de santé se détériore. Mais lorsque la consommation est trop élevée des problèmes de santé apparaissent aussi.

La consommation de manganèse chez l'homme se fait essentiellement par la nourriture, telle que les épinards, le thé et les herbes. Les aliments contenant les concentrations les plus élevées sont les grains de riz, les graines de soja, les œufs, les noix, l'huile d'olive, les haricots verts et les huîtres. Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines.

Le manganèse agit essentiellement au niveau du système respiratoire et du cerveau. Les symptômes d'un empoisonnement au manganèse sont des hallucinations, un manque de mémoire, et des problèmes aux nerfs. Le manganèse peut aussi provoquer la maladie de Parkinson, des embolies pulmonaires et des bronchites. Lorsque les hommes sont exposés au manganèse pendant une trop longue période, ils peuvent devenir impuissants.

Un syndrome provoqué par le manganèse a des symptômes tels que la schizophrénie, l'ennui, la faiblesse musculaire, des maux de tête et l'insomnie. Le manganèse étant essentiel pour notre santé, une carence en manganèse a aussi des conséquences:

- Corpulence
- Intolérance au glucose
- Coagulation du sang
- Problèmes de peau
- Augmentation du niveau de cholestérol
- Problèmes au niveau du squelette
- Changement de la couleur des cheveux
- Symptômes neurologiques

II.2.3. Impact sur l'environnement [53] :

Le manganèse est présent naturellement dans l'environnement, sous forme solide dans le sol et sous forme de petites particules dans l'eau. Les particules de manganèse dans l'air sont présentes dans les particules de poussières. Elles se déposent sur terre en général en quelques jours.

L'homme augmente les concentrations en manganèse dans l'air par l'activité industrielle et en brûlant les fluides fossiles. Le manganèse provenant de sources humaines peut aussi

Chapitre VI : Propriétés des métaux utilisés

pénétrer dans les eaux de surface, les eaux souterraines, et les eaux d'égout. Lors de l'utilisation de pesticides au manganèse, le manganèse pénètre dans le sol.

Pour les animaux, le manganèse est un composant essentiel pour plus de trente-six enzymes qui sont utilisés pour le métabolisme de l'hydrate de carbone, des protéines. Chez les animaux qui mangent trop peu de manganèse des problèmes de croissances, de formation des os et de diminution de la pression artérielle peuvent se produire.

Pour certains animaux, la dose létale est assez faible, ce qui signifie qu'ils ont peu de chance de survivre même à de faibles doses de manganèse lorsque celles-ci dépassent la dose indispensable. Les composés de manganèse peuvent provoquer des perturbations du foie, des poumons, du système vasculaire, une diminution de la pression artérielle, des échecs dans le développement des fœtus et des dommages au cerveau.

Quand l'absorption de manganèse se fait par la peau, elle peut causer des tremblements, et des problèmes de coordination. Enfin, des tests en laboratoires sur les animaux ont montré qu'un empoisonnement sévère au manganèse peut même provoquer le développement de tumeurs.

Dans les plantes, les ions manganèses sont transportés jusqu'aux feuilles après avoir été prélevés dans le sol. Quand trop peu de manganèse peut être absorbé dans le sol, cela entraîne des perturbations dans les mécanismes de la plante, par exemple une perturbation de l'obtention d'oxygène et d'hydrogène à partir de l'eau, mécanisme dans lequel le manganèse joue un rôle important.

Les plantes peuvent souffrir de la toxicité du manganèse aussi bien que de manque de manganèse. Quand le pH du sol est faible, le manque de magnésium est plus commun.

Des concentrations hautement toxiques en manganèse dans le sol peuvent provoquer un grossissement des parois cellulaires, un étiolement des feuilles, et des points marron sur les feuilles. Ces symptômes peuvent aussi être dus à un manque de manganèse. Il y a une concentration optimale pour la croissance des plantes entre les concentrations toxiques et les concentrations très faible

Chapitre VII :
Modélisation de
l'adsorption

VII.1. Introduction

Avant d'entamer la partie modélisation des isothermes d'adsorption, il est nécessaire de rappeler que les résultats expérimentaux exploités dans cette partie, ont été obtenus par les chercheurs F.Chalghoum et F.Tahir [48]. Ils ont déterminé les conditions opératoires optimales de l'adsorption des ions chrome et manganèse sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Les concentrations initiales des solutions des métaux lourds sont de l'ordre de 0.1g.L⁻¹. L'équilibre est atteint au bout de 120 minutes pour les 4 ions étudiés [50]. La vitesse d'agitation qui donne un rendement maximum est de 300 tr/min. Concernant la granulométrie il a été remarqué qu'une taille de grains comprises entre 125 et 250 µm est la mieux adaptée pour avoir le meilleur taux d'élimination [48].

Pour la température il a été constaté qu'une augmentation de la température entraîne souvent une diminution de la capacité de fixation des biosorbants utilisés *Aspergillus* et *Saccharomyces* (A. Ozer [54]). Cette diminution est attribuée aux phénomènes de désorption, favorisés par le caractère exothermique de la biosorption. G.Bayramoglu [56]. Par contre, il a été montré que la température favorise la biosorption des ions bichromates par la « *Lentinus Sajor* ». La biosorption des ions métalliques étudiés par la « *Pleurotus mutilus* » est maximale à 30°C [48]

VII.2. Données d'équilibre expérimentales et modélisation relative à l'adsorption du manganèse [48] :

Les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption du manganèse dans les conditions opératoires précédemment citées, sont représentés dans les tableaux VII.1 et VII.2 :

Pour le Mn⁷⁺ :

Tableau VII.1 : Données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn⁷⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Ce(mg/L)	47	100	144	198	220	245	298	355	422	497
qe(mg/g)	4,30	7,50	9,98	12,11	13,32	14,40	15,20	17,32	19,03	22,10

Chapitre VII : Modélisation de l'adsorption

Pour le Mn^{2+} :

Tableau VII.2 : Données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Ce(mg/L)	2,15	2,89	9,25	12,54	18,91	21,91	26,68	32
qe(mg/g)	1	2,36	9,68	11,36	12,43	12,55	14,44	15,96
40,02	48,11	96,33	146,06	245,97	288,7	338,86	439,55	540,15
16,61	17,64	18,54	18,91	18,51	20,41	20,38	20,15	19,95

La modélisation des données d'équilibres expérimentales, consiste à étudier l'applicabilité des différents modèles théoriques cités dans la littérature aux données d'équilibre expérimentales.

VII.2.1. Application de l'isotherme de Freundlich :

L'application du modèle de Freundlich aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} et Mn^{2+} sont données dans les figures VII.1 et VII.2:

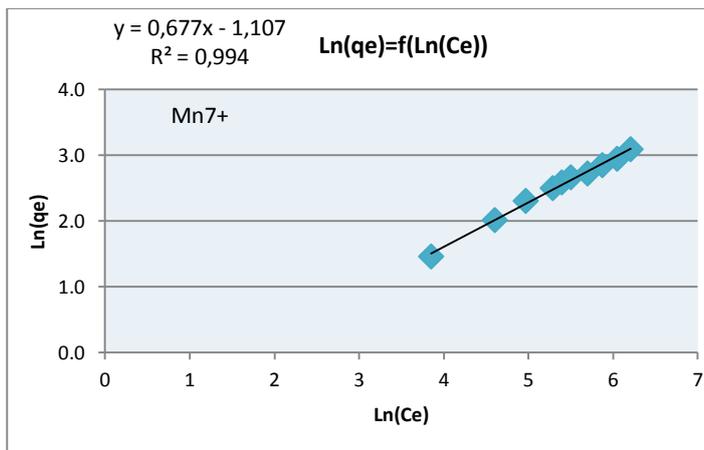


Figure VII.1 : Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

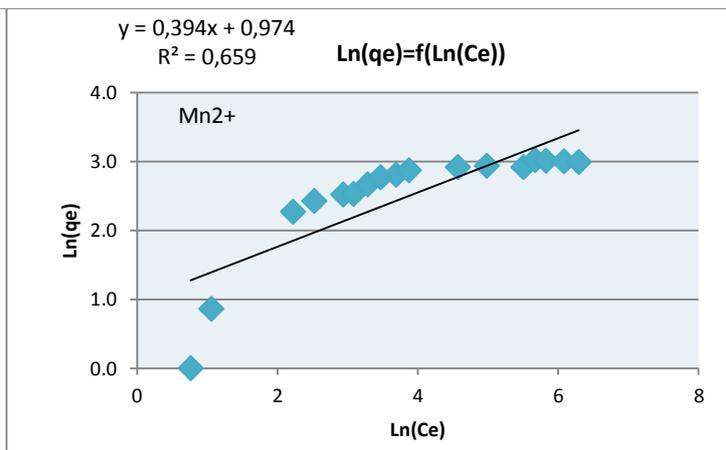


Figure VII.2 : Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Chapitre VII : Modélisation de l'adsorption

Résultats de l'isotherme de Freundlich :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.3:

Tableau VII.3 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich relatives à l'adsorption

Des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme Ions/Paramètre	Freundlich		
	n	$K_T(L/g)$	R^2
Mn^{2+}	2.54	2.65	0.659
Mn^{7+}	1.48	3.03	0.994

Interprétation des résultats :

Nous constatons du tableau VII.3 que les valeurs de « n » sont comprises entre 1 et 10, et donc ceci nous permet de dire que le processus d'adsorption est favorable.

VII.2.2. Application de l'isotherme de Langmuir :

L'application du modèle de Langmuir aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} et Mn^{2+} sont données dans les figures VII.3 et VII.4:

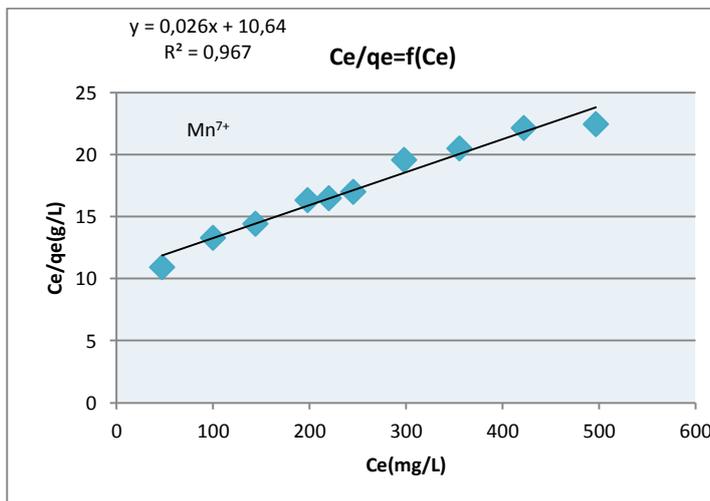


Figure VII.3 : Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

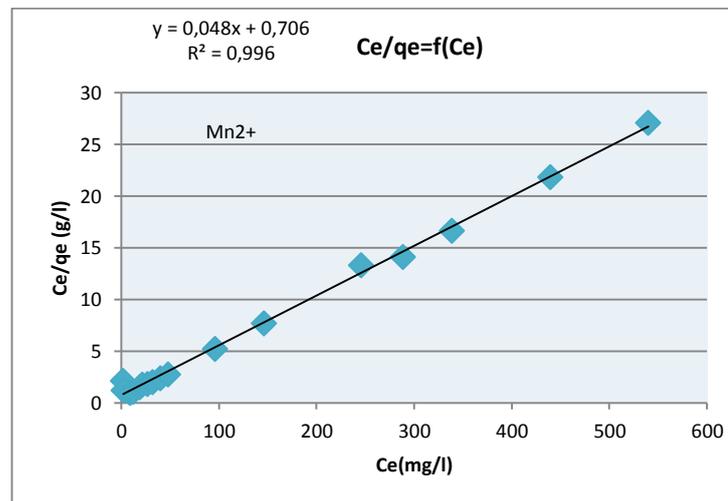


Figure VII.4 : Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Chapitre VII : Modélisation de l'adsorption

Résultats de l'isotherme de Langmuir :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.4

Tableau VII.4 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir relatives à l'adsorption

Des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme Ions\Parametre	Langmuir			
	$q_{max}(mg/L)$	$b(L/mg)$	R^2	R_L
Mn^{2+}	20.83	0.07	0.996	0.49
Mn^{7+}	38.46	0.002	0.967	0.50

Interprétation des résultats :

Nous remarquons que les valeurs de R_L obtenus sont comprises entre 0 et 1, nous pouvons alors dire que l'adsorption des ions Mn^{7+} et Mn^{2+} par la biomasse « *Pleurotus mutilus* » est favorable, et elle répond au modèle de Langmuir.

VII.2.3. Application de l'isotherme de Temkin:

L'application du modèle de Temkin aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} et Mn^{2+} sont données dans les figures VII.5 et VII.6:

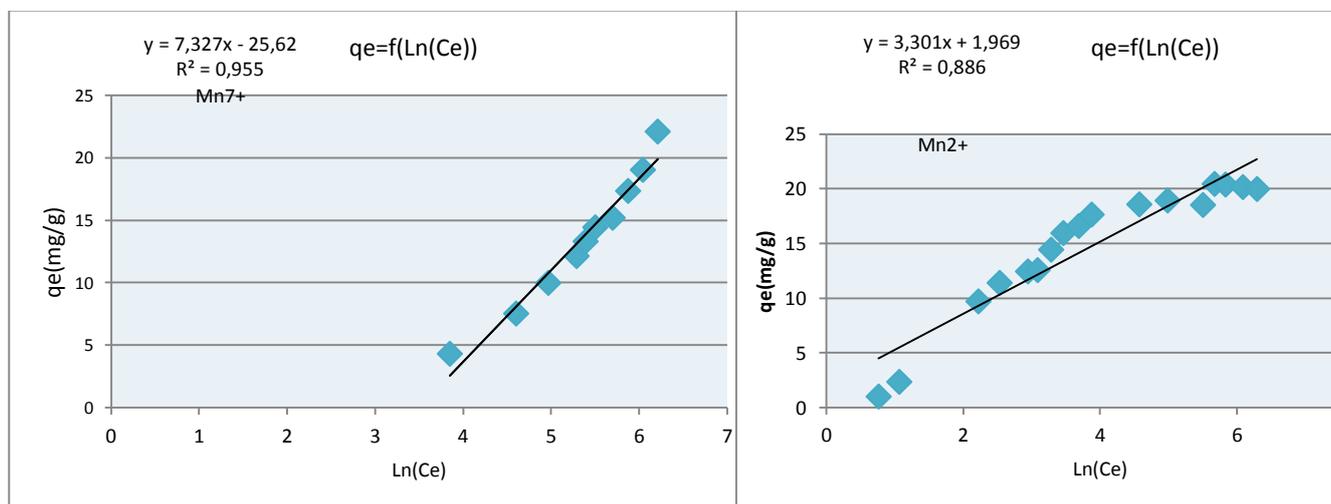


Figure VII.5: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.6: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Résultats de l'isotherme de Temkin :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.5.

Tableau VII.5 : Paramètres de l'isotherme de Temkin relatives à l'adsorption

Des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme	Temkin			
Ions Paramètre	b_T	$A_T(L/g)$	$B(J/mol)$	R^2
Mn^{2+}	738.49	1.82	3.41	0.886
Mn^{7+}	344.06	0.03	7.32	0.955

Interprétation des résultats :

Du tableau VII.5 nous constatons la chaleur d'adsorption « B » est inférieure à 8 $KJ.mol^{-1}$, ce qui permet de conclure que l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » est de type physique (physiosorption).

VII.2.4. Application de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich :

L'application du modèle de Dubinin-Radushkevich aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} et Mn^{2+} sont données dans les figures VII.7 et VII.8:

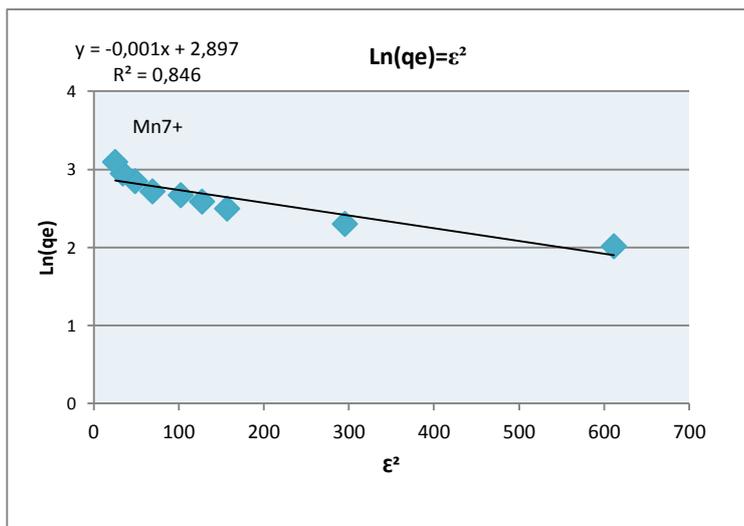


Figure VII.7: Application du modèle de Dubinin-Radushkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

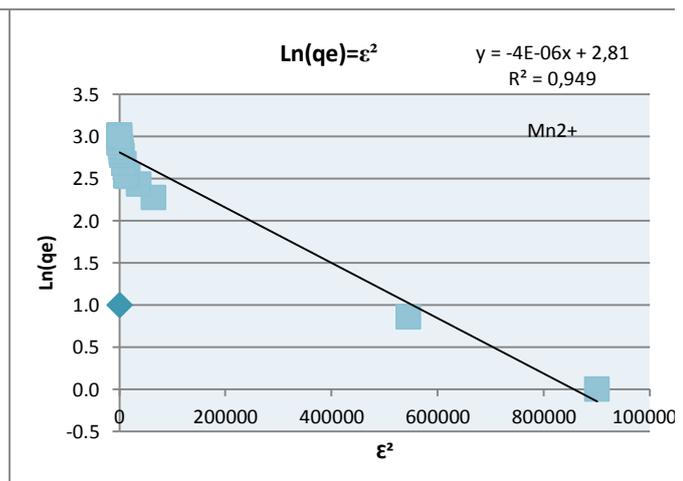


Figure VII.8: Application du modèle de Dubinin-Radushkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Chapitre VII : Modélisation de l'adsorption

Résultats de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.6.

Tableau VII.6 : Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich relatives à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme	Dubinin Radushkevich					
	Ions\Parametre	β	E(mol ² /KJ ²)	q _s (mg/g)	E(KJ/mol)	R ²
Mn²⁺		4*10 ⁻⁶	0.354	16.60	1.68	0.949
Mn⁷⁺		0.001	22.36	18.12	0.21	0.846

Interprétation des résultats :

Du tableau VII.6 nous remarquons que dans les deux cas (Mn^{2+} , Mn^{7+}) « E » est inférieur à 8 kJ/mole, ce qui confirme les résultats trouvés à l'aide de l'isotherme de Temkin, et donc nous pouvons conclure que le processus d'adsorption des ions de manganèse sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » est processus d'adsorption physique.

VII.3. Données d'équilibre expérimentales et modélisation relative à l'adsorption du Chrome [48] :

Les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption du Chrome dans les conditions opératoires précédemment citées sont représentés dans les tableaux VII.7 et VII.8 :

Pour le Cr³⁺ :

Tableau VII.7 : Données d'équilibre relatifs à l'adsorption des ions Cr³⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Ce(mg/L)	0	50	90	150	210	255	300	350	450	550	650
qe(mg/g)	0	4	6	8,1	10,11	11,7	13	14,5	17,02	18,5	20,1

Pour le Cr⁶⁺ :

Tableau VII.8 : Données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Ce(mg/L)	50	100	150	200	250	300	350	400	500
qe(mg/g)	5,00	7,88	11,50	13,00	14,00	14,50	15,20	16,00	17,00

VII.3.1. Application de l'isotherme de Freundlich :

L'application du modèle de Freundlich aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Cr³⁺ et Cr⁶⁺ sont données dans les figures VII.9 et VII.10:

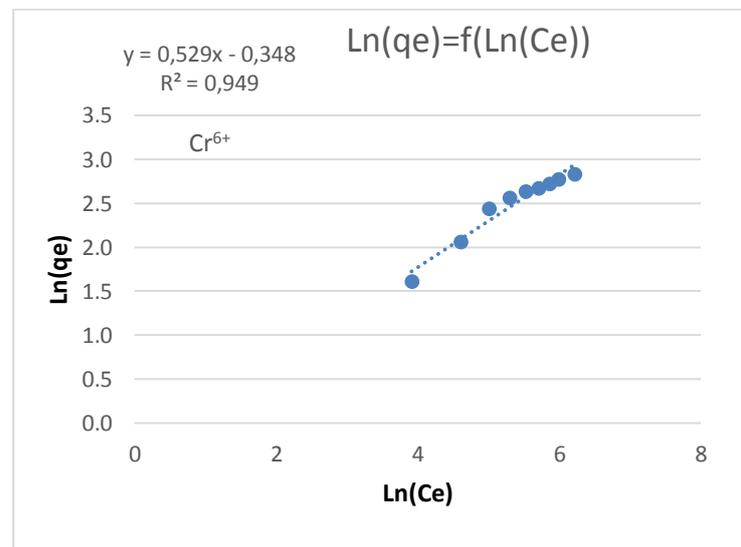
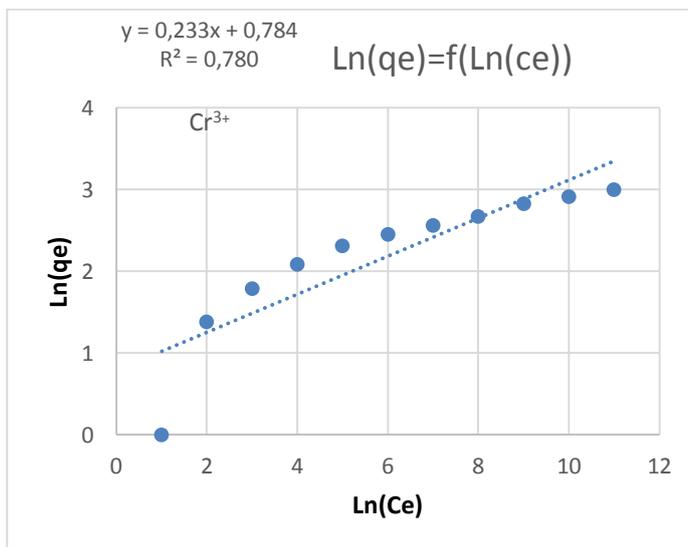


Figure VII.9: Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr³⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Figure VII.10: Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Mn⁷⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Résultats de l'isotherme de Freundlich :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.9 :

Tableau VII.9 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme Ions/Paramètre	Freundlich		
	n	$K_T(\text{L/g})$	R^2
Cr^{3+}	2,58	0.96	0.780
Cr^{6+}	1,67	1.67	0.949

Interprétation des résultats :

Nous constatons du tableau VII.9 que les valeurs de « n » sont comprises entre 1 et 10, et donc ceci nous permet de dire que le processus d'adsorption est favorable.

VII.3.2. Application de l'isotherme de Langmuir :

L'application du modèle de Langmuir aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sont données dans les figures VII.11 et VII.12:

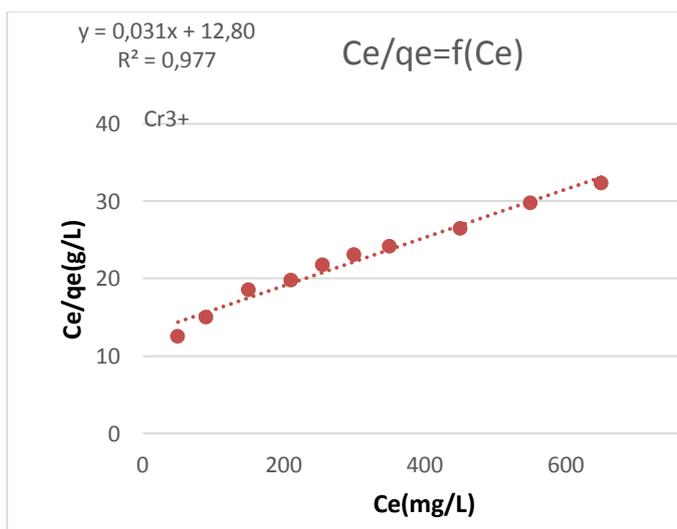


Figure VII.11: Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

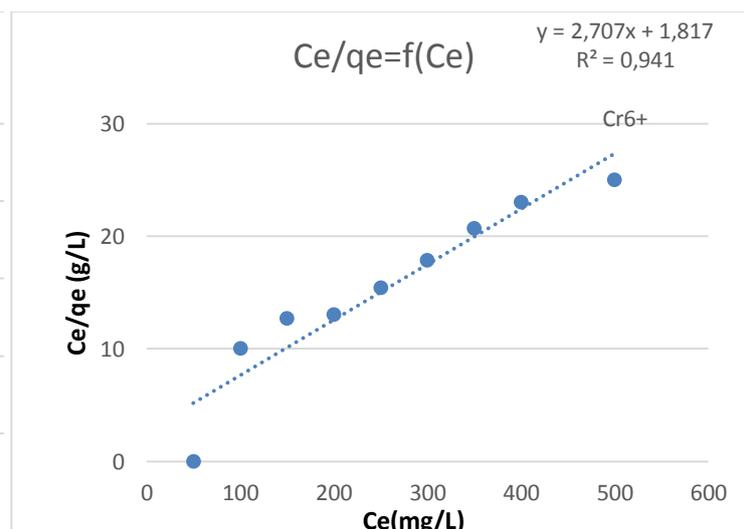


Figure VII.12: Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Chapitre VII : Modélisation de l'adsorption

Résultats de l'isotherme de Langmuir :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.10.

Tableau VII.10: Paramètres de l'isotherme de Langmuir relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme	Langmuir			
Ions\Parametre	$q_{\max}(\text{mg/L})$	$b(\text{L/mg})$	R_L	R^2
Cr^{3+}	30,4	0,026	0.5	0.977
Cr^{6+}	46 ,5	0.031	0.5	0.941

Interprétation des résultats :

Du tableau VII.10 nous remarquons que les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, et donc l'adsorption du Chrome par la biomasse « *Pleurotus mutilus* » est favorable, et elle répond au modèle de Langmuir

VII.3.3. Application de l'isotherme de Temkin :

L'application du modèle de Freundlich aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Cr^{6+} et Cr^{3+} sont données dans les figures VII.13 et VII.14:

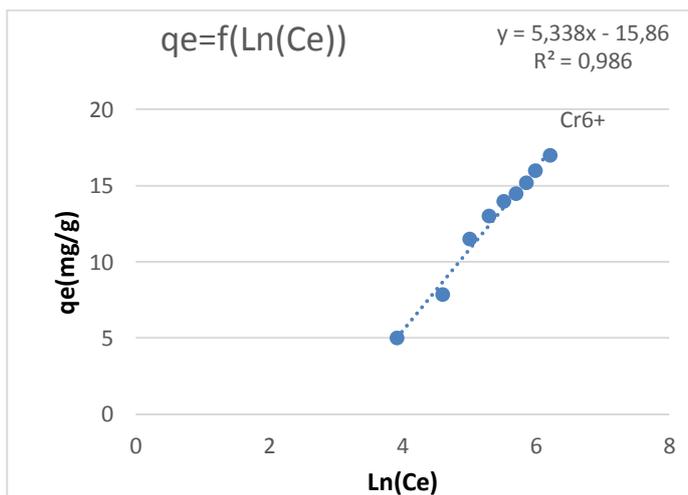


Figure VII.13: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

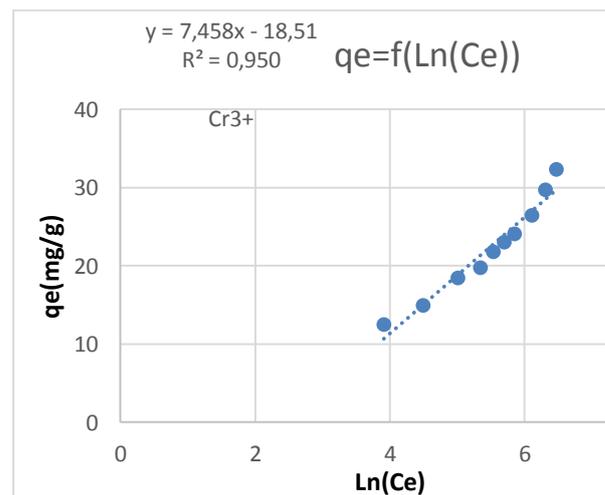


Figure VII.14: Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Chapitre VII : Modélisation de l'adsorption

Résultats de l'isotherme de Temkin :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.11

Tableau VII.11: Paramètres de l'isotherme de Temkin relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme	Temkin			
Ions\Parametre	b_T	$A_T(\text{L/mg})$	$B(\text{J/mol})$	R^2
Cr^{3+}	265	1.04	9.51	0.950
Cr^{6+}	198.6	0.18	12.73	0.986

Interprétation des résultats :

Du tableau VII.11 nous remarquons que la chaleur d'adsorption « B » est inférieure à 8KJ.mol^{-1} est donc l'adsorption du Chrome est physique elle aussi.

VII.3.4. Application de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich:

L'application du modèle de Freundlich aux résultats expérimentaux d'équilibres relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sont données dans les figures VII.15 et VII.16:

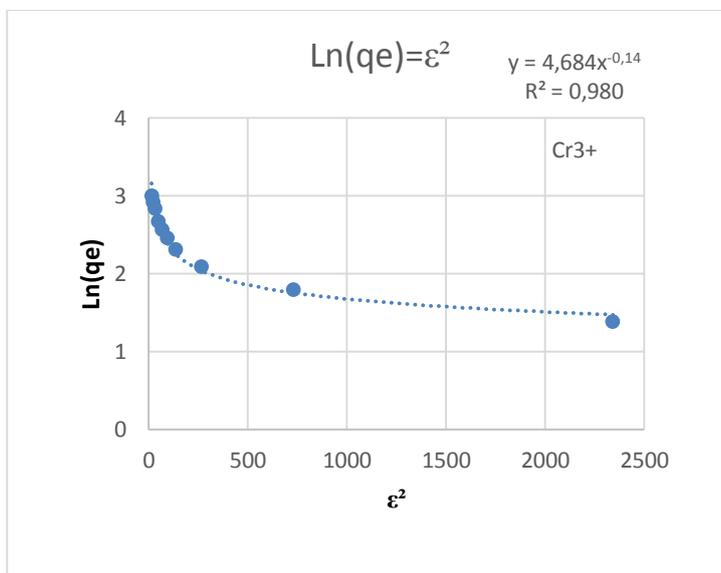


Figure VII.15: Application du modèle de Dubinin-Radushkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

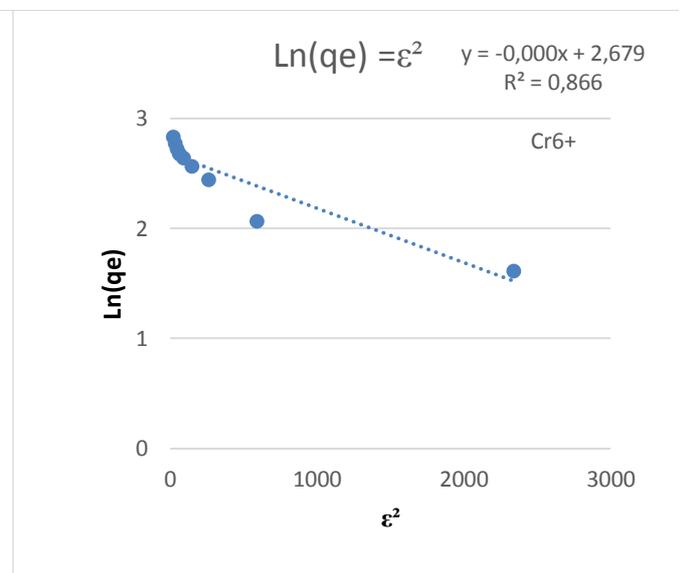


Figure VII.16: Application du modèle de Dubinin-Radushkevich aux données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Résultats de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich :

Les résultats ont été récapitulés dans le tableau VII.12.

Tableau VII.12: Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich relatives à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Isotherme	Dubinin Radushkevich					
	Ions\Parametre	β	E(mol ² /KJ ²)	q _s (mg/g)	E(KJ/mol)	R ²
Cr^{3+}		0.0001	70.1	17.11	0.12	0.980
Cr^{6+}		0.00021	80	20.1	0.11	0.866

Interprétation des résultats :

Du tableau VII.12 nous remarquons dans les deux cas (Cr^{3+} , Cr^{6+}) « E » est inférieure à 8 kJ/mole, ce qui confirme les résultats trouvés à l'aide de l'isotherme de Temkin, et donc nous pouvons conclure que le processus d'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » est un processus d'adsorption physique.

Chapitre VIII : Etude
du transfert de matière

VIII.1. Modèle de transfert de matière externe [57] :

Le modèle repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- La concentration de soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$.
- La concentration de la solution tend vers la concentration initiale C_0 .
- La diffusion intra particulaire est négligeable.

Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta S(C - C_s) \quad (\text{Eq.VIII.1})$$

Avec :

C : La concentration du soluté dans le liquide (g.m^{-3})

C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g. m^{-3})

β : Le coefficient de transfert de masse externe (m.s^{-1}).

S : La surface des particules par unité de volume de la solution (m^{-1}). Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{6Cb}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (\text{Eq.VIII.2})$$

d_p : Le diamètre de la particule (m),

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

Lorsque : $t \rightarrow 0 \leftrightarrow C_s \rightarrow 0$ et $C = C_0$, l'équation (Eq.VIII.1) devient :

$$\left[\frac{dC}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta S C_0$$

Pour déterminer le terme $\beta.S$ on trace la pente à $t=0$ de la courbe $\frac{C}{C_0} = f(t)$

VIII.1.1. Calcul des coefficients de transfert de matière externe relatifs à l'adsorption du Mn^{2+} et du Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »:

Les figures VIII.1 et VIII.2 représentent le tracé de $\frac{C}{C_0} = f(t)$ pour le Mn^{2+} et le Mn^{7+} respectivement :

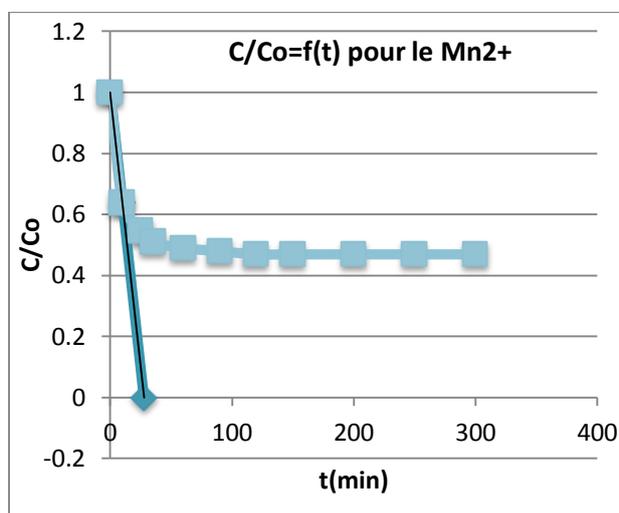


Figure VIII.1 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

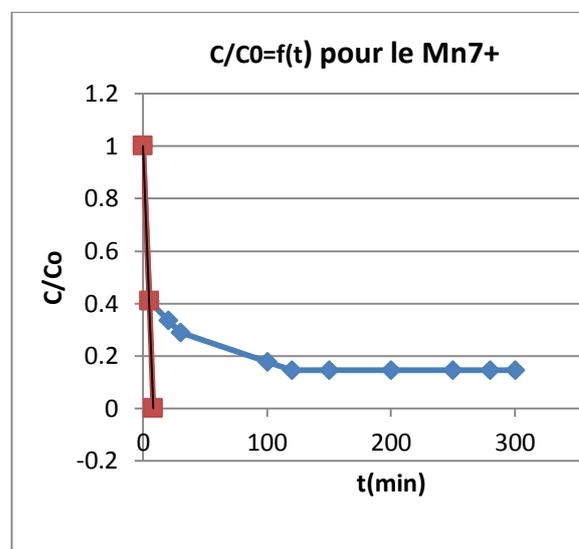


Figure VIII.2 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Les coefficients de transfert de matière externe relatifs aux ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sont rassemblés dans le tableau VIII.1 ci-dessous :

Tableau VIII.1 : Valeurs des coefficients de transfert de matière externe relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Ions	$\beta(m.s^{-1})$
Mn^{2+}	$1.1 \cdot 10^{-6}$
Mn^{7+}	$3.55 \cdot 10^{-6}$

VIII.1.2. Calcul des coefficients de transfert de matière externe relatifs à l'adsorption du Cr³⁺ et du Cr⁶⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »:

Les figures VIII.3 et VIII.4 représentent le tracé de $\frac{C}{C_0} = f(t)$ pour le Cr³⁺ et le Cr⁶⁺ respectivement :

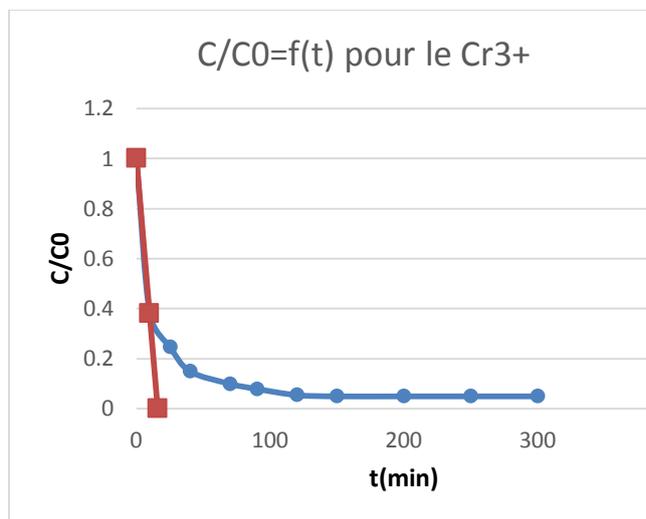


Figure VIII.3 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Cr³⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

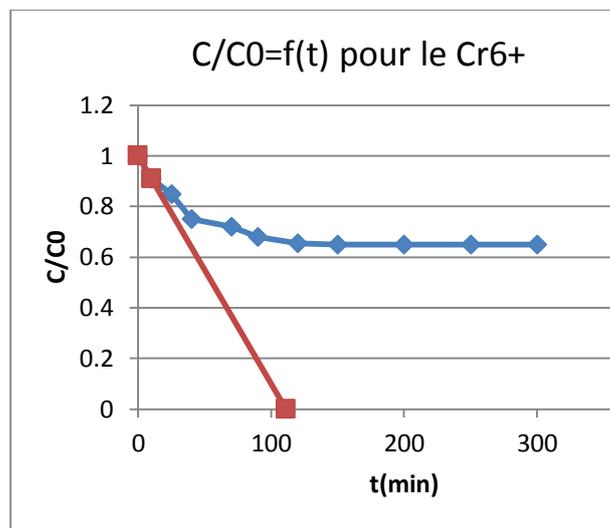


Figure VIII.4 : Etude cinétique de l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

Les coefficients de transfert de matière externe relatifs aux ions Cr³⁺ et Cr⁶⁺ sont rassemblés dans le tableau VIII.2 ci-dessous :

Tableau VIII.2 : Valeurs des coefficients de transfert de matière externe relatifs à l'adsorption des ions Cr³⁺ et Cr⁶⁺ sur la biomasse « *pleurotus mutilus* »

Ions	β (m.s ⁻¹)
Cr ³⁺	1.86*10 ⁻⁶
Cr ⁶⁺	2.7*10 ⁻⁷

VIII.2. Modèle de transfert de matière intra particulaire [58] :

WEBER et MORRIS [56] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire pour un temps court en considérant les hypothèses suivantes :

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

Pour calculer le coefficient de diffusion intra particulaire « D_w » à partir du modèle de WEBER et MORRIS, il faut d'abord déterminer graphiquement le coefficient de diffusion global dans la particule solide, en traçant la courbe de l'équation suivante :

$$q = K_w \sqrt{t} \quad (\text{Eq.VIII.3})$$

q : La quantité en (mg) du métal adsorbé par (g) de biosorbant (mg/g),
 K_w : Coefficient de diffusion global dans la particule solide ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$).
 t : temps (min)

$$K_w = \frac{12q_e}{d_p} \sqrt{\frac{D_w}{\pi}} \quad (\text{Eq.VIII.4})$$

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

En traçant la courbe $q=f(\sqrt{t})$ nous déduisons la pente de la tangente de la courbe à l'origine, elle correspond à « K_w ». Ensuite, à partir de l'équation (Eq.VIII.4) nous déduisons « D_w » le coefficient de diffusion intra-particulaire.

VIII.2.1. Calcul des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Mn^{2+} et du Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »:

Les figures VIII.5 et VIII.6 représentent le tracé de $q = f(\sqrt{t})$ pour le Mn^{2+} et le Mn^{7+} respectivement :

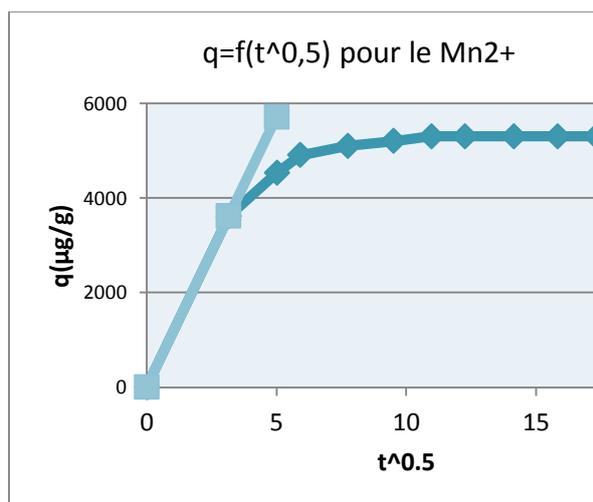


Figure VIII.5

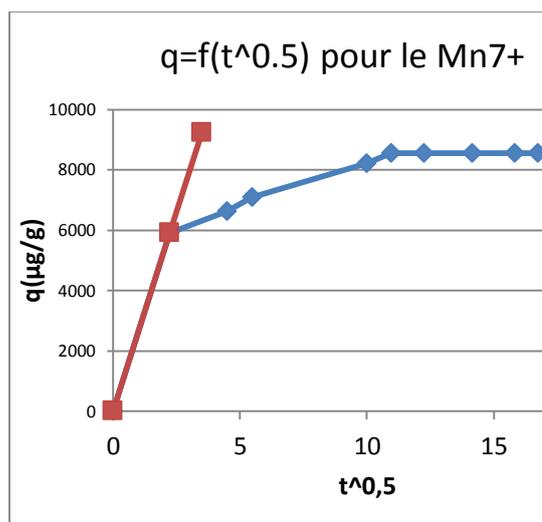


Figure VIII.6

Les coefficients de transfert de matière externe relatifs aux ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sont rassemblés dans le tableau VIII.3 ci-dessous :

Tableau VIII.3 : Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculées à l'aide du modèle de WEBER et MORRIS

Ions	$D_w(m^2.s^{-1})$
Mn^{2+}	$3.55 \cdot 10^{-11}$
Mn^{7+}	$7.11 \cdot 10^{-11}$

VIII.2.2. Calcul des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Cr^{3+} et du Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »:

Les figures VIII.7 et VIII.8 représentent le tracé de $q = f(\sqrt{t})$ pour le Cr^{3+} et le Cr^{6+} respectivement :

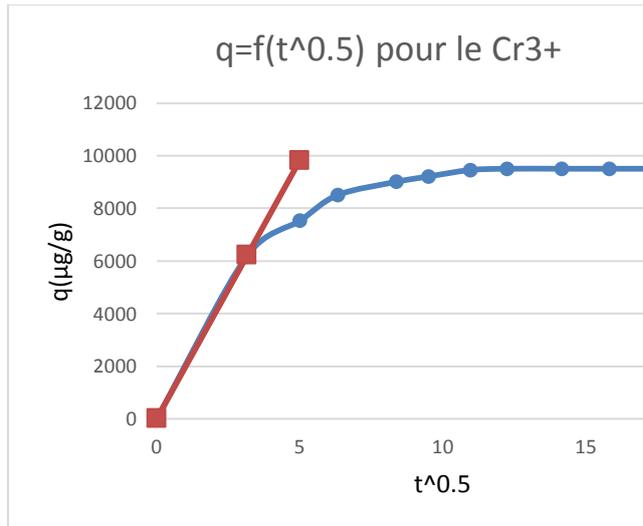


Figure VIII.7

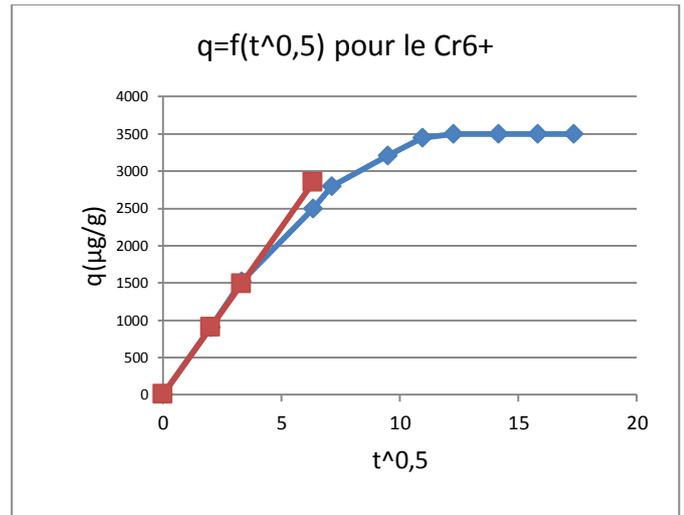


Figure VIII.8

Les coefficients de transfert de matière externe relatifs aux ions Cr³⁺ et Cr⁶⁺ sont rassemblés dans le tableau VIII.4 ci-dessous :

Tableau VIII.4: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Cr³⁺ et Cr⁶⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculées à l'aide du modèle de WEBER et MORRIS

Ions	$D_w(m^2.s^{-1})$
Cr ³⁺	$3.27 \cdot 10^{-11}$
Cr ⁶⁺	$1.26 \cdot 10^{-11}$

VIII.3. Modèle de URANO et TACHIKAWA [59] :

URANO et TACHIKAWA [57] ont proposé un autre modèle pour le calcul du coefficient de diffusion intra particulaire pour un temps long. Dans ce modèle la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse globale de sorption. Ce modèle est donné par l'équation :

$$-\log_{10} \left(1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{(4\pi^2 D_i)t}{2.3 d_p^2} \quad (\text{Eq.VIII.5})$$

q: Quantité du métal adsorbé par gramme de biosorbant (mg.g⁻¹)

q_e: Quantité du métal adsorbé à l'équilibre (mg.g⁻¹)

t : temps (min)

d_p : Diamètre de la particule (µm)

D_i : Le coefficient de diffusion intra particulaire (m².s⁻¹).

Donc le coefficient de diffusion intra-particulaire peut être calculé en traçant $-\log_{10} \left(1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right)$ en fonction du temps. La valeur du coefficient de diffusion intra-particulaire D_i sera calculé à partir de la pente qui correspond à $\frac{4\pi^2 D_i}{2.3 d_p^2}$

VIII.3.1. Calcul des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Mn²⁺ et du Mn⁷⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »:

Les figures VIII.9 et VIII.10 représentent le tracé de $-\log_{10} \left(1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = f(t)$ pour le Mn²⁺ et le Mn⁷⁺ respectivement :

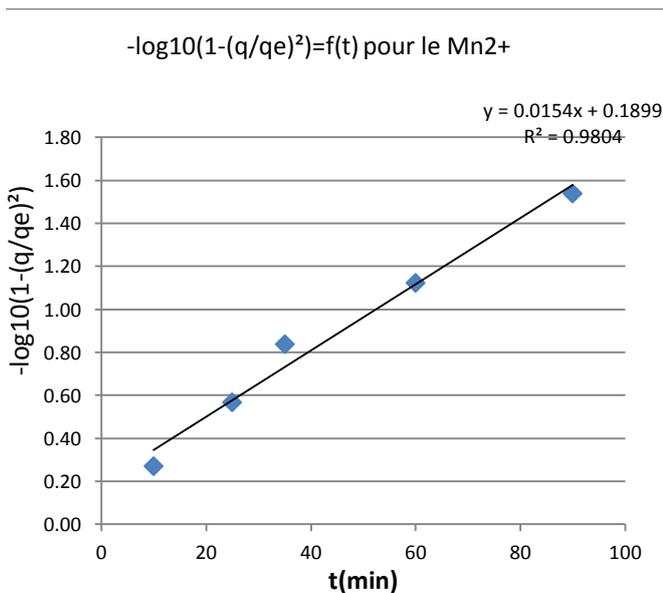


Figure VIII.9

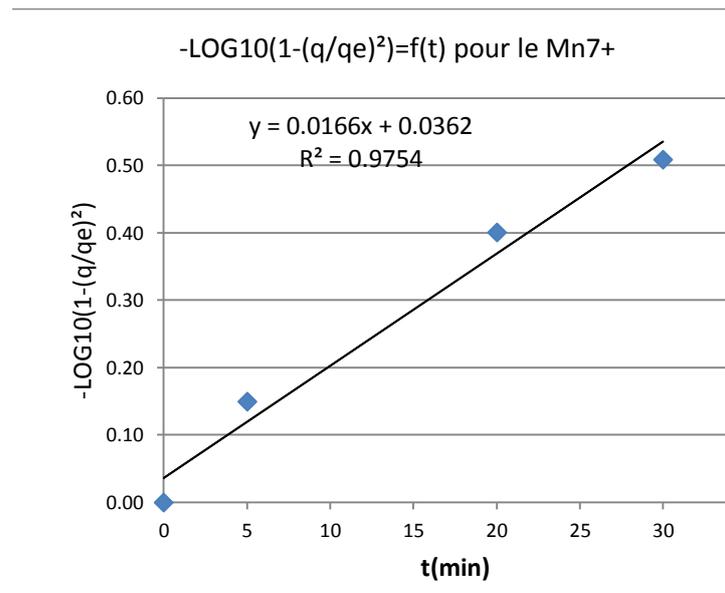


Figure VIII.10

Chapitre VIII : Etude du transfert de matière

Le coefficient de diffusion trouvé est donné par le tableau VIII.5 ci-dessous :

Tableau VIII.5: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} et Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculés à l'aide du modèle de URANO et TACHIKAWA

Ions	$D_i(m^2.s^{-1})$
Mn^{2+}	$3.07*10^{-11}$
Mn^{7+}	$3.27*10^{-11}$

VIII.3.2. Calcul des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption du Mn^{2+} et du Mn^{7+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* »:

Les figures VIII.11 et VIII.12 représentent le tracé de $-\log_{10}\left(1 - \left(\frac{q}{q_e}\right)^2\right) = f(t)$ pour le Cr^{3+} et le Cr^{6+} respectivement :

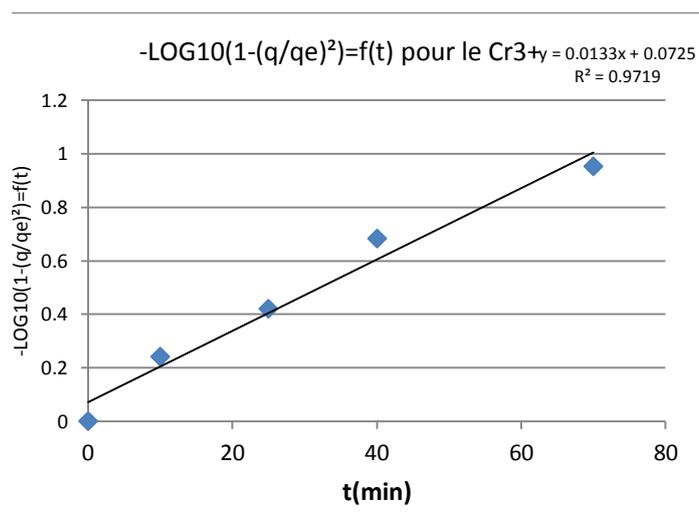


Figure VIII.11

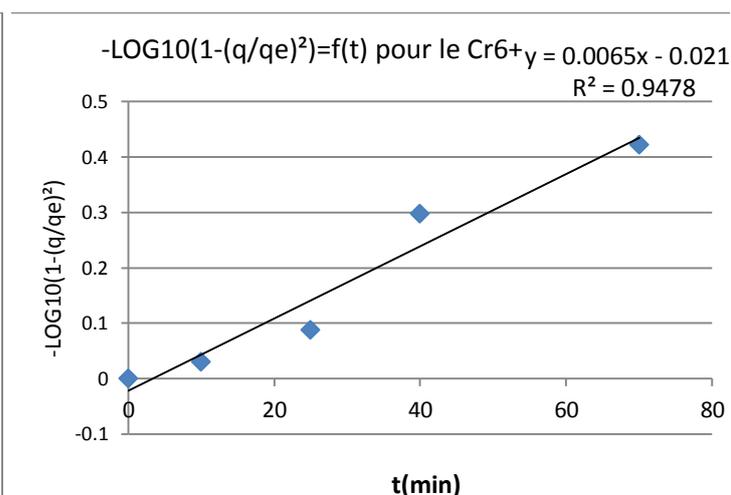


Figure VIII.12

Le coefficient de diffusion trouvé est donné par le tableau VIII.6 ci-dessous :

Tableau VIII.6: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculés à l'aide du modèle de URANO et TACHIKAWA

Ions	$D_i(m^2.s^{-1})$
Cr^{3+}	$2.66*10^{-11}$
Cr^{6+}	$1.23*10^{-11}$

VIII.4. Modèle de BOYD [60] :

Le modèle de BOYD ci-dessous permet d'estimer les valeurs de β_t en fonction de F :

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{Eq.VIII.6})$$

Avec :

$$F = \frac{q(t)}{q_e} \quad (\text{Eq.VIII.7})$$

« F » représente la fraction de soluté adsorbé à un temps quelconque t tandis que « B_t » est une fonction de F

L'expression de β_t en fonction du temps est la suivante :

$$\beta_t = \pi^2 \cdot \frac{D_u \cdot t}{R_p^2} + \text{Cte} \quad (\text{Eq.VIII.8})$$

Avec :

D_u : Coefficient de diffusion intra-particulaire

R_p : Rayon de la particule

En traçant « B_t » en fonction du temps, Si la droite obtenue passe par l'origine, nous concluons que la vitesse globale de transfert de matière est contrôlée par le processus de transfert de matière externe et intra-particulaire.

Si la droite obtenue, ne passe pas par l'origine, nous concluons que la vitesse globale de transfert de matière est contrôlée par le processus de transfert de matière externe uniquement.

Les figures VIII.13, VIII.14, VIII.15 et VIII.16 représentent le tracé de « β_t » en fonction du temps pour le Mn^{2+} , Mn^{7+} , Cr^{3+} et le Cr^{6+} respectivement :

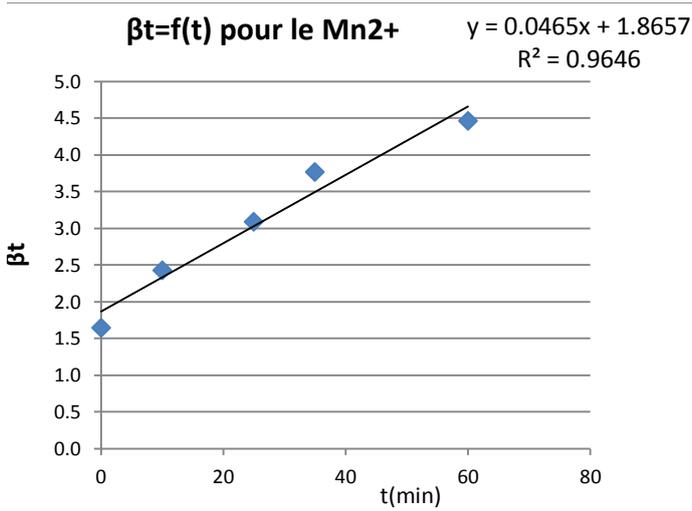


Figure VIII.13

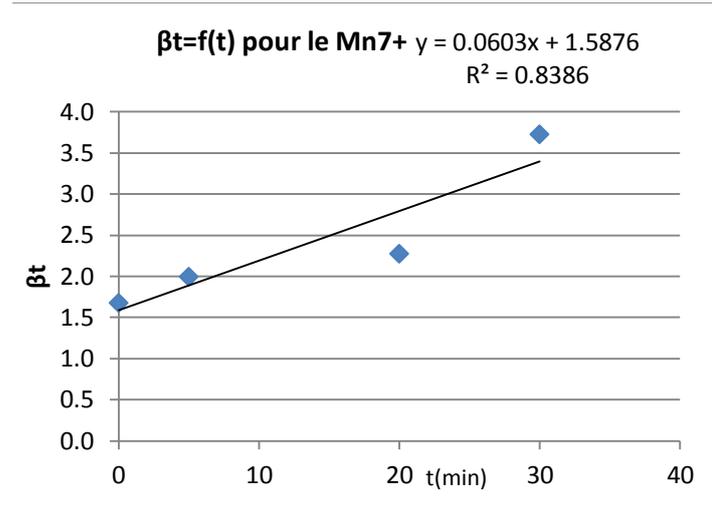


Figure VIII.14

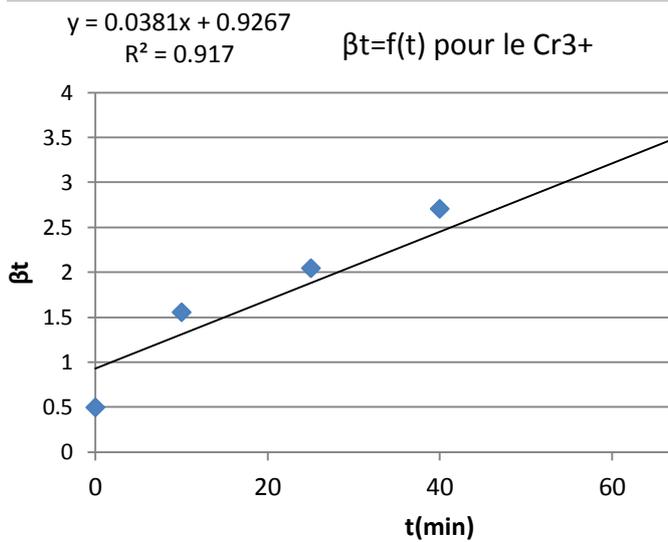


Figure VIII.15

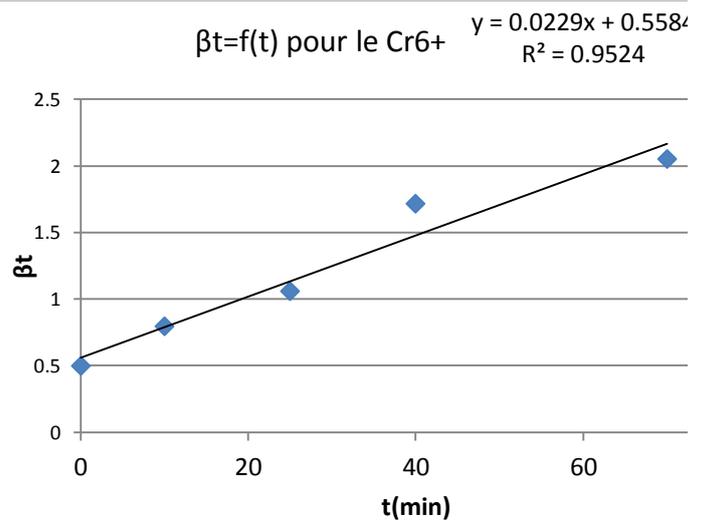


Figure VIII.16

Chapitre VIII : Etude du transfert de matière

Interprétation des graphes :

D'après les courbes obtenues, nous constatons qu'ils ne passent pas par l'origine, donc la vitesse globale de transfert de matière est contrôlée par le transfert de matière externe.

La pente de la droite nous permet d'estimer le coefficient de transfert de matière intra-particulaire D_u .

Les valeurs obtenues sont rassemblés dans le tableau VIII.7 ci-dessous

Tableau VIII.7: Valeurs des coefficients de transfert de matière intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Mn^{2+} , Mn^{7+} , Cr^{3+} et Cr^{6+} sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calculés à l'aide du modèle de BOYD

Ions	D_u ($m^2.s^{-1}$)
Mn^{2+}	$4.09 \cdot 10^{-11}$
Mn^{7+}	$5.34 \cdot 10^{-11}$
Cr^{3+}	$3.38 \cdot 10^{-11}$
Cr^{6+}	$1.96 \cdot 10^{-11}$

Conclusion

générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont permis de valoriser une biomasse morte du type « *Pleurotus mutilus* » (rejet de l'unité BIOTIC Médéa) et d'évaluer sa capacité à éliminer les ions de chrome et manganèse.

L'analyse physico-chimique et structurale de la biomasse « *Pleurotus mutilus* » biosorbants obtenus a révélé que la surface des particules est chargée négativement, les groupements (—COOH), (—OH), (C—O), (N—H) et (—NH₂) ont été identifiés par FTIR. La biosorption du Cr³⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺ et Mn⁷⁺ sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » a été étudiée. Il a été prouvé que cette biomasse possède des propriétés et des capacités considérables dans la réduction des teneurs en ions métalliques.

D'après ces résultats nous pouvons conclure que la biosorption sur la « *Pleurotus mutilus* » peut être appliquée dans l'élimination des polluants issus des rejets industriels.

L'application des différents modèles mathématiques liés aux phénomènes d'adsorption a montré que l'adsorption des ions chrome et manganèse sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » est une adsorption de type physique (physio-sorption).

Dans la partie transfert de matière, nous avons réussi à estimer le coefficient de transfert externe pour les quatre ions étudiés, ainsi que le coefficient de transfert intra-particulaire. Nous avons conclu que la vitesse globale de transfert de matière est contrôlée par le transfert de matière externe.

References

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **J. WANG, C. CHEN**, “*Biosorption of heavy metals by Saccharomyces Cerevisiale: A Review, Biotechnology Advances*”, vol.5, p.424-451 (2006)
- [2] **R.WEINER**, " *Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux* ", Eyrolles, France, (1975)
- [3] Les pollution chimique, site internet. www.pollution.fr. (2002)
- [4] **DEGREMONT**, " *Mémento technique de l'eau* ", Ed. Degremont, France, (1989)
- [5] CD ROM Encarta. (2002).
- [6]- **J. ARRAR**, " *Contribution à l'étude de la pollution de Oued Réghaia par les métaux lourds* ", thèse de magister ENP, Alger, (1992)
- [7] **F.RAMADE**, Ecotoxicologie, 2eme edition Masson, Paris new York (1979)
- [8] **G. KERCH, E. VERNUS**, « *Toxicité des métaux* », Techniques de l'Ingénieur, G2450.1-17, (2001)
- [9] **R. LEYGONIEL**, « *Les métaux lourds dans l'air, Sources d'émissions, Mesures, Effets* », Pollution atmosphériques, p.63-70, (1993).
- [10] **G.MIQUEL** 2001 Rapport d'information n°261 office parlementaire d'évaluation des choix scient.tech., p344 (www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html) (2001)
- [11] **D.R.MAREK NOWOSAD** : Publication scientifique: Maria Curie-Sklodowska University - Lublin / Poland (2000)
- [12] **J. C. BOEGELING**, " *Environnement*", Techniques de l'Ingénieur, G1210, (1999)
- [13] **L.J.ALBRIGHT, E.M. WILSON**, “*Sub-lethal of several metallic salt organic compounds combination upon the heterotrophic micro flora of a natural water*”, Water research ,vol.8,N02,p.101-105 (1974)
- [14] **J.W.CARTER, L.L. CAMERON**, “*Toxicity bioassay of heavy metal in water using tetra hymena pyriformis*”. Journal of water pollution control federation, vol. 32, N05 p.221-223 (1977)
- [15] **H.C.BRANCH**, “*Corrosion resistance material for u equipment, material resistance and performance*”, Vol.12, N03, p. 9-13 (1973)
- [16] **R. M. Sykes**, “*Biological Wastewater Treatment Processes*”, the Ohio State University, CRC Press LLC (2003)

Références bibliographiques

- [17] **J. O. N° 46**, " *Journal officiel de la république Algérienne démocratique et populaire* ", 14 juillet (1993)
- [18] **H.HAMMI**, «*La pollution des eaux par les métaux lourds* », Les IIIème Olympiades Tunisiennes de Chimie, (2010).
- [19] **J. P. BECHAC**, " *Traitement des eaux usées* ", Eyrolles, (1984)
- [20] **E. KOLLER**, " *Traitement des pollutions industrielles* ", Dunod, France, (2004)
- [21] **F. MEINCK, R. KOHLSCHUTTER**, " *Les eaux résiduaires industrielles* ", 2eme Edition Masson, France, (1982)
- [22] **L. GERMAIN**, " *Le traitement des eaux* ", Dunod, (1976)
- [23] **B. MOUCHET**, " *Traitement des eaux avant utilisation* ", Techniques de l'Ingénieur, G 1170, (1986)
- [24] **R. DEJARDIN**, " *Le traitement des eaux* ", Editions EPM, France, (1990)
- [25] **A. GAID**, " *Epuraton des eaux usées urbaine* ", Tome I, OPU, Alger, (1984)
- [26] **J. R. VAILLANT**, " *Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires* ", Eyrolles, France, (1974)
- [27] **T. V. DARDEL**, " *Echange d'ions* ", Techniques de l'Ingénieur, J2860-2862 (1989)
- [28] **M. GAMRASNI**, " *Les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées industrielles* ", Eyrolles, France, (1976)
- [29] **A. MAUREL**, " *Osmose inverse et ultrafiltration*", Techniques de l'Ingénieur, J2790 (1989)
- [30] **F. FAHIMA, B. ZEROUKI**, " *Elimination des ions métalliques des effluents de traitement de surface par le procédé mixte* ", PFE, EMP, Alger, (2005)
- [31] **F. EDELINE**, « *L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie* », 4 ème édition, Liège, Cebedoc Edition (1998)
- [32] **M. METIDJI, A.E.A. KHITER**, « *Etude de la rétention des ions Ni⁺² issus d'une solution aqueuse et d'un effluent industriel sur la biomasse Pleurotus mutilus en mode dynamique* », PFE à l'USTHB, Faculté GP/GM ,(2008).
- [33] **N.MOUSSAOUI, A.BENMOUNAH** «*Contribution à l'étude de la biosorption de produits organique phénolet 4-nitrophénol*», PFE, Faculté GP/GM USTHB, p 46 (2010)
- [34] **C.E.CHITOUR** «*Physico-chimie des surfaces*», volume II, Ed.OPU, (1992)

Références bibliographiques

- [35] **OLALEKAN, A.P2, OLATUNYA**, “*Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice* ”, Department of Physical Sciences (Industrial Chemistry Unit), Landmark University, Journal of applied chemistry (2012)
- [36] **Y.SLAMENE M.ZEKRAOUI** « *Biosorption des ions Fe³⁺ et Mn²⁺ sur une biomasse morte Pleurotus mutilus* » PFE, ENP, Département génie chimique (2010).
- [37] **W. J. MASSCHELEIN**, « *Processus unitaires du traitement de l'eau potable* », traduit de l'anglais par Chevolet. H, Edition Cebedoc SPRL Liege, (1996).
- [38] **R.HAN, J.ZHANG 1, W. ZOU**,.”*Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column*”. Journal of Hazardous Materials, B133, p. 262–268 (2006)
- [39] **B.VOLESKY**, «*Detoxification of metal bearing effluants: biosorptionfort the next century* » Hydrometallurgy59,(2001).
- [40] **N.KUYUCAK,B.VOLESKY**, « *Biosorbents for recovery of metals from industriel solutions*» Biotechnol Left,(1988).
- [41] **C.ERCOLE,FEGLIO,L.TORO,G.FICARA,A.LEPIDI**, « *Immobilization of microbial cells for metal adsorption and desorption* », Mineral Bioprocessing II. Snowboard, Utah, (1994).
- [42] www.Lyon-sud.univ-lyon.fr/bacterio/cours/*Basel.1.html
- [43] **M.O.BENABDERRAHMANE**, « *Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus)* » PFE, ENP, Département génie chimique (2006).
- [44] **D.GAUJOUS**, « *La pollution des milieux aquatiques* »,Ed Lavoisier, France, (1995).
- [45] **G. MC KAY**, “*The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solide diffusion model*”, Chemical Engineering Science, vol. 39, p.129-138 (1984)
- [46] **N.MOUSSAOUI,A.BENMOUNAH**, «*Contribution à l'étude de la biosorption de produits organique phénolet 4-nitrophénol*», PFE, USTHB, faculté GP/GM, p55, (2010)
- [47] www.ecoroute.uqcn.qc.ca/envir/sante/4_pv7.htm
- [48] **F.CHALGHOUM, F.TAHIR** « *Optimisation des conditions opératoires de la biosorption de quelques métaux (Cr,Mn) des effluents industriels* », PFE, EMP (2007)
- [49] **Z. ATOUM, S. SKANDRI**, " *Valorisation d'une biomasse mycélienne prétraitée dans le traitement par biosorbant des eaux chargées en chrome et/ou en molybdène* ", PFE , USTHB, F GP/GM, (2003)
- [50] **M. LITIM, N. HAMIDI**, " *Application d'un bioprocédé hybride dans l'élimination des ions métalliques d'un effluent de traitement de surfaces* ", PFE, EMP, Alger, (2006)

Références bibliographiques

- [51] **N. AIT ALLALA, K. BERADI**, " *Etude de la biosorption simultanée des ions Ni²⁺, Pb²⁺ et Cd²⁺ sur une biomasse mycélienne morte (Streptomyces Rimosus)* ", PFE, USTHB, Faculté GP/GM Alger, (2005)
- [52] **A. SELATNIA, A. MADANI**, , " *Biosorption of Ni²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead Streptomyces rimosus biomass* ", Minerals Engineering, 17, (2004)
- [53] <http://www.lenntech.fr/periodique/elements>
- [54] **A. OZER, D. OZER**, " *Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto S. cerevisiae: determination of biosorption heats*", Journal of Hazardous Materials, B100, (2003)
- [55] **S. SRIVASTAVA, I. S. THAKUR**, " *Isolation and process parameter optimization of Asergillus sp. For removal of chromium from tannery effluent*", Bioresource Technology, 97, (2006)
- [56] **G. BAYRAMOGLU, G. CELIK** " *Modification of surface properties of Lentinus sajor-caju mycelia by physical and chemical methods : evaluation of their Cr⁶⁺ removal efficiencies from aqueous medium* ", Journal of Hazardous Materials, 119, (2005)
- [57] **M. DI BENEDETTO** « *Methodes Spectrometriques D'analyse Et De Caracterisation*» Dossier, centre de SPIN, Ecole des mines de saint-Etienne, Canada, (1997).
- [58] **J. FERGUSON AND B. BUBELA**, Chem. Geol. 13, 163-186 (1974).
- [59] **B. GREENE, R. MCPHERSON AND D.W. DARNALL**, " *Algal sorbents for selective metal ion recovery*," Metals speciation, separation and recovery, J.W. Patterson and R. Pasino (Editors), Lewis, Chelsea, MI, pp. 315-338 (1987).
- [60] **A. RATHINAM**, " *Application of a chemically modified green macro alga as a biosorbent for phenol removal*" Chemical Laboratory, Central Leather Research Institute, Council of Scientific and Industrial Research, Chennai, India, Journal of environmental management (2009)