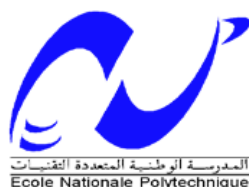


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

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

**Biosorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} issue du barrage de boudouaou et du Ni^{2+} issue d'un effluent industriel par
« *Pleurotus mutilus* »**

Soutenu devant le jury composé de :

Présidente : M ^{me} F. SOUABI	Professeur à l'E.N.P
Promoteur : M ^f A. SELATNIA	Professeur à l'E.N.P
Examinatrice : M ^{me} F.MEZIANI	Maître de conférences E.N.P
Examineurs : M ^f A.CHERGUI	Maître de conférences E.N.P

Présenté par :

KHERAICHI Kenza
BOULARAS Sara

Année Universitaire 2012 – 2013

Remerciements

Nous remercions Dieu tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la volonté, la patience et le courage de réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements les plus reconnaissants à notre promoteur Pr : A.SLATENIA, pour son orientation, ses conseils, sa générosité, à ses reconnaissances et nous le remercions aussi pour le temps qu'il nous a consacré.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent également :

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

Que soient remerciés Madame F. MEZIANI, Maitre du conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique et Monsieur A. CHERGUI, Maitre du conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à Mr : Salah. GHARAK, responsable de la bibliothèque à l'Ecole Nationale Polytechnique

Nous profitons de cette occasion pour remercier l'ensemble des professeurs de l'école nationale polytechnique généralement et de Département de Génie Chimique spécialement,

Dédicaces

À la plus chère personne de ma vie à toi mon petit frère

Hamza

Dédicaces

A l'homme de ma vie... mon exemple éternel... mon soutien moral et source de joie et de bonheur. Celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir... à toi mon Père...

A la lumière de mes jours... la source de mes efforts... la flamme de mon cœur... ma vie et mon bonheur... à toi ma Mère...

A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité... à toi ma Grand-Mère

A mon frère KIMO et mes sœurs SIHAM et NADJET...

Pour vous... ma petite famille

A Celui qui n'a cessé de m'aider... celui qui a été toujours la source de courage... A 3ami salah.

A celui qui m'a soutenue tout au long de ce projet....

A toute ma famille

A mon binôme KENZA

A toutes mes amies... A toi selma...

SARA

ملخص:

يتضمن عملنا دراسة امتزاز شوارد الحديد والمنغنيز المتواجدة في المياه وكذلك شوارد النيكل الموجودة في مياه صرف المصانع على الكتلة الحيوية الميئة «بلوروتيس ميتيليس» في نظام باتش. قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل مثل وجود شوارد اخرى, درجة الحموضة والتراكيز الابتدائية على قدرة الامتزاز. من هذه الدراسة نستنتج أن الامتزاز هو طريقة فعالة لمعالجة المياه الملوثة و تتم في شروط مخبرية معينة.

الكلمات المفتاحية

الامتزاز، المنغنيز ، الحديد، بلوروتيس ميتيليس، نظام باتش

Résumé

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

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous-produits naturels en l'occurrence la biomasse morte, et d'autre part, à examiner les capacités d'adsorption de la biomasse *Pleurotus mutilus* vis-à-vis des ions Fe^{+3} , Mn^{2+} et Ni^{+2} dans un système batch en fonction de différentes paramètres opératoires à savoir : la concentration initiale de la solution à traiter, le pH de la solution et l'influence des autres ions.

Les données d'équilibre ont été modélisées par le modèle de *Langmuir*, *Freundlich*, dubinin, Temkin, Redlich-peterson et Hakin-Henderson.

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

Mots clés : adsorption, Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , *pleurotus mutilus*, système batch, désorption

Abstrat:

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

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

The models which used to modulate the equilibrium data are: Langmuir, Freundlich, Langmuir, Freundlich, dubinin, Temkin, Redlich-Peterson et Hakin henderson.

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

Keywords: adsorption, Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{+2} , *Pleurotus Mutilus*, batch system, desorption

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
La nomenclature :	III
Introduction générale.....	1
Introduction générale.....	1
Partie théorique	1
Chapitre I : La pollution des eaux par les métaux lourds	2
I.1 Introduction :	3
I.2 Les différents types d'eaux usées	3
I.2.1 Eaux usées domestiques:	3
I.2.2 Eaux usées industrielles:	3
I.2.3 Eaux de ruissellement :	3
I.3 Définition des métaux lourds	4
I.4 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement	4
I.4.1 Les sources naturelles :	4
I.4.2 Les sources anthropiques :	5
I.5 Source de pollution des eaux par le fer et le manganèse	5
I.5.1 Le fer et le manganèse d'origine naturelle.....	5
I.5.2 Le fer et le manganèse d'origine anthropique	6
I.6 Les sources de pollution de l'eau par le nickel	6
I.7 Forme des métaux lourds dans les eaux.....	6
I.8 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable	7
I.9 Les différents procédés d'élimination du fer et du manganèse.....	8
I.9.1 Cas de fer.....	8
I.9.1.1 L'oxydation chimique.....	8
I.9.1.2 Traitement associé à une décarbonatation	9
I.9.1.3 L'oxydation biologique	9
I.9.2 Cas de manganèse	10
I.9.2.1 Oxydation chimique par le permanganate de potassium	10
I.9.2.2 Oxydation catalytique sur dioxyde de manganèse naturel	10

I.9.2.3 Démanganisation biologique	10
I.9.3 comparaison des traitements	11
I.10 Différents procédés de traitement des eaux polluées	12
I.10.1 Les méthodes chimiques	12
I.10.1.1 Traitement par neutralisation :	12
I.10.1.2 Traitement par précipitation et coprécipitation :	13
I.10.1.3 Traitement par oxydoréduction :	13
I.10.2 Les méthodes électrochimiques	13
I.10.2.1 Cémentation :	13
I.10.2.2 Electrolyse :	14
I.10.2.3 Les méthodes membranaires :	14
I.10.2.4 Osmose inverse :	14
I.10.2.5 Electrodialyse :	15
I.10.3 Les méthodes physico-chimiques.....	15
I.10.3.1 Traitement par échange d'ions :	15
I.11.3.2 La sorption	16
I.11.4 Les méthodes biologiques	16
I.11.4.1 La rhizofiltration :	16
I.11.4.2 La phytoextraction :	16
Chapitre II : Les propriétés physico-chimiques du fer, manganèse et du nickel et leurs effets.	
.....	18
II.1 Introduction :	17
II.2 Le fer.....	17
II.2.1 Les ions du fer en solution aqueuse	17
II.2.2 Propriétés physico-chimiques	17
II.2.3 Effets du fer sur la santé.....	18
II.2.4 Effets du fer sur l'environnement.....	19
II.3 Le manganèse	19
II.3.1 Propriétés physico-chimiques	19
II.3.2 Effets sur la santé	19
II.3.3 Impact sur l'environnement.....	20
II.4 comportement du fer et du manganèse en milieu aqueux	21
II.5 Le Nickel	24
II.5.1 Propriétés physico-chimiques	24

II.5.2 Impact sur la santé	25
II.5.3 Impact sur l'environnement.....	25
II.5.4 Comportement du Nickel en milieu aqueux	26
Chapitre III : L'adsorption des métaux lourds	27
III.1 Introduction :	26
III.2 Définition d'adsorption :	26
III.3 Les type d'adsorption :	26
III.3.1 L'adsorption physique (physisorption).....	26
III.3.2 L'adsorption chimique (chimisorption).....	27
Propriétés	27
Adsorption physique.....	27
Adsorption chimique	27
III.4 La dynamique d'adsorption.....	27
III.4.1 Adsorption statique.....	27
III.4.2adsorption dynamique.....	28
III.5 Description du mécanisme l'adsorption.....	28
III.6 Les isothermes d'adsorption	29
III.6.1 Les différents types d'adsorption	29
III.6.2 Les principales équations des isothermes d'adsorption :.....	31
III.6.2.1 Isothermes de Langmuir :	31
III.6.2.2 Isothermes de Freundlich.....	32
III.6.2.3 Isothermes de Redlich–Peterson :	32
III.7 Les facteurs influençant l'adsorption	33
III.7.1 La nature de l'adsorbant	33
III.7.2 Le type d'adsorbant.....	33
III.7.3 Les concentrations des substances à adsorber	35
III.7.4 Orientation des molécules adsorbées.....	35
III.7.5 La nature du milieu.....	35
III.7.6 Les facteurs physiques.....	35
III.8 Avantages d'adsorption.....	36
III.9 domaines d'application	36
III.10 La désorption.....	36
III.10.1 Définition.....	36

III.10.2	Type de désorption	36
III.10.2.1	Désorption par élévation de température	37
III.10.2.2	Désorption par diminution de pression	37
III.10.2.3	Désorption par élution.....	37
III.11.2.4	Désorption par déplacement	37
Chapitre IV : La biosorption des métaux lourds		38
IV.1	Introduction.....	38
IV.2	Définition de la biosorption	38
IV.3	Domaines d'application de la biosorption	38
IV.4	Les avantages de la biosorption	39
IV.5	Mécanismes de la biosorption :.....	39
IV.6	Les principaux facteurs influençant la biosorption :.....	40
IV.6.1	Facteurs relatifs au biosorbant.....	40
IV.6.2	Facteurs relatifs au biosorbât.....	40
IV.6.3	Influence des conditions physico-chimiques du milieu	41
IV.6.3.1	Influence de la température	41
IV.6.3.2	Effet du pH	41
IV.6.3.3	Présence d'autres cations	42
IV.6.4	Types de Biomasse	42
IV.6.5	Influence de la nature du métal	42
IV.7	Les biosorbants	42
IV.8	Sources et provenances des biosorbants	42
IV.9	Classification des biomasses	43
IV.9.1	Les bactéries	43
IV.9.2	Les algues	43
IV.9.3	Les champignons.....	44
IV.10	Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption	44
IV.10.1	Biomasse vivante.....	44
IV.10.2	Biomasse morte	45
IV.11	Description de la biomasse « <i>Pleurotus Mutilus</i> ».....	45
IV.11.1	Morphologie de <i>Pleurotus Mutilus</i>	46
IV.11.2	Composition de la paroi cellulaire.....	46
IV.11.2.1	Structure de la chitine et le chitosane	47

IV.11.2.2 Structure du glucane	48
IV.11.2.3 Structure des glycoprotéines.....	48
Partie expérimentale.....	50
Chapitre V : Caractérisation de la biomasse	51
V.1 Introduction :	50
V.2 Prétraitement physique de la biomasse:	50
V.3 Les caractéristiques physico-chimique de la biomasse	50
V.4 Titrage potentiométrique	52
V.5 Charge globale de la biomasse	53
V.6 Capacité d'échange ionique.....	54
V.7 Détermination des caractéristiques structurales	55
V.7.1 Analyse par spectres Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse.....	55
V.7.2 Analyse structurale par spectrométrie de fluorescence X.....	57
Chapitre VI :.....	58
VI.1 Introduction.....	59
VI.2 Préparation d'une solution de mélange métallique (Fe ³⁺ , Mn ²⁺).....	59
VI.3 caractéristiques de l'effluent industriel utilisé contenant les ions de Nickel	60
VI.4 Les différents produits utilisés :	60
VI.5 Mode opératoire	60
VI.5.1 effet de la concentration initiale :	60
VI.5.2 Effet de présence des autres ions :.....	61
VI.5.3 La désorption :.....	61
VI.5.4 La biosorption du Nickel:.....	61
VI.6 Technique d'analyse :	61
VI.7 Etude de l'influence des concentrations initiales sur la biosorption du mélange fer et de manganèse en mélange.....	62
VI.7.1 Pour le pH=2 :	62
VI.7.2 Pour le pH=8,5	63
VI.8 Application de différentes isothermes d'adsorption	64
VI.8.1 Isotherme de Langmuir :	64
VI.8.2. Modèle de Freundlich :.....	65
VII.8.3. Modèle de dubinin :	66
VII.8.4 Modèle de temkin :	67
VII.8.5 Modèle de redlich-peterson :.....	68

VI.8.6. Modèle deHakin-Henderson :	69
VI.9 L'effet de présence des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} sur l'adsorption du fer et le manganèse	70
VI.10 Eude de la désorption.....	71
VI.10.1 Désorption du fer en milieu acide :	71
VI.10.2 Désorption du manganèse en milieu acide :.....	72
Conclusion générale	74
Conclusion générale :	73

Liste des figures

Figure II. 1. Diagramme potentiel-pH du fer	23
Figure II. 2. Diagramme potentiel-pH du manganèse	23
Figure II. 3. Diagramme potentiel-pH du fer et du manganèse.....	24
Figure II. 4. Diagramme potentiel-pH du nickel.....	26
Figure III. 1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	29
Figure III. 2. Différents types de courbes isothermes d'adsorption	30
Figure IV. 1. Aspect morphologique du <i>Pleurotus Mutilus</i>	45
Figure IV. 2. Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique	47
Figure IV. 3. Structure de la chitine et de le chitosane	48
Figure IV. 4. Structure du β - glucane.....	48
Figure IV. 5. Structure du Glycoprotéine.....	49
Figure V. 1. Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et de NaOH ajoutés	52
Figure V. 2. Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH	54
Figure V. 3. Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.....	55
Figure V. 4. Spectre infrarouge de la biomasse <i>Pleurotus Mutilus</i>	56
Figure V. 5. Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.....	57
Figure VI. 1. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de fer et de manganèse à pH=2.....	62
Figure VI. 2. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de fer et de manganèse à pH=8,5.....	63
Figure VI. 3. Isotherme de Langmuir dans le cas d'adsorption de Fe ³⁺ dans le mélange à pH=2.....	64
Figure VI. 4. Application de modèle de Frundlich dans le cas d'adsorption de Fe ³⁺ dans un mélange a pH=2	65
Figure VI. 5 . Isotherme dubinin dans le cas d'adsorption de Fe ³⁺ dans le mélange à pH=2 ..	66
Figure VI. 6. Isotherme de temkin dans le cas d'adsorption de Fe ³⁺ dans un mélange à pH=2	67
Figure VI. 7. Isotherme de Redlich-peterson dans le cas d'adsorption de Fe ³⁺ dans un mélange à pH=2.....	68
Figure VI. 8. Application de modèle de Harkin-Henderson dans le cas d'adsorption de Fe ³⁺ dans un mélange a pH=2	69

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Formes de quelques métaux lourds dans les eaux.....	7
Tableau I. 2. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable	8
Tableau I. 3. Comparaison entre les méthodes biologique et physique	12
Tableau II. 1. Propriétés physico-chimiques du fer	18
Tableau II. 2. Propriétés physico-chimiques de manganèse	19
Tableau II. 3. Propriétés physico-chimiques de nickel	24
Tableau III. 1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	27
Tableau III. 2. Les différents types d'adsorbants.....	34
Tableau V.1. Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant	51
Tableau V. 2. Principaux groupements présents à la surface de la biomasse	56
Tableau VI. 1. Les produits utilisés.....	59
Tableau VI. 2. Caractéristiques de l'effluent industriel	60
Tableau VI. 3. Les différents produits utilisés	60
Tableau VI. 4. Valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange a pH=2.....	65
Tableau VI. 5. valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange a pH=2.....	66
Tableau VI. 6. valeur des paramètres du modèle de dubinin dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange a pH=2.....	67
Tableau VI. 7. Valeur des paramètres du modèle de temkin dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange a pH=2.....	68
Tableau VI. 8. Valeur des paramètres du modèle de Redlich-peterson dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange a pH=2	69
Tableau VI. 9. Valeur des paramètres du modèle de Harkin-Henderson dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange à pH=2.....	70
Tableau VI. 10. Adsorption du fer et du manganèse en présence des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} en mélange.....	70
Tableau VI. 11. Le pourcentage d'élimination pour les trois acides à pH=2 et Ca=4M.....	71
Tableau VI. 12. Le pourcentage d'élimination pour les trois acides à pH=2 et Ca=6M.....	72
Tableau VI. 13. Le pourcentage d'élimination pour les trois acides à pH=8,5 et Ca=4M.....	72
Tableau VI. 14. Le pourcentage d'élimination pour les trois acides à pH=8,5 et Ca=6M.....	72
Tableau VI. 15. L'élimination du Nickel	73

La nomenclature :

Ce: concentration à l'équilibre (mg.l⁻¹).

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m: capacité d'adsorption maximale (mg.l⁻¹).

C : La concentration du soluté dans le liquide (g.l⁻¹)

q : La quantité en métal adsorbé par gramme de biosorbant (mg.g⁻¹)

C_o : La concentration initiale du soluté dans une solution (g.l⁻¹)

C_b : La concentration de la biomasse (g.l⁻¹)

S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m⁻¹).

d_p : Le diamètre de la particule (μm)

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

t : Temps de contact (min)

h : humidité en pourcentage (%)

M_o : masse du biosorbant avant le séchage (g)

M_i : masse du biosorbant après le séchage (g)

ρ_m: masse volumique du méthanol.

M_m : masse du méthanol remplissant le pycnomètre (g).

M : masse de l'échantillon (g).

V: volume du pycnomètre (ml).

C_a : Concentration de l'acide (mol.l⁻¹)

C_b : Concentration de la base (mol.l⁻¹)

q_i : La capacité d'échange ionique (mol.g⁻¹)

C: La concentration de l'acide ou de la base ajoutée (mol.l⁻¹)

V₁: Le volume de l'acide ou de la base ajouté à la solution contenant de la biomasse (ml)

V₂: Le volume de l'acide ou de la base ajouté à la solution en absence de la biomasse (ml)

λ: longueurs d'onde

W : Vitesse d'agitation

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

b: constante de Langmuir déterminée expérimentalement.

K_f et n : Constantes de frundlich déterminée expérimentalement

ε et β : Constantes de dubinin déterminée expérimentalement

B et K_t : Constantes de temkin déterminée expérimentalement

a_r et b_r: Constantes de Redlich -peterson déterminée expérimentalement

Introduction générale

Introduction générale

Les métaux sont omniprésents dans les eaux de surface, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par les métaux lourds constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer les ions des métaux lourds présents dans les eaux polluées ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, et l'adsorption.

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions. Devant le besoin d'un matériau plus performant, économique et ne produisant pas de sous-produit, l'utilisation de la biomasse pour l'élimination des métaux lourds dissous dans l'eau constitue une alternative aux procédés classiques. Plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires pour remplacer les charbons actifs, les zéolithes et d'autres adsorbants par des biomasses.

Ce présent travail propose une voie intéressante de valorisation de ces matériaux, par l'utilisation d'une poudre d'une biomasse morte « *pleurotus mutilus* » prête à être utilisée pour l'adsorption des ions métalliques Fe^{+3} , Mn^{+2} et Ni^{2+} .

Pour cela, nous avons subdivisé notre mémoire en deux parties :

La première partie de ce travail comporte:

- La pollution des eaux par les métaux lourds et les différents procédés de traitement des eaux métallifères
- Les trois métaux, ses différentes sources, les effets sur la santé humaine, la flore et la faune.
- L'adsorption et les facteurs influençant
- La biosorption et la présentation de la biomasse morte «*Pleurotus Mutilus*»

La seconde partie du travail concerne en premier lieu la caractérisation physicochimique et structurale du biosorbant utilisé. Ensuite sera présenté l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'effet de concentration initiale sur l'adsorption du fer et de manganèse en mélange à deux valeurs différentes de PH, ensuite on va étudier l'influence de présence des autres ions sur l'adsorption.

Nous avons étendu notre étude aussi sur la désorption par l'utilisation de trois acides pour déterminer le taux de régénération.

Pour le nickel l'étude se limite sur l'efficacité de biomasse à éliminer les faibles concentrations.

Partie théorique

*Chapitre I : La pollution des
eaux par les métaux lourds*

I.1 Introduction :

Un milieu aquatique est dit polluer lorsque son équilibre a été modifié par l'apport en quantités importantes de substances toxiques, d'origine naturelle ou issue d'activités humaines. Ces pollutions peuvent agir directement et d'une manière irréversible, sur la faune et la flore qui sont indispensables à la vie et à l'équilibre du milieu aquatique.

On entend par substances polluantes pour l'eau, celles qui provoquent des modifications négatives de ces propriétés ou changent l'une de ses principales caractéristiques. Parmi ces composés, à côté des substances biologiquement décomposables ou dégradables, on compte également de nombreux polluants difficilement dégradables comme les huiles, les détergents, les résidus de pesticides, les métaux lourds ou certains hydrocarbures [1].

L'utilisation de métaux lourds est indispensable dans de nombreuses branches et applications de l'industrie. Cette pratique pose un problème car en raison de leur toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux, des limites extrêmement strictes doivent être observées pour la concentration de métaux lourds dans les eaux usées (de même que pour les rejets à l'atmosphère).

I.2 Les différents types d'eaux usées

I.2.1 Eaux usées domestiques:

Eaux usées provenant des établissements et services résidentiels et produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères.

I.2.2 Eaux usées industrielles:

Toutes les eaux usées provenant de locaux utilisés à des fins commerciales ou industrielles, autres que les eaux ménagères usées et les eaux de ruissellement.

I.2.3 Eaux de ruissellement :

Fraction de l'eau de pluie, de la neige fondue ou de l'eau d'irrigation qui s'écoule à la surface du sol et retourne tôt ou tard dans un cours d'eau (eaux d'écoulements sur parking, voiries d'accès, toiture...) [2].

I.3 Définition des métaux lourds

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité (ce sont des conducteurs) et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) [3].

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une densité élevée, supérieure à $5\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$; parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou encore le platine (Pt) [4].

Cependant il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique, et discutable car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (le zinc) tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (l'arsenic par exemple).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, eau et sol) mais en général en quantités très faibles. Pour cette raison la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation "éléments en traces métalliques (ETM)" ou par extension "éléments traces" ou "métaux traces".

I.4 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration [5].

I.4.1 Les sources naturelles :

Si l'on s'intéresse aux effets sur la santé de quelques microgrammes de métal, les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou dans les sédiments océaniques [3].

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à trois occasions :

- Lors de l'exploitation des mines,

- Lors de l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- Lors des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines.

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan.

I.4.2 Les sources anthropiques :

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds existants, il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques de ces métaux et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...) [6]

I.5 Source de pollution des eaux par le fer et le manganèse

I.5.1 Le fer et le manganèse d'origine naturelle

Le fer et le manganèse sont naturellement contenus dans les constituants de l'écorce terrestre, roches cristallines et roches sédimentaires, qu'on appelle les roches-mères. Sous l'action de l'érosion, ces roches s'altèrent et libèrent leurs éléments constitutifs que l'eau entraîne et transporte sous forme de solutions ou de particules solides (silice, aluminosilicates carbonates).

Au cours de leur séjour dans le milieu naturel, certaines de ces particules évoluent et se transforment. Des minéraux argileux apparaissent qui vont à leur tour servir de support à des espèces minérales fraîchement précipitées (oxydes, carbonates...). Cet ensemble de particules héritées des roches-mères et néoformées dans les milieux de transport et de dépôt constitue le mélange sédimentaire. C'est au sein des différents constituants de ce mélange complexe et évolutif que se répartissent le fer et le manganèse en réponse à leurs affinités chimiques.

Les sédiments portent donc l'empreinte des roches-mères qui leur ont donné naissance et celle des transformations qu'ils subissent au cours de leur transport dans les rivières, les fleuves et ce jusqu'à leur expulsion vers la mer.

Les eaux transportent, elles aussi, du fer et du manganèse à l'état dissous mais leurs teneurs en ces éléments varient beaucoup en raison des conditions chimiques changeantes rencontrées

dans les milieux aqueux et parce que le fer et le manganèse dissous sont facilement impliqués dans des processus chimiques (adsorption, précipitation, par exemple).

I.5.2 Le fer et le manganèse d'origine anthropique

Le fer et le manganèse d'origine anthropique, proviennent principalement des rejets industriels et, dans une moindre mesure, des rejets urbains et agricoles. Les stations d'épuration ont actuellement tendance à remplacer les sels d'aluminium par des sels de fer, comme agents de coprécipitation, en raison des soupçons qui pèsent sur le rôle de l'ion aluminium Al^{3+} dans le développement de la maladie d'Alzheimer [6].

I.6 Les sources de pollution de l'eau par le nickel

Les principales sources de rejet de nickel dans l'eau résiduaire industrielles sont représentées par l'industrie métallurgique, notamment les opérations de revêtement faisant intervenir le nickel.

On trouve également le nickel en moindre importance dans les eaux résiduaires des raffineries d'argent, de fabrication d'acier, de fonderies, et dans l'industrie de fabrication de peinture [6].

I.7 Forme des métaux lourds dans les eaux

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

- Colloïdal
- Soluble
- En suspension

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

Tableau I. 1. Formes de quelques métaux lourds dans les eaux [7]

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

I.8 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau suivant, qui présente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé (OMS) [8].

Tableau I. 2. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable [8]

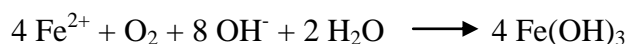
Métal	Teneur limite (µg/l)
Fer	200
Manganèse	50
Cadmium	5
Chrome	50
Nickel	50
Mercure	1.0
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	200
Cuivre	100

I.9 Les différents procédés d'élimination du fer et du manganèse

I.9.1 Cas de fer

I.9.1.1 L'oxydation chimique

A pH > 4, le fer dissous est présent sous forme de fer ferreux. Il suffit de l'oxyder en fer ferrique pour qu'il précipite. Cette oxydation est possible en réalisant une simple aération, selon la réaction ci-contre.



Cette étape permet d'éliminer également l'H₂S et le CO₂ agressif, lorsqu'elle est réalisée à l'atmosphère. Les différentes techniques d'oxydation sont :

- le ruissellement en nappe mince au contact de l'air ;
- la pulvérisation de l'eau en atmosphère plus ou moins oxygénée (buses, aérateurs de surface) ;

- la diffusion de gaz surpressés (air, oxygène ou air ozoné) ;
- le barbotage avec de l'air au sein d'une masse catalytique (pouzzolane).

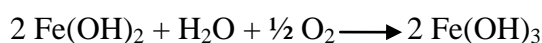
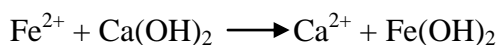
La réaction d'oxydation est d'autant plus rapide que le pH est plus élevé et que l'eau est plus proche de la saturation en oxygène. Par contre la présence de matières organiques, ou de tout autre élément complexant, retarde la réaction, nécessitant alors un traitement complémentaire, consistant, soit en une injection d'un oxydant puissant, permanganate de potassium, soit en une coagulation si les précipité obtenus sont très fins, risquant de ce fait de ne pas être retenus au niveau de la filtration. Pour les cas difficiles, la filtration peut être du type bicouche (anthracite + sable).

Le procédé physico-chimique le plus classique consiste en une installation fonctionnant sous-pression, comportant en amont de la filtration, une tour d'oxydation remplie de pouzzolane qui procure une grande surface de contact[9].

Remarque: pour des eaux contenant plus de 7 mg/l de fer, il doit être interposé une étape de décantation entre l'aération et la filtration.

I.9.1.2 Traitement associé à une décarbonatation

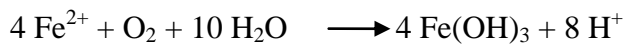
Si l'ion Fe^{2+} se présente essentiellement à l'état de bicarbonate, l'eau nécessite également un adoucissement partiel par décarbonatation à la chaux, l'élévation du pH entraînera la précipitation du fer dissous, suivant les réactions ci-contre [9].



I.9.1.3 L'oxydation biologique

Certaines bactéries spécifiques (ferrobactéries), tirent leur énergie de l'oxydation du fer pour leur développement. Pour cela toutes les conditions doivent être réunies : teneur en oxygène, pH, température de l'eau, potentiel redox... Ces bactéries sont autotrophes, c'est à dire que leur source de carbone est minérale (HCO_3^- , CO_2).

Cette déferrisation est réalisée dans des filtres à sable, dont le média est colonisé par les souches bactériennes spécifiques du fer. Un apport d'oxygène, plus ou moins important en fonction du pH, est réalisé en amont du filtre, afin de favoriser le développement des bactéries, et en aval, pour revenir à un taux d'oxygène normal dans l'eau après consommation par les bactéries

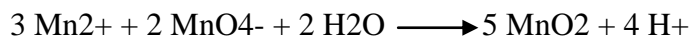


I.9.2 Cas de manganèse

I.9.2.1 Oxydation chimique par le permanganate de potassium

Contrairement au fer, l'oxydation du manganèse par l'air n'est pas possible car la réaction est très lente. On doit recourir à un oxydant plus puissant, comme le permanganate de potassium (KMnO_4). Le dioxyde de manganèse formé suivant la réaction ci-contre, est insoluble.

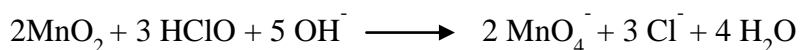
Une partie de l'oxyde de manganèse se fixe sur le sable, et sert ensuite de catalyseur à la réaction d'oxydation du manganèse, ce qui permet de diminuer la dose de permanganate à injecter. La dose de permanganate de potassium ne doit pas être introduite en excès, car cela entraînerait la coloration rose de l'eau.



I.9.2.2 Oxydation catalytique sur dioxyde de manganèse naturel

Le dioxyde de manganèse naturel est un produit agréé pour l'utilisation en traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Du chlore, injecté en amont du filtre, oxyde le dioxyde de manganèse en permanganate.

Le permanganate oxyde à son tour le manganèse, et le dioxyde de manganèse ainsi formé se dépose sur le média.

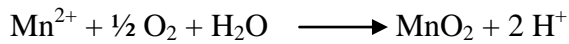


I.9.2.3 Démanganisation biologique

La présence de manganèse dans l'eau, associée à des conditions favorables à leur développement (teneur en oxygène, pH, température de l'eau, potentiel redox...), permet le développement de bactéries spécifiques tirant leur énergie de la réaction d'oxydation du manganèse, ci-contre.

Les principales bactéries utilisant le manganèse sont hétérotrophes, c'est-à-dire que leur source de carbone est organique.

Afin d'obtenir des conditions idéales au développement bactérien, on injecte de l'air (50 à 90% de la saturation) en amont du filtre à sable, le média servant de support au développement bactérien. Ces microorganismes consommant de l'oxygène, il est donc nécessaire de réinjecter de l'air en aval du filtre.



I.9.3 comparaison des traitements

Si l'eau contient du fer et du manganèse, leur élimination peut s'effectuer :

- soit en utilisant le procédé physico-chimique de déferrisation en injectant, en aval de la tour d'oxydation, du permanganate de potassium ;
- soit par voie biologique, en installant en série les filtres de déferrisation et de démanganisation, le traitement simultané dans un seul filtre étant impossible, du fait que les bactéries impliquées sont différentes, et qu'elles nécessitent des conditions de développement spécifiques.

Les procédés biologiques sont intéressants à tout point de vue, comparativement aux traitements physico-chimiques (tableau I.3), mais toutes les conditions doivent être réunies pour assurer le développement des bactéries spécifiques. On doit sinon faire appel à une oxydation chimique. L'oxydation chimique du fer, lorsqu'il n'est pas complexé à la matière organique, est beaucoup plus facile à effectuer que l'oxydation chimique du manganèse, car elle peut être réalisée grâce à une simple aération. Pour le manganèse, l'oxydation catalytique est une alternative intéressante à l'oxydation classique par le permanganate de potassium

Tableau I. 3. Comparaison entre les méthodes biologique et physique

COMPARATIF DES TRAITEMENTS		
PARAMETRE	BIOLOGIQUE	PHYSICO-CHIMIQUE
Vitesse d'oxydation	Rapide	Nécessite une tour d'oxydation
Réactifs	Absence	Nécessité soit d'un oxydant, soit d'un coagulant + flocculant
Capacité de rétention	Importante	Environ 5 fois moindre Nécessité de filtres bi-couches pour des concentrations élevées
Vitesse de filtration	Élevée – 30 m/h et plus	7 à 10 m/h
Consommation d'eau de lavage	Faible	5 fois plus élevées
Qualité des boues	Concentrées, facilitant d'autant la déshydratation	Faible concentration

I.10 Différents procédés de traitement des eaux polluées

I.10.1 Les méthodes chimiques

I.10.1.1 Traitement par neutralisation :

La neutralisation est un traitement qui consiste à modifier le pH d'une eau résiduaire pour l'amener à une valeur d'environ 7.5 à 8.5 avant de la rejeter dans l'émissaire[9]. Il s'agit d'une opération dans laquelle on ajoute à une eau à caractère basique ou acide une quantité suffisante soit d'acide soit de base, de manière à réaliser un échange protonique complet entre les deux constituants acide et basique [10].

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

La neutralisation de l'eau résiduaire a deux buts :

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

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

Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas pouvoir éliminer des ions métalliques à des concentrations faibles [9].

I.10.1.2 Traitement par précipitation et coprécipitation :

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour des métaux des eaux industrielles. 75% des usines d'électroplacage emploient la précipitation obtenant des hydroxydes, carbonates ou sulfures [11]. La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées industrielles consiste à les précipiter sous formes d'hydroxydes par ajout de produit chimique tels que du CaO, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH et NH₄OH.

La coprécipitation est moyen souvent efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents de traitement de surface et les rejets d'hydrométallurgie [1]. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer ajouté sous forme de FeCl₃, de FeSO₄ ou de Fe(SO₄)₃. La formation d'hydroxyde de fer entraîne par coprécipitation, selon le pH utilisé, l'enlèvement des autres métaux.

I.10.1.3 Traitement par oxydoréduction :

L'oxydation est une opération par laquelle on ajoute à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur, une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants. Ces réactions chimiques sont mises en œuvres en particulier dans le traitement de détoxication des effluents de galvanoplastie pour la réduction des chromates (Cr(VII)) [12].

I.10.2 Les méthodes électrochimiques

I.10.2.1 Cémentation :

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (par exemple : oxydation du fer métallique (Fe) en Fe²⁺) en remplacement d'un métal ayant un

potentiel d'oxydation moins élevé (exemple : réduction du Cu^{2+} en Cu^+). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction d'oxydation réduction [13].

Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70 % à plus de 99 % selon les systèmes de traitement des effluents considérés [14].

I.10.2.2 Electrolyse :

Ces méthodes sont mises en œuvres dans certains procédés industriels. L'électrolyse est l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique : Les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode [15].

La récupération du cuivre par électrolyse est notamment appliquée au traitement des bains de décapage. L'électrolyse peut être aussi appliqué à la récupération du nickel, néanmoins l'efficacité du traitement est faible permettant dans le meilleur des cas, la récupération de seulement 65 à 70% du nickel présent dans les effluents traités [16].

I.10.2.3 Les méthodes membranaires :

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

I.10.2.4 Osmose inverse :

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

L'osmose inverse consiste à appliquer à la saline une pression supérieure à la pression osmotique, il y a transfert du solvant vers le compartiment contenant le solvant pur, ceci conduit à un enrichissement en sel de la solution [17].

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

I.10.2.5 Electrodialyse :

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

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

- Au niveau de l'anode : l'oxydation qui génère des ions H^+ compense l'arrivée des anions à travers la membrane
- Au niveau de la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions OH^- compense le départ des anions [18].

I.10.3 Les méthodes physico-chimiques

I.10.3.1 Traitement par échange d'ions :

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

Cette permutation, ne modifie ni l'aspect, ni la structure, ni le caractère insoluble de l'échangeur d'ions, par contre elle permet de modifier la composition ionique de la solution à traiter [19].

La capacité de rendement de l'installation d'échangeurs d'ions dépend essentiellement de la qualité des eaux résiduaires [10].

Ce procédé convient pour le traitement des eaux résiduaires d'ateliers de galvanoplastie et des usines d'affinages d'or et d'argent ainsi que pour les eaux de mines contenant du nickel et du plomb [17].

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

I.11.3.2 La sorption

- **L'adsorption :**

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

Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles et zéolites...) ou organiques. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif [19].

- **La biosorption :**

La biosorption signifie la rétention des polluants par une biomasse vivante ou non vivante avec un mécanisme passif (indépendant du métabolisme). Le terme biosorption est utilisé pour indiquer les variétés de mécanismes intervenant dans le procédé d'élimination des polluants (adsorption physique et chimique, interaction électrostatique, échange ionique, complexations, chélation, et micro précipitation.) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires) [20].

I.11.4 Les méthodes biologiques

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

I.11.4.1 La rhizofiltration :

Ce traitement est un processus de traitement de métaux lourds par les racines des végétaux, au cours du transit d'un affluent pollué au travers de la masse racinaire (bassin, lagune, canal...). Les mécanismes mis en jeu sont nombreux, il s'agit surtout d'adsorption et précipitation de sels de métaux [21].

I.11.4.2 La phytoextraction :

C'est un processus d'extraction et d'accumulation des contaminants dans les tissus des racines et les parties aériennes des végétaux; la technique est utilisée pour les métaux lourds

qui sont littéralement pompés par les plantes et transférer ainsi du sol (à condition qu'ils soient accumulables en quantité suffisantes par les plantes sans devenir toxiques) [21]

*Chapitre II : Les propriétés
physico-chimiques du fer,
manganèse et du nickel et leurs
effets.*

II.1 Introduction :

Les roches des bassins de stockage des eaux de barrages destinés à la production de l'eau potable contiennent des quantités importantes de fer et de manganèse. A l'examen de la composition de ces eaux de barrages, nous constatons que ces eaux sont riches en Fer et Manganèse. Il en résulte un danger important pour la santé humaine et les organismes vivants du fait de l'accumulation du Fer et du manganèse. [22-23].

Ainsi, les rejets industriels contiennent une grande variété de polluants parmi lesquelles nous pouvons citer le nickel qui présente une grande toxicité vis-à-vis de l'homme, de la flore et de la faune.

II.2 Le fer

II.2.1 Les ions du fer en solution aqueuse

En solution aqueuse, l'élément chimique fer est présent sous forme ionique avec deux valences principales :

- Fe^{2+} (l'ion fer(II), anciennement appelé ferreux). Suivant l'environnement chimique en solution, il peut prendre différentes couleurs. La solution obtenue par dissolution de sel de Mohr, ou alun de fer II (est un solide ionique hydraté de formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) par exemple, présente une couleur vert pale. Une telle solution est stable pour les pH inférieurs à 6. Pour un pH supérieur à cette valeur, l'hydroxyde de fer(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ précipite.
- Fe^{3+} (l'ion fer(III), anciennement appelé ferrique). Les solutions de chlorure de fer(III) sont orange, et celle de nitrate de fer(III) sont incolores. Ces solutions doivent avoir un pH inférieur à 2 car l'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est peu soluble [24].

II.2.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de fer sont données dans le tableau suivant :

Tableau II. 1. Propriétés physico-chimiques du fer [25]

Numéro atomique	26
Masse atomique	55,85 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	7,8 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1536 °C
Température d'ébullition	2750 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,126 nm
Rayon ionique	0,076 nm (+2) ; 0,064 nm (+3)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Energie de première ionisation	761 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1556,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	2951 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,44 V (Fe ²⁺ / Fe) ; 0,77 V (Fe ³⁺ / Fe ²⁺)
Découverte	Utilisation dès la préhistoire

II.2.3 Effets du fer sur la santé

On peut trouver du fer dans la viande, les produits complets (pain...), les pommes de terre et les légumes. Le corps humain absorbe le fer des produits animaux plus vite que le fer provenant des plantes. Le fer constitue une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps.

Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose, qui est observable lorsqu'il y a changement de rayon X. Les fonctions des poumons ne sont pas affaiblies avec la sidérose. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon. Habituellement exprimé en milligrammes ou en grammes de matériel par kilogramme de poids animal (mg/kg ou g/kg.) [25]

II.2.4 Effets du fer sur l'environnement

Le Fer (III)-O-arsénite, pentahydrate peut être dangereux pour l'environnement. Une attention particulière devrait être portée aux plantes, à l'air et à l'eau. Il est fortement conseillé de ne pas laisser entrer le produit chimique dans l'environnement parce qu'il persiste dans l'environnement. [25]

II.3 Le manganèse

II.3.1 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de manganèse sont données dans le tableau suivant :

Tableau II. 2. Propriétés physico-chimiques de manganèse [25]

Numéro atomique	25
Masse atomique	54,9380 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,5
Masse volumique	7,43 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1247 °C
Température d'ébullition	1962 °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	716 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1489 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 1,05 V (Mn ²⁺ / Mn)
Découverte :	Identifié par Scheele, Bergman et d'autres et isolé par Gahn en 1774.

II.3.2 Effets sur la santé

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 lorsqu'on 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.

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[25]

II.3.3 Impact sur l'environnement

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 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'adsorption 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 .un trop peu de manganèse peut être absorbé dans le sol, et 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 trop faibles. [25]

II.4 comportement du fer et du manganèse en milieu aqueux

À l'état dissous le fer et le manganèse existent essentiellement au degré d'oxydation II. Dans les particules, ils peuvent prendre des degrés d'oxydation plus élevés (Fe(III). Mn(III). Mn(IV)). Dans les milieux anoxiques (sédiments, en particulier), l'ensemble des degrés

d'oxydation peut être observé. Les domaines d'existence des différentes espaces solubles et insolubles sont donnés sur les figures représentant les diagrammes simplifiés

- $E_H=f(\text{pH})$: Le potentiel redox en fonction du pH pour la concentration à l'état dissous de 0.1 mole par litre.
- On peut noter, pour les deux métaux, qu'une augmentation de potentiel (milieu plus oxydant) et/ou de pH favorise la formation d'oxydes et d'hydroxydes peu solubles, ce qui entraîne une diminution de la concentration des métaux en solution. A l'inverse, lorsqu'on tend vers les milieux anoxiques (E_H plus faible), les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse deviennent instables : ils passent en partie en solution sous forme de Fe^{2+} et Mn^{2+} [26]

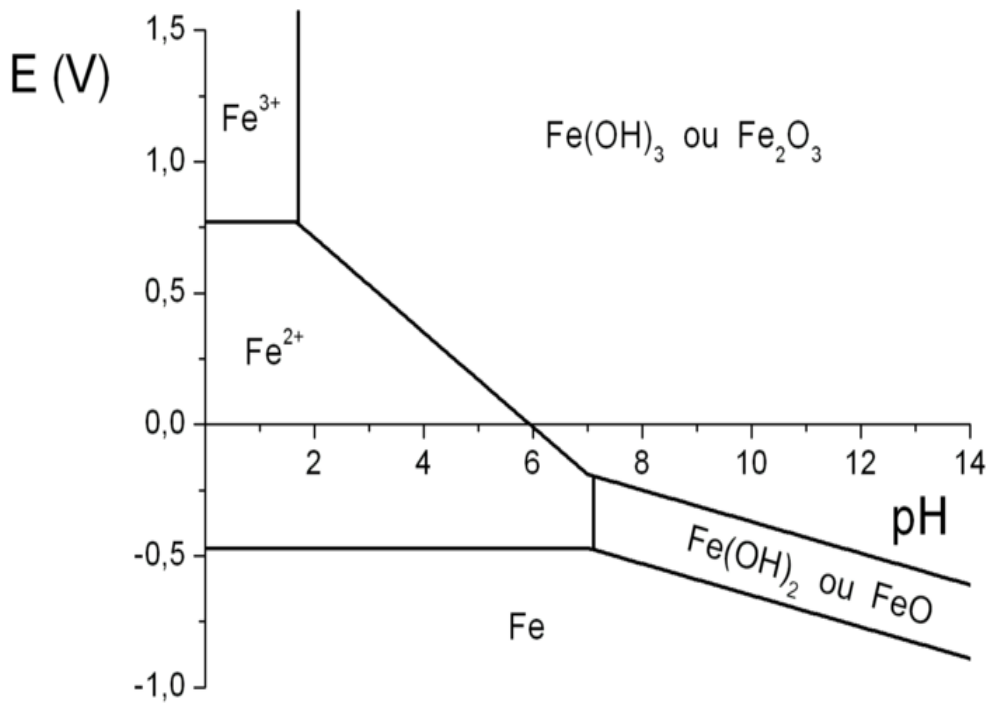


Figure II. 1. Diagramme potentiel-pH du fer

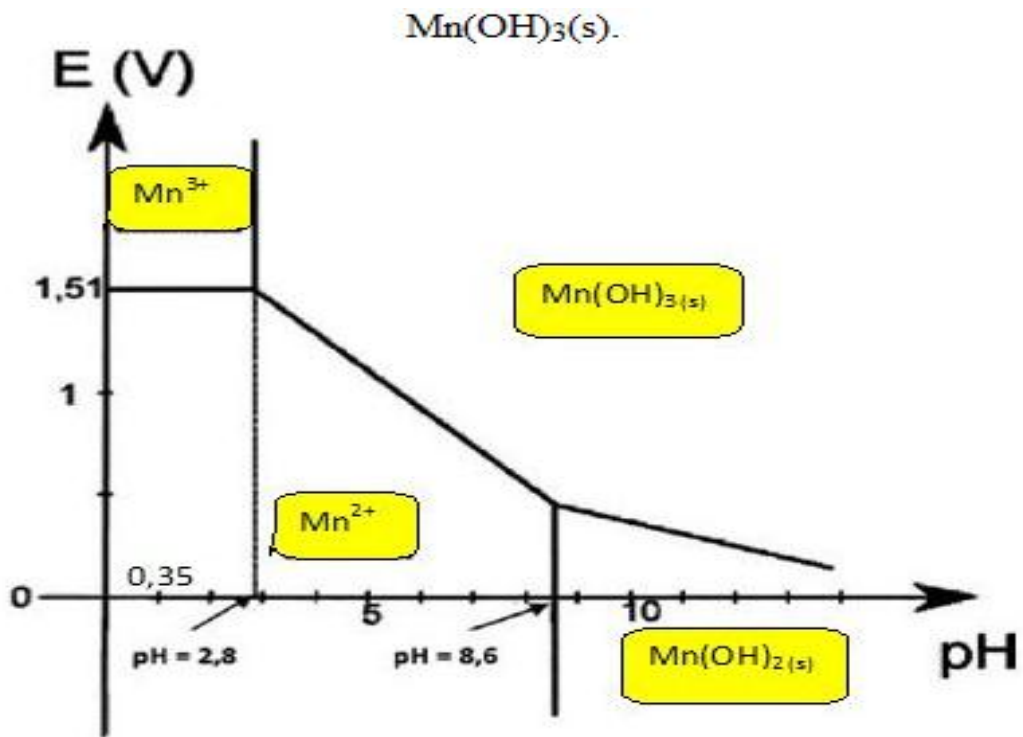
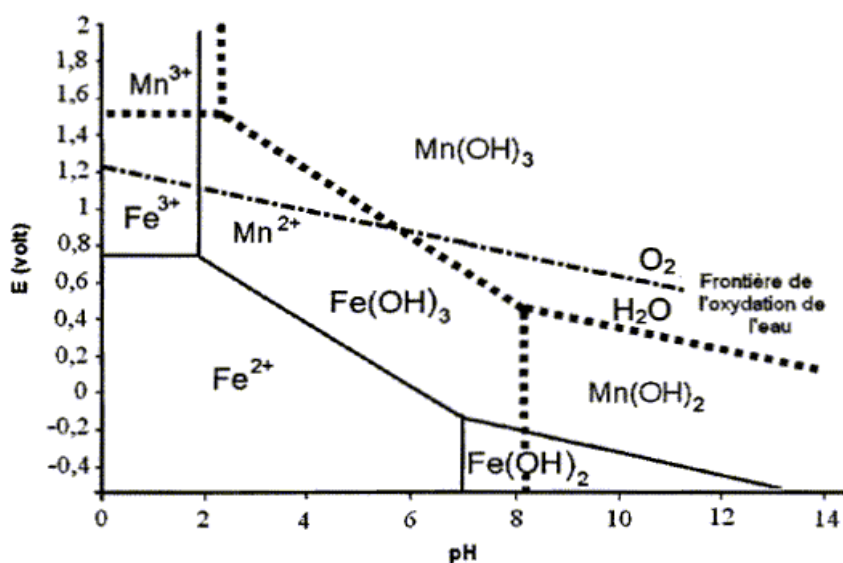


Figure II. 2. Diagramme potentiel-pH du manganèse



fer : trait plein ; manganèse : pointillés. $C = 0,1 \text{ mol/L}$ dans les deux cas.

Figure II. 3. Diagramme potentiel-pH du fer et du manganèse

II.5 Le Nickel

II.5.1 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de nickel sont données dans le tableau suivant :

Tableau II. 3. Propriétés physico-chimiques de nickel [25]

Numéro atomique	28
Masse atomique	$58,71 \text{ g.mol}^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	$8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
Energie de première ionisation	735 kJ.mol^{-1}
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol^{-1}
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol^{-1}
Potentiel standard	- 0,25 V
Découverte :	Découverte par Cronstedt en 1751. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

II.5.2 Impact sur la santé

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

Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Le chocolat et les graisses sont connus pour en contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plantes assimilent le nickel. Les fumeurs ont des poumons qui voient passer plus de nickel que les non fumeurs. Enfin, on peut trouver le nickel dans les détergents.

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

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

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- Embolies pulmonaires
- Echec respiratoire
- Echec de naissance
- Asthme et bronchite chronique
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux)
- Problèmes cardiaques [25]

II.5.3 Impact sur l'environnement

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

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

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

Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries [25].

II.5.4 Comportement du Nickel en milieu aqueux

Le nickel a le comportement que le fer et le manganèse comme montre le diagramme E=f(pH) suivant :

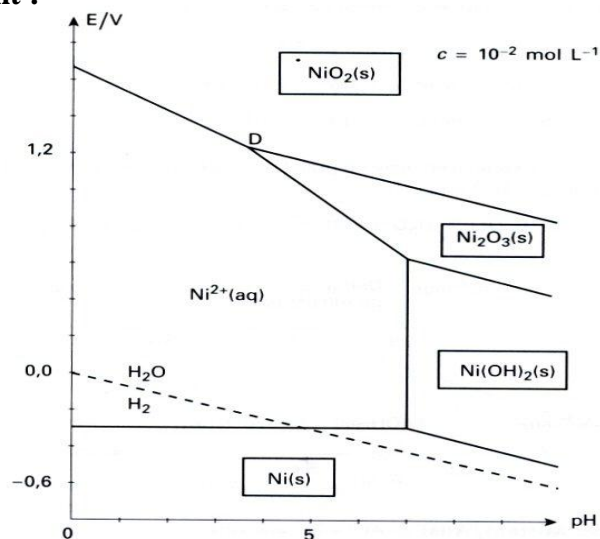


Figure II. 4. Diagramme potentiel-pH du nickel.

*Chapitre III : L'adsorption
des métaux lourds*

III.1 Introduction :

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux pollués, En effet, l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi, L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité, du polluant. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [27].

III.2 Définition d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz. ou entre un solide et un liquide. Selon Weber : « tout solide est un adsorbant potentiel » [28].

Ce phénomène est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant[29].

Les procédés d'adsorption sont employés généralement dans beaucoup de domaines connus : [30]

- La décoloration des jus sucrés.
- La séparation de composés chimiques.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels.
- La teinturerie...etc.

L'adsorption peut être de deux types

III.3 Les type d'adsorption :

L'adsorption est différenciée en adsorption physiques et adsorption chimique

III.3.1 L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol).

III.3.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant [5]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol [31]

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau suivant

Tableau III. 1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [32]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

III.4 La dynamique d'adsorption

III.4.1 Adsorption statique

Ce type d'adsorption est appliqué dans le but d'effectuer une étude du phénomène d'adsorption avec un parfait contrôle des différents paramètres expérimentaux, dite aussi adsorption en batch [32]

III.4.2 adsorption dynamique

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbât percole en continu à travers un lit d'adsorbant, contenu soit dans un filtre industriel, soit dans des mini colonnes de laboratoire. En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend des paramètres de l'adsorption tel que la nature et le type de l'adsorbant, la concentration et la nature des substances à adsorber, mais aussi d'autres facteurs tels que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion et d'adsorption-désorption. On est aussi amené dans ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner l'adsorbeur et ceci en faisant des prélèvements de l'échantillon à contenant des ions différents niveaux de la colonne [32].

III.5 Description du mécanisme l'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [33]

L'adsorption par échange d'ions.

L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.

L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.

L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes comme montre la figure :

- 1-Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2-Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3-Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

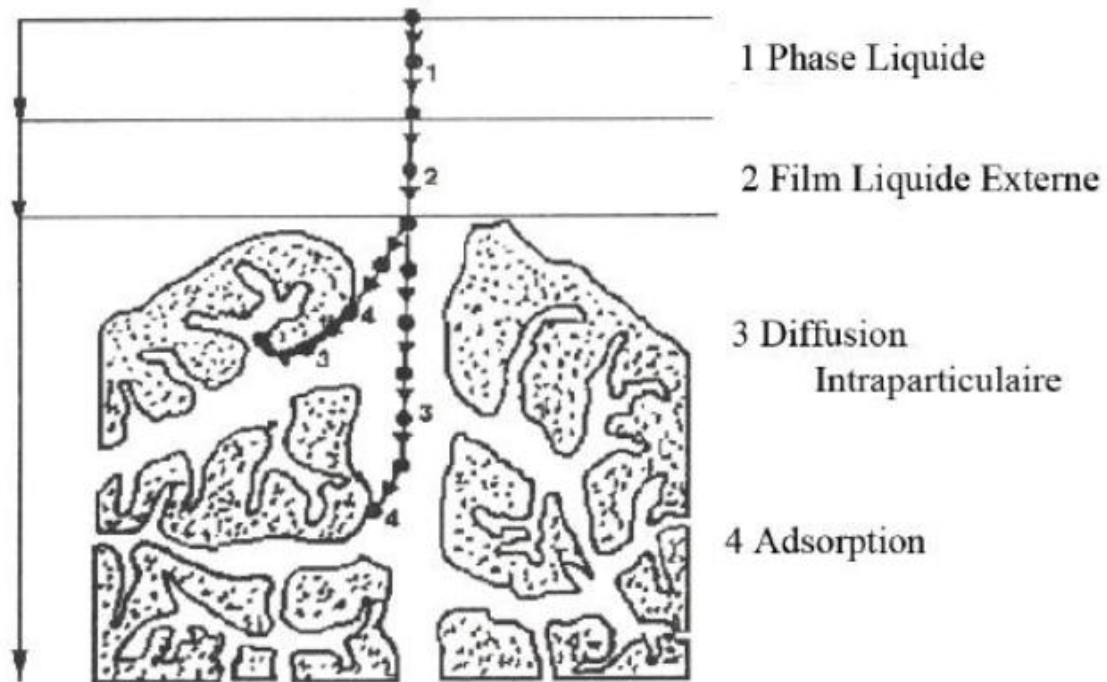


Figure III. 1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [33]

III.6 Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III.6.1 Les différents types d'adsorption

Les processus d'adsorption se décrivent au moyen d'isothermes d'adsorption reliant la quantité q_e adsorbée sur la phase solide (mg/g) à la concentration d'équilibre C_e (mg/l) dans la phase liquide aux conditions d'adsorption (P, T). On distingue six types d'isothermes d'adsorption [34]

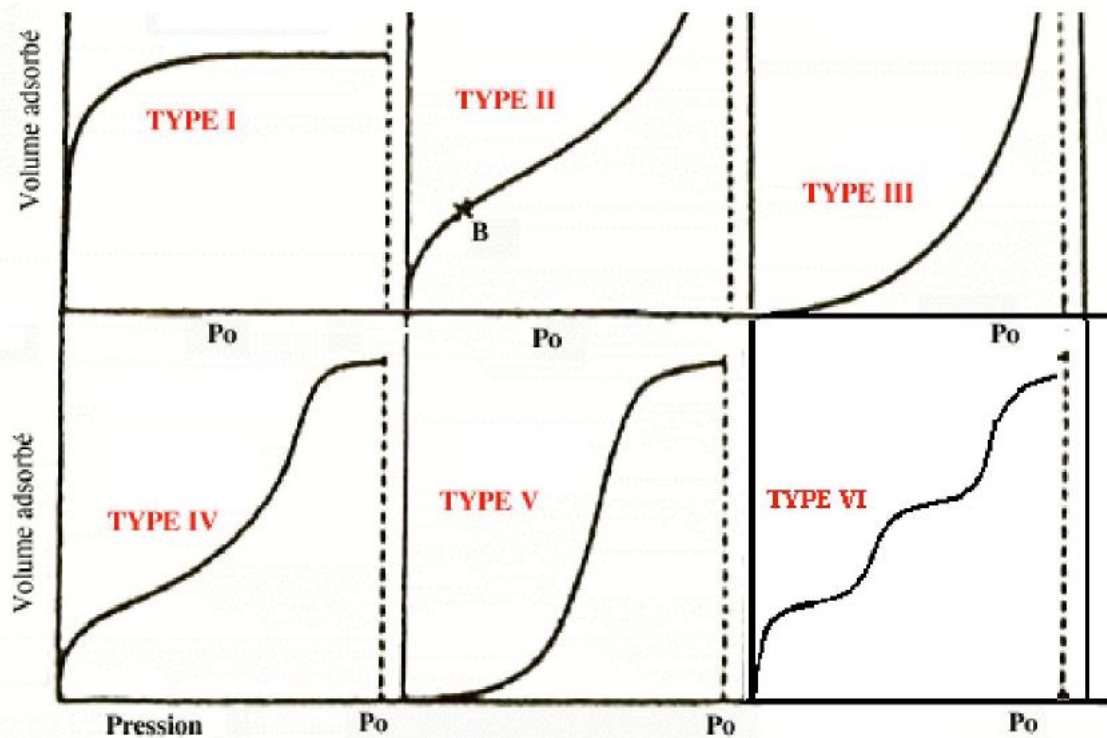


Figure III. 2. Différents types de courbes isothermes d'adsorption [35]

Les isothermes de type I : 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 [35].

Les isothermes de type II : 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 + III (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [35].

Les isothermes de type III: reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant 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) [35].

Les isothermes de type IV: 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 carbones riches en oxygène [35]

Les isothermes de type V: reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. [35]

Les isothermes de type VI : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. [35]

III.6.2 Les principales équations des isothermes d'adsorption :

Une isotherme est obtenue à partir des résultats expérimentaux effectués à température constante. On introduit des quantités connues d'adsorbants dans les volumes de fluides à traiter.

Au bout d'un temps de contact suffisant, on mesure la concentration résiduelle de polluant en solution. On cherche à établir une relation entre la phase liquide et la phase solide.

La masse de polluant adsorbé sera égale à :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_b}$$

q_e : quantité adsorbée (mg/g).

C_0 : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

C_b : concentration de la biomasse (g/l).

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de q_e en fonction de C_e .

Les deux isothermes les plus connues sont celles de LANGMUIR et de FREUNDLICH [35]

III.6.2.1 Isothermes de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir proposée en 1918, repose sur les hypothèses ci - dessous :

Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.

Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.

Chacun de ces sites a la même affinité pour un type de soluté

L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas interactions entre molécules adsorbées.

L'équation de LANGMUIR est la suivante : [35]

$$q_e = \frac{qm \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{eq. III. 1})$$

b: constante de Langmuir déterminée expérimentalement.

Ce : concentration à l'équilibre (mg /l).

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

qm: capacité d'adsorption maximale(mg/l).

Si on inverse l'équation (2) on obtient l'équation linéarisé suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{eq. III. 2})$$

On constate que l'équation (III.3) et celle d'une droite d'ordonnée (1/qe) et d'abscisse (1/Ce)

III.6.2.2 Isothermes de Freundlich

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes :

Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents,

Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules,

Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de Freundlich est la suivante : [35]

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{eq. III. 4})$$

Où k_f et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température. Elles sont associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Cette expression est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit : [35].

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (\text{eq. III. 5})$$

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnées : Log qe et abscisse : Log Ce).

La valeur de (1/ n) est habituellement comprise entre 0.3 et 0.7 [34].

L'équation de Freundlich est considérée comme un cas particulier de l'équation de Langmuir.

III.6.2.3 Isothermes de Redlich–Peterson :

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich

Ce modèle peut être appliqué directement par tracé de

$$qe = \frac{Kr \cdot Ce}{1 + ar \cdot Ce^{br}} \quad (\text{eq. III. 6})$$

Une linéarisation possible est :

$$\frac{Kr \cdot Ce}{qe} = 1 + ar \cdot Ce^{br} \quad (\text{eq. III. 7})$$

Une autre forme possible de linéarisation est d'introduire les paramètres de Langmuir :

$$\ln \left(Kr \cdot \frac{Ce}{qe} - 1 \right) = \ln ar + br \cdot \ln Ce \quad (\text{eq. III. 8})$$

On remplace $Kr = qm \cdot b$

On obtient l'équation suivant

$$\ln \left(qm \cdot b \cdot \frac{Ce}{qe} - 1 \right) = \ln ar + br \cdot \ln Ce \quad (\text{eq. III. 9})$$

ar et br sont des constante de redlich-peterson

III.7 Les facteurs influençant l'adsorption

Il y a plusieurs paramètres qui influent sur l'adsorption, parmi lesquels :

III.7.1 La nature de l'adsorbant

Les adsorbants se divisent en deux groupes :

Les adsorbants polaires :

Comme le gel de silice, l'alumine... etc. Ils adsorbent préférentiellement les corps polaires, ils sont utilisés pour l'adsorption de l'eau, les alcools, les aminés, et les hydroxydes en général [36].

Les adsorbants non polaires :

On peut citer le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires [37].

III.7.2 Le type d'adsorbant

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

La surface spécifique.

Le volume des pores et leurs distributions.

Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

Tableau III. 2. Les différents types d'adsorbants [38]

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	Charbon ou matériau végétal	-préparés par pyrolyse. -plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolites	-Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M. 11 SiO_2)$. (M est un métal ou alcalino-terreux. $n > 1$).	-cristaux de synthèse. -plus de 100 espèces différentes par la valeur de 11 et la structure cristallographique.
Les alumines activées	$Al_2O_3, 0.5 H_2O$.	-produit de synthèse. -surface couverte de groupements Al OH -adsorption préférentielle par liaison hydrogène. -adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. -surface spécifique 150 à 300 m^2/g .
Les gels de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	-procédé hydrothermal, (formation du $[Si(OH)_4]$ puis polycondensation progressive) -surface couverte de groupements Si OH. -adsorption préférentielle par liaison hydrogène. -surface spécifique 350 à 800 m^2/g .
Le Noir animal	Os d'animaux	-carbonisation en absence d'air surface spécifique de l'ordre de 120 m^2/g .

Les argiles activées	Des alumino silicates de formule brute proche des zéolithes.	-produit naturels, utilisés surtout pour le séchage. -structure cristalline différente de celle des zéolithes.
-----------------------------	--	---

III.7.3 Les concentrations des substances à adsorber

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

III.7.4 Orientation des molécules adsorbées

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

III.7.5 La nature du milieu

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante. [39]

III.7.6 Les facteurs physiques

- **Agitation**

Une bonne agitation mécanique assure l'homogénéité du système, et diminue la résistance au transfert externe de matière causé par la couche limite, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [40]

- **Température**

Comme dans la majorité des cas l'adsorption est exothermique, l'élévation de température défavorise le phénomène [41]

III.8 Avantages d'adsorption

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

La physisorption est une technique non destructive. Elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération de produits[42].

III.9 domaines d'application

Parmi les applications on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (basé sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [43]

III.10 La désorption

III.10.1 Définition

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat.[44]

C'est un processus qui n'a pas été aussi bien étudié que l'adsorption, en particulier au niveau théorique. La majorité des notions dont on dispose pour caractériser la désorption, proviennent de l'étude expérimentale effectuée avec des colloïdes: (biocolloïdes ou synthétiques) et des milieux poreux naturels ou artificiels [45]. Il est pourtant d'importance en termes d'applications réelles, en particulier en génie environnemental et en génie chimique. Le premier est lié à la qualité de l'eau et donc à la présence et propagation de contaminants en milieu souterrain.[46]

III.10.2 Type de désorption

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse et la moins bien connue par rapport à l'adsorption [47]. On peut envisager les différents types de désorption suivant

III.10.2.1 Désorption par élévation de température

L'apport de chaleur peut être direct par circulation d'un gaz chaud ou indirect par l'intermédiaire d'un échangeur, ce mode de désorption n'est effectivement applicable que pour des adsorbants suffisamment stables à la chaleur [48].

III.10.2.2 Désorption par diminution de pression

Ceci permet d'effectuer l'adsorption et la désorption à la même température, celle-ci étant choisie de manière à ce qu'une décompression modérée produise une désorption suffisante[49].

III.10.2.3 Désorption par élution

Le lit est balayé par un fluide non adsorbable ou beaucoup moins adsorbable que le corps à désorber. En outre, ce fluide doit être facilement séparable de l'adsorbât [50].

III.11.2.4 Désorption par déplacement

Dans ce cas, l'adsorbeur est balayé par un fluide plus adsorbable que l'adsorbat qui le déplace. Son avantage est de fournir un produit de désorption concentré sans risque de destruction de l'adsorbât. L'inconvénient est qu'il faut ensuite désorber l'agent de déplacement [51,52].

*Chapitre IV : La biosorption
des métaux lourds*

IV.1 Introduction

La biosorption est un procédé de traitement des eaux usées par adsorption de leurs contaminants sur de la biomasse inerte de provenance végétale ou microbienne.

Cette technique de plus en plus privilégiée dans de nombreuses applications, en particulier dans la dépollution des rejets industriels et l'épuration des eaux usées lorsque les concentrations en polluants sont faibles. En examinant les perspectives qu'elle offre au regard de nombreux autres problèmes d'environnement, la biosorption présente une importance capitale dans le traitement des divers déchets issus des industries pharmaceutiques, agroalimentaires, minières, pétrochimiques, ou toute autre industrie polluante. Elle devrait même être le fondement d'une approche de production plus propre avec des rejets complètement débarrassés des polluants.

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 environnementales. 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 de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber ou fixer les cations métalliques [54].

IV.3 Domaines d'application de la biosorption

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

L'utilisation de la biosorption semble intéressante dans les domaines d'applications suivants [55] :

- Détoxification des eaux riches en métaux.
- Détoxification des eaux usées riches en polluants organiques.
- Décontamination des eaux usées radioactives.
- Récupération des métaux précieux en solution très diluée.
- Récupération des métaux dans les solutions de traitement de minerais.
- L'épuration des eaux résiduaires riches en polluants organiques, tels que les organochlorés, les colorants synthétiques (teintures), les phénols et poly phénols... etc.

IV.4 Les avantages de la biosorption

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

- Une capacité d'adsorption des ions métalliques même à faible concentration.
- Une capacité d'adsorption sélective d'un métal en laissant les autres métaux en solution.
- La disponibilité de biosorbant à bon marché.
- La biomasse peut être obtenue par fermentation industrielle et en grande quantité [55].
- des taux d'élimination élevés,
- une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,
- ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- ne produisant pas de déchets notables [56].

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

- Une meilleure capacité d'adsorption,
- Une insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- Stockables à l'état sec,
- Ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- Possibilité des recyclages multiples sans dégradation [57].

IV.5 Mécanismes de la biosorption :

- 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 [58].
- 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 [59].

- 3- L'accumulation des polluants par précipitation sur la surface des cellules où, la fixation des 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.

Plusieurs études ont montré qu'une adsorption physique peut avoir lieu. Kuyucak et Volesky [58] ont supposé que la biosorption de l'uranium, du cadmium, du zinc, du cuivre et du cobalt par des algues et des levures, a lieu par des interactions électrostatiques entre les ions métalliques et les parois cellulaires. D'autres auteurs ont prouvé que la biosorption était liée également à l'échange ionique avec des polluants métalliques comme le Fe^{2+} , le Cu^{2+} , le Cd^{2+} et le Pb^{2+} , se substituant avec des ions tels K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} existants dans les cellules de certaines biomasses[58].

IV.6 Les principaux facteurs influençant la biosorption :

Bien que, il y ait beaucoup de variables qui peuvent influencer la biosorption du métal, les paramètres expérimentaux tels que la biomasse, pH, concentration ionique et la concurrence entre les ions métalliques. Ces paramètres peuvent avoir un effet significatif sur la fixation des métaux lourds sur la biomasse.

IV.6.1 Facteurs relatifs au biosorbant

Le traitement du biosorbant, sa concentration, les caractéristiques physico-chimiques de sa paroi, joue un rôle important dans la fixation des éléments toxiques.

La surface de contact entre la phase solide constituée par le biosorbant et la phase liquide, joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

IV.6.2 Facteurs relatifs au biosorbât

Pour une même biomasse, les éléments toxiques sont fixés préférentiellement : cela tient surtout de l'affinité des groupements fonctionnels responsables de la biosorption vis-à-vis de ces adsorbâts.

Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de complexation attribué aux groupements fonctionnels de cette biomasse.

La concentration de l'adsorbât est aussi déterminant dans l'étude du phénomène de la biosorption. En effet, comme tous processus de transfert de matière, la concentration initiale de l'adsorbât joue un rôle important dans la vitesse de biosorption [59].

IV.6.3 Influence des conditions physico-chimiques du milieu

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme de fixation. Il agit à la fois sur la spécification de l'adsorbât en solution, sur le comportement chimique de la paroi cellulaire et donc indirectement sur le mécanisme de fixation. Il intervient sur l'état d'ionisation du biosorbant, et donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles. En effet, ces derniers peuvent se trouver sur une forme protonnée, déprotonnée, ou neutre selon les conditions de pH [60].

IV.6.3.1 Influence de la température

La température est un paramètre très important affectant la capacité d'adsorption par les biomasses.

Zhou et Banks [60] ont étudié l'effet de la température sur la biosorption de l'acide humique par *R. arrhizus*. Ils ont observé que les basses températures (de 36 à 16°C), favorisent l'augmentation de la biosorption. Ils suggèrent alors que la biosorption entre *R. arrhizus* et l'acide humique, est un processus exothermique, et que le mécanisme est une adsorption physique dominante à basses températures.

IV.6.3.2 Effet du pH

La valeur de pH de la solution a une grande importance dans les phénomènes de sorption.

On constate généralement que la sorption des cations métalliques (par exemple Cd, du Cu, du Zn, du Pb, Ni, Mn, Al, Co) augmente avec le pH [61]. Quelques ions peuvent produire des complexes négativement chargés ont tendance à former des liens covalents forts comme Ag, Hg, ou Au, peuvent montrer une diminution de capacité d'adsorption avec l'augmentation de pH ou peuvent ne pas avoir lieu [62].

IV.6.3.3 Présence d'autres cations

D'autres ions adsorbable dans la solution peuvent concurrencer l'ion en métal d'intérêt pour des emplacements de sorption. L'attache de cet ion en métal est alors diminuée. La quantité d'inhibition dépend de la force liante des ions respectifs à la biomasse [63].

IV.6.4 Types de Biomasse

Une multitude de types de biomasse, comportant la biomasse fongique, la biomasse bactérienne, les algues, la tourbe...etc. ont été étudiées pour leur biosorption des métaux. On l'a observé que non seulement l'espèce mais également les conditions de croissance telles que le milieu de culture et l'état physiologique ou l'âge de l'organisme influent sur la sorption. Dans plusieurs cas, la sorption par une biomasse morte s'est avérée plus efficace que celle par les organismes vifs [64].

IV.6.5 Influence de la nature du métal

La concentration de l'ion métallique, sa solubilité, sa valence et son rayon ionique sont autant de paramètres qui conditionnent la capacité d'un métal à se fixer. La littérature donne plusieurs exemples de comparaison de biosorption de métaux dans des conditions de milieu identique. Les résultats montrent que l'ordre d'affinité de biosorption des métaux varie en fonction du biosorbant considéré.

IV.7 Les biosorbants

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

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

IV.8 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 :
- Obtenues gratuitement à partir des déchets industriels,
- Disponibles dans la nature en quantités importantes,
- Cultivées car elles ont une croissance rapide,
- Conçues à partir d'autres microorganismes [65].

IV.9 Classification des biomasses

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

IV.9.1 Les bactéries

Les bactéries sont les plus petits organismes connus, doués de métabolismes et capables de croître et de se diviser au dépend des substances nutritives. On distingue les bactéries gram+ et gram- selon la composition de leur paroi.

Dans le cas des bactéries gram positive, la capacité d'adsorption est élevée, du fait que la paroi à une forte densité de charge de peptidoglycane, responsable de l'adsorption et la complexation des métaux, en particulier, des cations métalliques divalents [66].

Berthelin relève que *Pseudomonas* a une grande affinité pour l'argent. En effet au cours de sa croissance, cette biomasse peut accumuler jusqu'à 300 mg/g [67].

Remacleet al ont montré que l'espèce *A. de nitrificans*, isolée à partir de boues polluées par les métaux lourds, peut fixer plus de 90 % des ions Cadmium à partir d'une solution de concentration égale à 240 mg Cd/l [68].

A. Chergui et al, ont étudié la biosorption du complexe fer(III)-CN par une biomasse fongique morte *Pleurotus mutilus*. Ils ont montré que sous certaines conditions opératoires, la capacité d'adsorption du complexe de fer peut dépasser 600 mg de fer(III)-CN/g de biomasse [69].

IV.9.2 Les algues

Certaines macromolécules présentes dans les algues marines se comportent comme des résines échangeuses de cations. Les alginates en particulier, présentent une forte affinité pour les ions divalents et multivalents, ce qui en fait une matière première de choix pour la sorption des métaux lourds dans des effluents industriels [70].

Le mécanisme de biosorption du cobalt (Co) par l'algue morte *Ascophyllum nodosum* implique de manière plus dominante le processus d'échange d'ions. L'expérience

montre que la fixation du Co s'accompagne d'une libération de Ca^{2+} et de protons par la biomasse [71].

Brown a signalé que *Chlorolla vulgaris* est connue pour son affinité pour l'or, en effet cette microalgue accumule préférentiellement l'or aux autres métaux [72].

IV.9.3 Les champignons

Les champignons filamenteux ont suscité un intérêt particulier de part leur structure mycélienne et leurs constituants de la paroi cellulaire tels que la chitine et le chitosane, qui ont une grande affinité pour les métaux lourds ainsi que pour les éléments radioactifs [73].

Rao et viraraghavan ont étudié la biosorption du phénol à une concentration de 1mg/l par la biomasse morte d'*Aspergillus niger*, traitée à l'acide sulfurique, et ils ont trouvé que l'élimination du phénol des solutés, était à 50 % [74].

La tendance incontestable des champignons à accumuler les métaux lourds, laisse présager des conséquences toxicologiques et environnementales.

Leur mycélium enfoui dans le sol peut aller pomper le métal en question assez loin, c'est-à-dire, qu'on peut trouver un champignon pollué à plusieurs dizaines de mètre d'une tâche de pollution dans le sol [75].

Afin d'évaluer l'implication de la paroi cellulaire dans le transport des ions métalliques, une étude a été faite par LATHA J.N. et al sur l'incorporation du cobalt chez *Neurospora crassa*. Le cobalt incorporé était surtout lié à la surface (> à 90 %) résultant en un relâchement du calcium et du magnésium [76].

M. Teresinha Veit et al, ont étudié la biosorption du cuivre Cu (II) par la biomasse fongique morte système batch, dans les conditions : pH 4, température de 50 °C, concentration de biomasse de 3g/l, et la concentration initiale du substrat est de 100 mg/l. La capacité d'adsorption du cuivre par le champignon à été estimée à 6.20 mg/g [64].

IV.10 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption

La biomasse utilisée dans le processus de biosorption des métaux lourds peut être divisé en deux catégories :

IV.10.1 Biomasse vivante

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

L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques et cela limite leurs capacités d'adsorption [77].

IV.10.2 Biomasse morte

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 [77].

IV.11 Description de la biomasse « *Pleurotus Mutilus* »

Le règne : fungi

Classe : basidiomycètes

Ordre : tricholomatales

Famille : Pleurotus

Espèce : *Pleurotus Mutilus*



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

La *Pleurotus Mutilus* est une bactérie mycélienne gram positive appartenant à la famille des actinomycètes. C'est une bactérie filamenteuse. Son appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon. [78]

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

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

Pour quoi choisir la *Pleurotus Mutilus* ?

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

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

IV.11.1 Morphologie de *Pleurotus Mutilus*

Nous pouvons décrire la morphologie de cette espèce comme suit:

Chapeau 0,5-3cm, plan-convexe parfois à aspect pétaloïde.

Marge onduleuse plus ou moins incisée, lisse, blanc à crème et palissant en blanc d'aspect soyeux.

Lames décurrentes, moyennement serrées, plus ou moins fourchues.

Stipe central ou latéral, totalement et très finement ruineux, 0,5-1,5 x 0,2-0,4 cm.

Chair très mince et fragile, blanche, insipide et inodore [77]

IV.11.2 Composition de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de biosorption. La paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou chitosane (voir la figure ci-dessous) ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques [79].

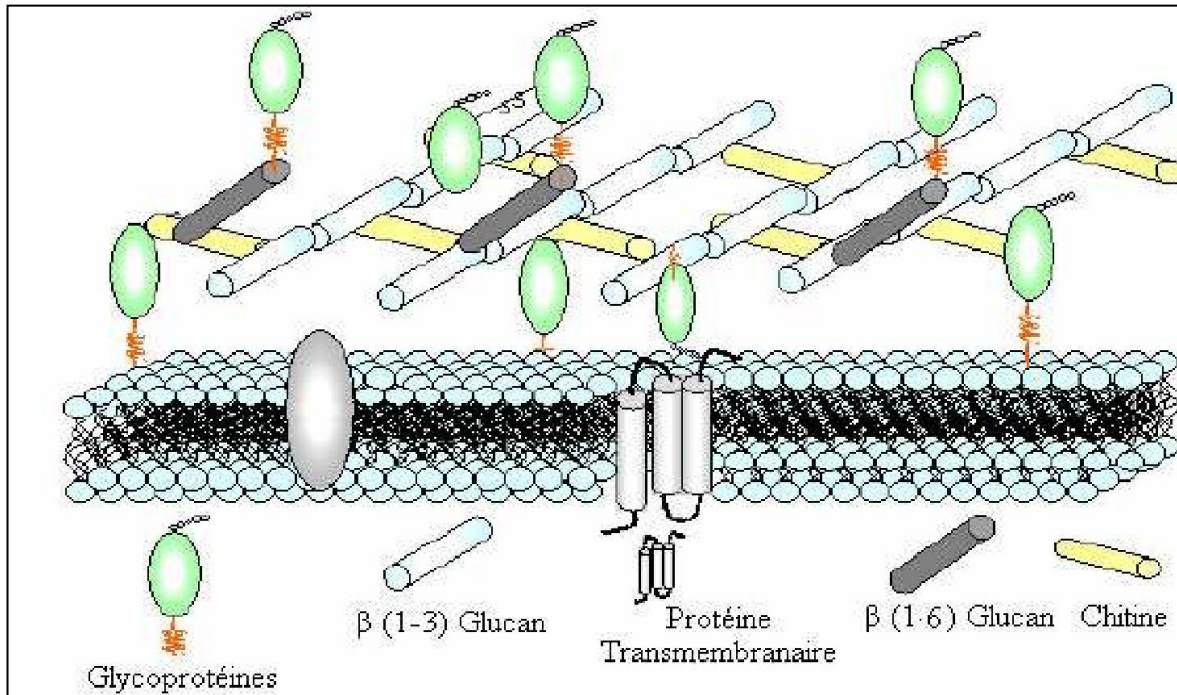


Figure IV. 2. Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique

IV.11.2.1 Structure de la chitine et le chitosane

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

Le chitosane est un polysaccharide composé par une distribution aléatoire du D-glucosamine lié en β -(1-4). Les polysaccharides (parfois appelés glycanes) sont une forme de glucides appelés dans le langage courant les sucres. La figure (IV.3) montre la structure de la chitine et de la chitosane[79].

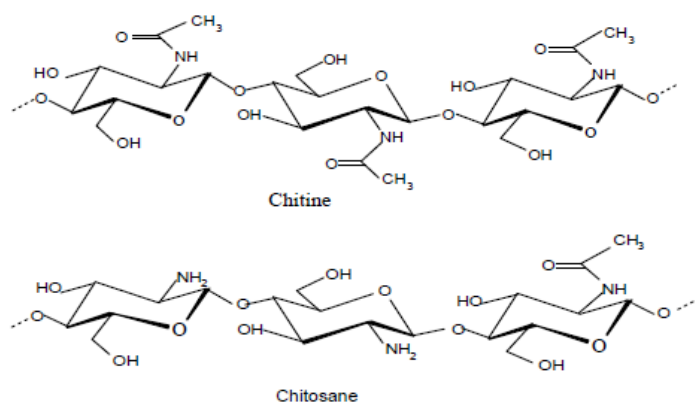


Figure IV. 3. Structure de la chitine et de le chitosane

IV.11.2.2 Structure du glucane

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

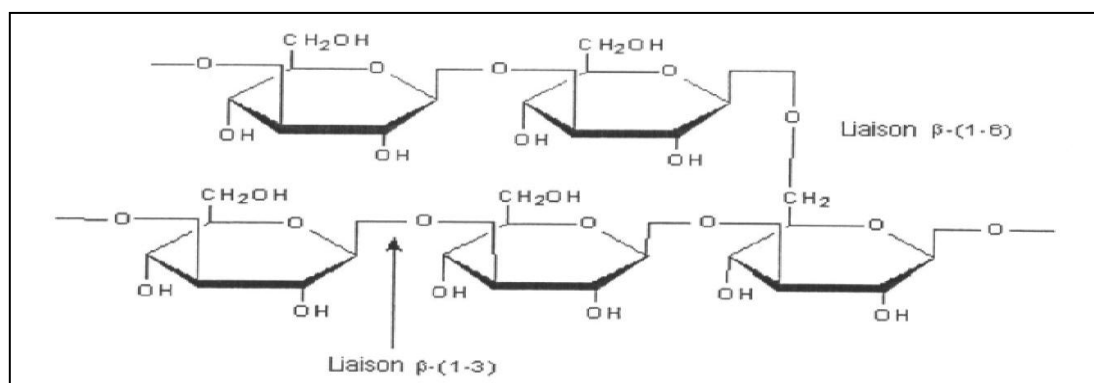


Figure IV. 4. Structure du β - glucane.

IV.11.2.3 Structure des glycoprotéines

Les glycoprotéines sont un groupe de protéines conjuguées constituées de protéines et de glucides. Les protéines sont des macromolécules constituées de longues chaînes d'acides aminés (les éléments de base). Un acide aminé est une molécule organique possédant un squelette carboné et deux fonctions : une amine ($-\text{NH}_2$) et un acide carboxylique ($-\text{COOH}$).

Les glucides appartiennent à famille de molécules dont la formule chimique brute est dans la plupart des cas $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$, ce qui explique qu'ils sont également nommés hydrates de carbone.

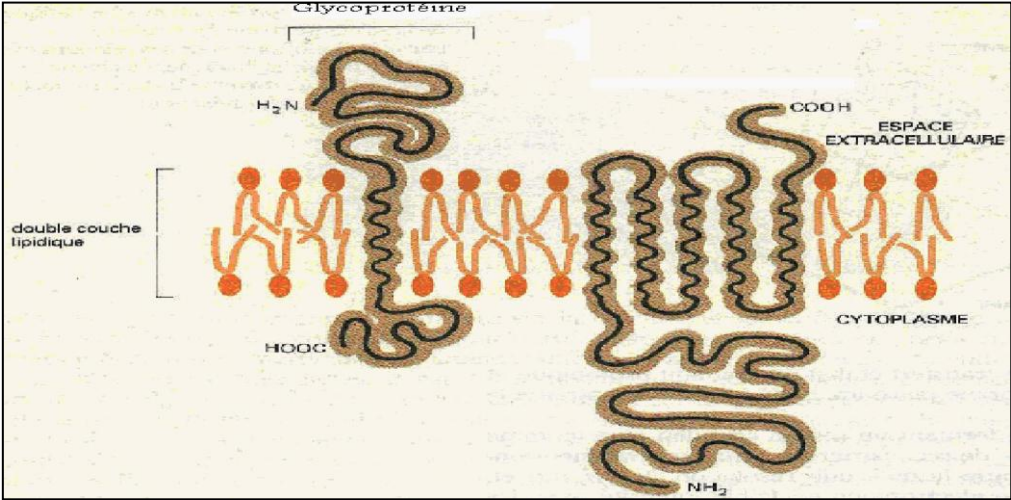


Figure IV. 5. Structure du Glycoprotéine

Partie expérimentale

*Chapitre V : Caractérisation
de la biomasse*

V.1 Introduction :

Avant d'entamer l'étude du protocole expérimental, nous avons trouvé nécessaire de bien présenter notre biomasse et ses caractéristiques physico-chimiques et structurale.

La biomasse *Pleurotus mutilus* est une biomasse végétale, elle nous a été fournie par l'unité de fabrication des antibiotiques « SAIDAL » de Médéa. Elle est utilisée pour la production de la pleuro mutiline (antibiotique destiné aux animaux). La biomasse utilisée dans notre étude constitue un rejet de l'unité de SAIDAL.

A l'état brut cette biomasse est sous forme de poudre de couleur beige.

Avant de l'utiliser dans nos essais cette dernière a suivi des prétraitements physiques.

V.2 Prétraitement physique de la biomasse:

Ce Prétraitement consiste en plusieurs lavages répétés à l'eau distillée. La biomasse est ensuite séchée à l'étuve à une température de 50 ° C pendant 24 heures, avant de subir un broyage mécanique et enfin un tamisage pour obtenir des granulométries de 250µm < d < 315µm

V.3 Les caractéristiques physico-chimique de la biomasse

- **Granulométrie :**

Les granulométries des poudres sont obtenues par un système de tamisage, dont les diamètres sont de Comprise entre 250µm < d < 315µm

- **Le taux d'humidité**

Le biosorbant de masse M_0 est soumis à un séchage dans l'étuve à une température de 110°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante M_i après une durée 24 heures.

L'humidité est donnée par la relation suivante :

$$h = \frac{(M_0 - M_i)}{M_0} \quad (\text{eq. V. 1})$$

Avec :

h : humidité en pourcentage (%)

M_0 : masse du biosorbant avant le séchage (g)

M_i : masse du biosorbant après le séchage (g)

- **La densité réelle :**

Le biosorbant est mis dans une étuve à 110° C pour la déshydratation, nous mettons une certaine quantité M_0 dans un pycnomètre taré qui va être rempli par le méthanol et ensuite pesé.

La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au volume réel du biosorbant utilisé, la densité réelle ρ_r est déduite de la relation suivante :

$$\rho_r = \frac{M_0}{\left[V_T - \left(\frac{M_m}{\rho_m} \right) \right]} \quad (\text{eq. V. 2})$$

Avec :

M_0 : masse du biosorbant (g).

$\rho_m=0.792$ g/cm³: masse volumique du méthanol.

V_T : volume total du pycnomètre = 10 ml

M_m : masse du méthanol remplissant le pycnomètre (g).

- **Densité apparente :**

La méthode consiste à remplir un pycnomètre de volume de 10 ml par une quantité de biosorbant de masse M. On fait secouer l'ensemble pour éviter l'adhésion des particules sur les parois du pycnomètre, et d'assurer ainsi un bon tassement des grains. La connaissance de la tare et de la masse totale, permet de calculer la masse de l'échantillon M.

La densité apparente d_{app} est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{M}{V} \quad (\text{eq. V. 3})$$

Avec :

M : masse de l'échantillon (g).

V =10 ml : volume du pycnomètre.

Tableau V.1.Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant

Paramètres	Biomasse brute
Granulométrie (µm)	250-315
Humidité (% massique)	4,2
ρ_{app} (g/cm ³)	0,57
$\rho_{réelle}$ (g/cm ³)	1,03
Surface spécifique (m ² /g)	0,147

V.4 Titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique est une méthode qui permet à la fois d'avoir une idée sur les groupements existants sur la surface, ainsi que la détermination de la charge globale de la biomasse [80]. Il est possible de faire une détermination qualitative des groupements carboxyliques et amines présents sur la paroi de la biomasse.

Les essais sont réalisés comme suit:

Le titrage potentiométrique a été réalisé en utilisant une série d'erenmeyers contenant 1g de biomasse (lavée et séchée), en présence des solutions de 50ml de KNO_3 (0,1 mol/l). Ces solutions ont été maintenues sous agitation pendant 2 heures. Ensuite différents volume de base ou d'acide (NaOH /HCl) de concentration (0,1 mol/l) sont ajoutés à ces solutions.

Ces dernières sont maintenues sous agitation pendant 24 heures. On mesure le pH à l'équilibre à l'aide d'un pH-mètre.

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

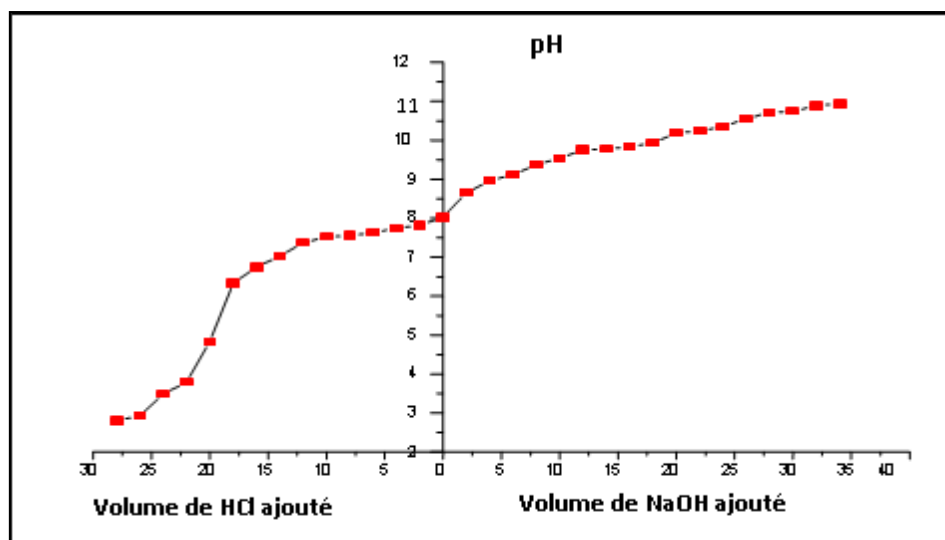


Figure V. 1. Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et de NaOH ajoutés

A partir de la figure (V.1), on constate que nous avons deux valeurs de pKa à savoir $\text{pKa}_1 = 5$ et $\text{pKa}_2 = 8,5$ relative à la présence des groupements $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_2$ sur la surface de la biomasse.

V.5 Charge globale de la biomasse

La charge globale de la biomasse est l'une des caractéristiques la plus importante. Pour connaître la charge de la biomasse en fonction du pH; nous utiliserons les données du titrage potentiométrique, en se servant de la relation suivante [80]:

$$\text{Charge} \left(\frac{C}{m^2} \right) = F \times \frac{[C_a] - [C_b] + [OH^-] - [H_3O^+]}{S \cdot [C_{biomasse}]} \quad (\text{eq.V.4})$$

Avec :

[OH⁻]: Concentration des ions hydroxyde dans la solution (mol/l)

[H₃O⁺]: Concentration des ions hydronium dans la solution (mol/l)

S: Surface spécifique (m²/g)

F: Constante de Faraday (c/mol)

C_{Biomasse}: Concentration de la biomasse dans la solution (g/l)

C_a : Concentration de l'acide (mol/l)

C_b : Concentration de la base (mol/l)

$$C_a = \frac{0,1 \times V_{HCl}}{V_{total}} \quad (\text{eq.V.5})$$

$$C_b = \frac{0,1 \times V_{NaOH}}{V_{total}} \quad (\text{eq.V.6})$$

La figure (V.2) représente l'évolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu.

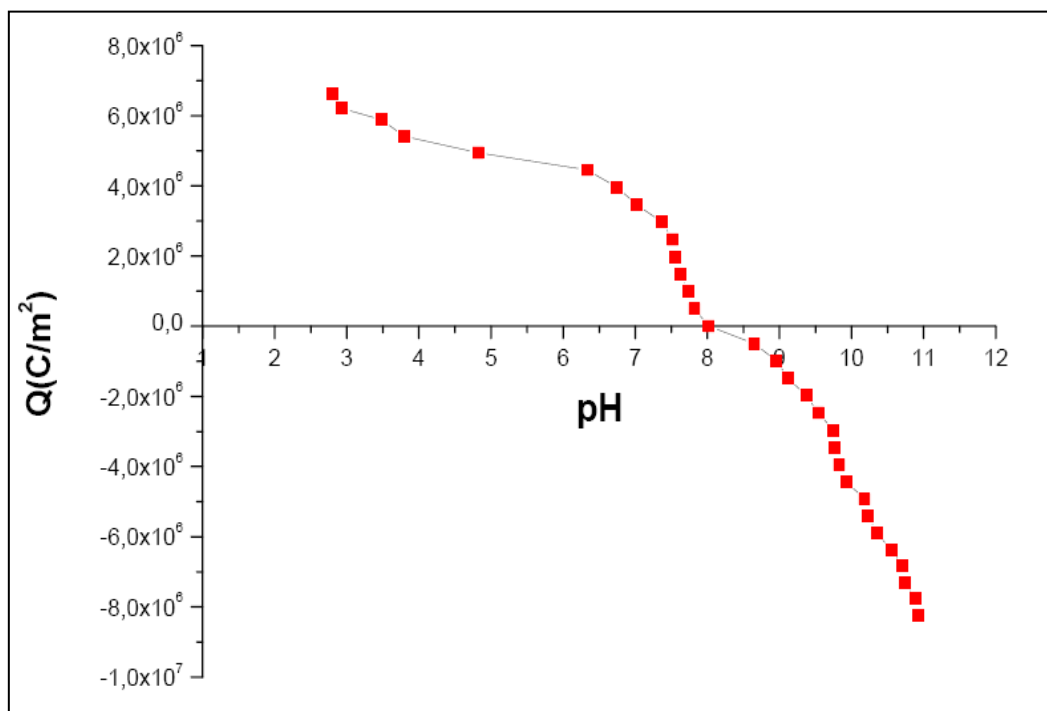


Figure V. 2. Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH

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

V.6 Capacité d'échange ionique

Dans les mêmes conditions que le titrage potentiométrique de la biomasse, nous réaliserons le titrage potentiométrique de l'eau distillée en absence de la biomasse. Dans ces conditions des volumes des solutions de HCl (0,1M) et de NaOH (0,1M) sont ajoutés à l'eau distillée. Ces solutions sont maintenues sous agitation pendant 24 heures. Des pH stables sont ainsi mesurés.

La capacité d'échange ionique est calculée à partir de la relation suivante [81] :

$$q_i = \frac{C(V_1 - V_2)}{1000 m} \quad (\text{eq.V.7})$$

Avec

q_i : La capacité d'échange ionique (mol/g) ;

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

V_1 : Le volume de l'acide ou de la base ajouté à la solution contenant de la biomasse (ml) ;

V_2 : Le volume de l'acide ou de la base ajouté à la solution en absence de la biomasse (ml) ;

m: La masse de la biomasse (g).

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

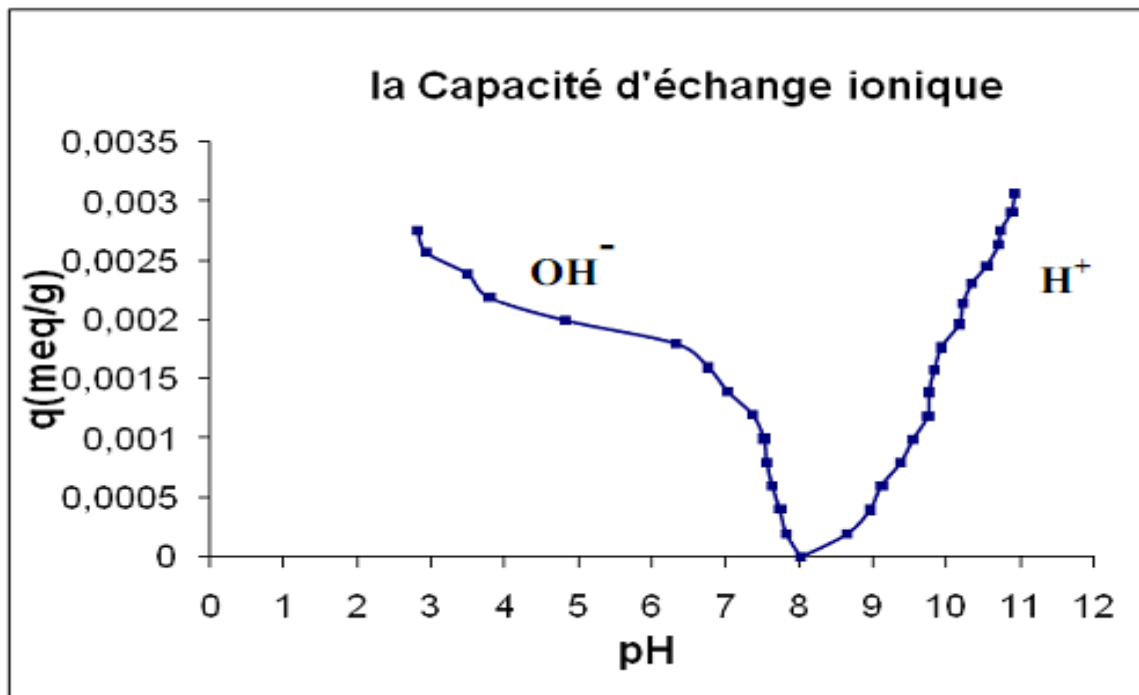


Figure V. 3. Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.

Cette figure (V.3) permet de suivre l'évolution des quantités des groupements OH^- et H^+ présents sur la surface de la biomasse en fonction du pH de la solution.

V.7 Détermination des caractéristiques structurales

V.7.1 Analyse par spectres Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse

Pour connaître les différents groupements chimiques existants sur la paroi de la biomasse, nous avons réalisé une analyse spectroscopique à infrarouge. Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type FTIR 4800S (Perkin Elmer).

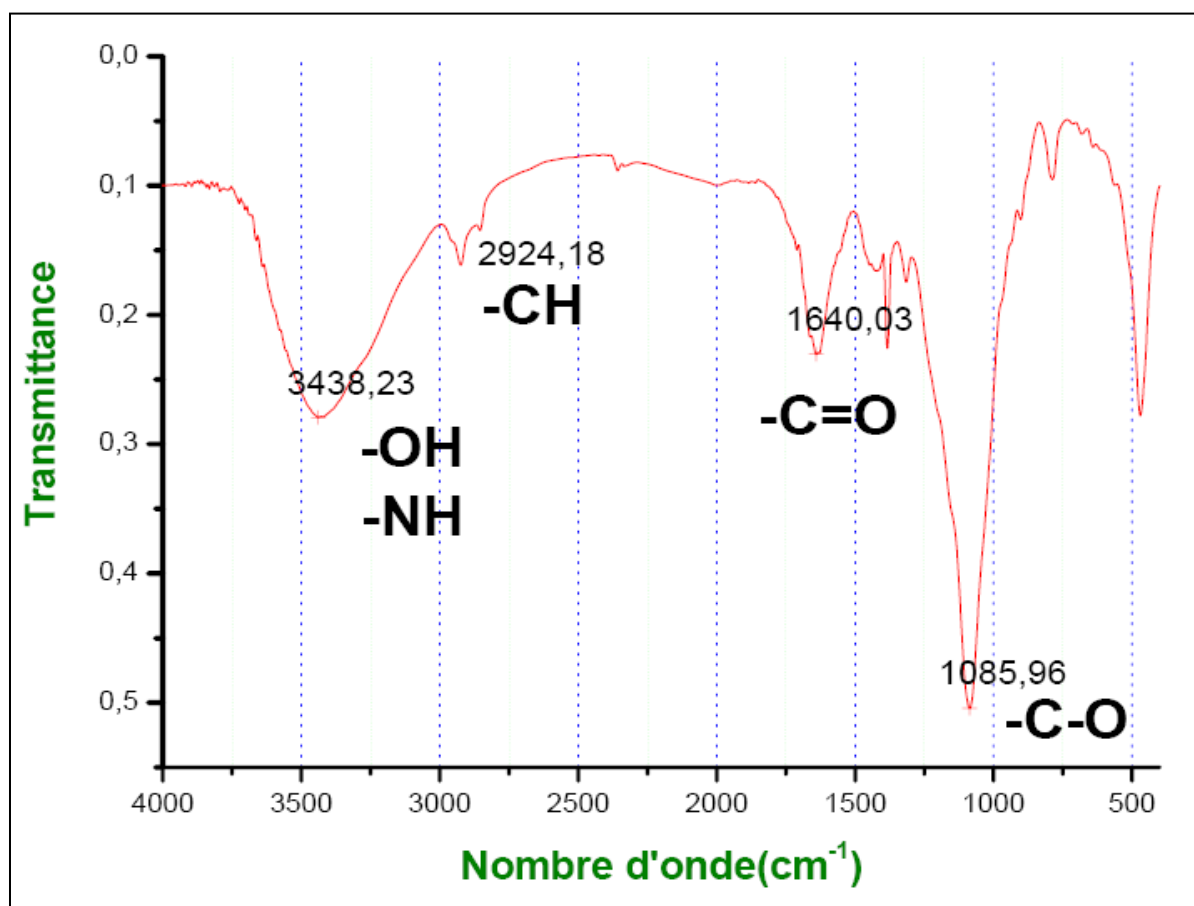


Figure V. 4. Spectre infrarouge de la biomasse *Pleurotus Mutilus*

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

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.7.2 Analyse structurale par spectrométrie de fluorescence X

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

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 (%).

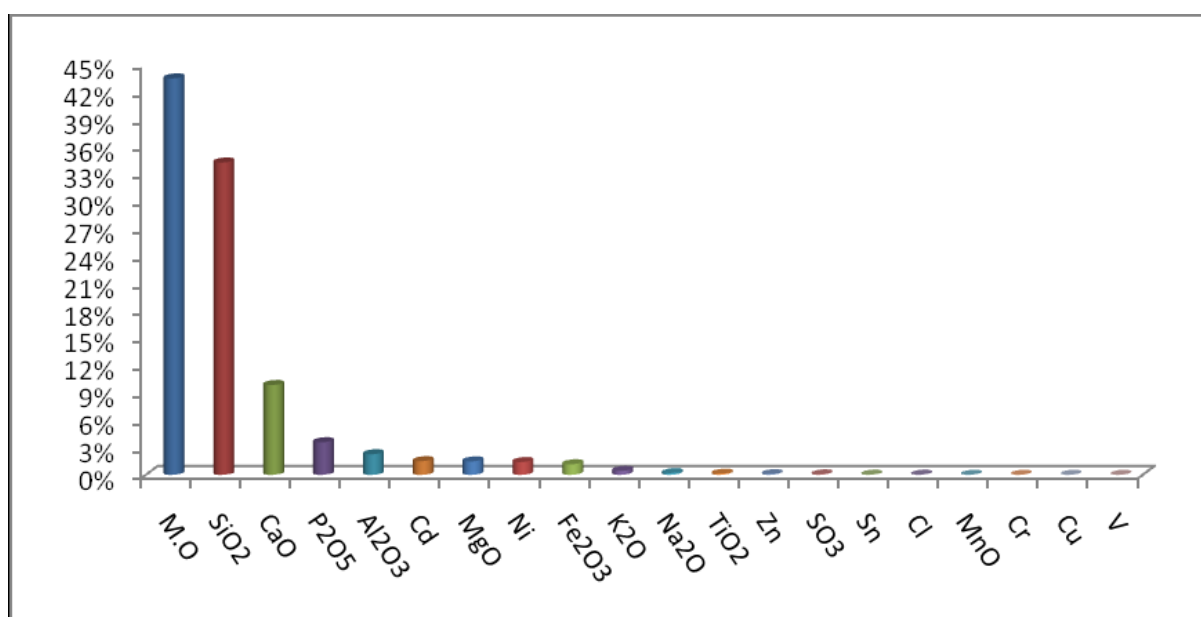


Figure V. 5. Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X

Chapitre VI :
Etude expérimentale de la
biosorption

VI.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons l'élimination de trois métaux lourds à savoir le fer, le manganèse et le nickel d'une solution aqueuse en présence d'un biosorbant. La biomasse utilisée dans notre étude est la *Pleurotus mutilus*. Le fer et le manganèse se retrouvent dans les eaux de barrages et le nickel qui est issu d'un effluent industriel, ces métaux sont situés dans une même période du tableau périodique avec des propriétés physiques voisines mais qui se comportent différemment en solutions aqueuses.

La procédure adoptée pour l'élimination des ions du fer et manganèse à l'état de trace c.à.d des concentrations inférieures à 50 mg/l est l'adsorption sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* ».

Du plus, l'élimination du nickel d'un effluent industriel concentré consiste à combiner deux procédés bien connue à savoir la précipitation c.à.d. d'un ajout d'agent chimique dans notre cas le NaOH et l'adsorption sur une biomasse pour éliminer les traces du nickel présent en solution après la première opération de précipitation.

L'élimination du fer et de manganèse a été étudié en fonction des différents paramètres à savoir concentration initiales des ions, le pH et la présence d'un mélange des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Des essais de régénération de la biomasse a été faite en utilisant des solutions HNO_3 H_3PO_4 EDTA de concentrations de (4M) et (6M).

VI.2 Préparation d'une solution de mélange métallique (Fe^{3+} , Mn^{2+})

Les solutions d'ions métalliques Fe^{3+} et Mn^{2+} ont été préparé à partir des sels Trichlorure de fer six fois hydraté et dichlorure de manganèse deux fois hydraté, leurs caractéristiques :

Tableau VI. 1. Les produits utilisés

Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Purité %
Trichlorure de fer	$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	270,3	98
Chlorure de manganèse	$\text{MnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	162	98

VI.3 Caractéristiques de l'effluent industriel utilisé contenant les ions nickel

Pour l'étude de la biosorption du nickel, on a utilisé un effluent avec les caractéristiques suivantes :

Tableau VI. 2. Caractéristiques de l'effluent industriel

C ₀ (mg/l)	Turbidité (NTU)	pH	Conductivité (ms/cm)
13	16,20	0,7	8. 10 ⁻²

VI.4 Les différents produits utilisés :

Le tableau suivant illustre les caractéristiques des produits utilisés :

Tableau VI. 3. Les différents produits utilisés

Les produits	La masse molaire (g/mol)	La pureté
Ni(NO ₃) ₂ ,6H ₂ O	290,81	97%
Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	236,15	98,5%
MgCl ₂ , 6H ₂ O	203,2	98%
KCl	74,56	99%
NaNO ₃	84,99	99%
NaOH	40	Pur
HCl	36,46	37%
EDTA	372,24	Pur
HNO ₃	63,01	69%
H ₃ PO ₄	98	85%

VI.5 Mode opératoire

VI.5.1 Effet de la concentration initiale :

Toutes les expériences ont été effectuées en batch, dans un bécher en mettant en contact et sous agitation une quantité définie de concentration 3mg/l de la biomasse avec des solutions contenant de différents concentration des métaux lourds (Fe⁺³, Mn⁺²).et nous varions les concentrations initiales en métaux

VI.5.2 Effet de présence des autres ions :

On prépare une solution de 1 g/l contient simultanément les ions les ions : Fe^{3+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ .

Le mélange est met sous agitation avec la biomasse pendant 30 min .Nous effectuons ensuite des dilutions pour réaliser nos essais

VI.5.3 La désorption:

Après l'étude de l'adsorption du fer et de manganèse à une concentration initiale de 50 mg/l, et la décantation, on récupère la biomasse et on la lave par l'eau distillée, puis après un temps de décantation, la biomasse récupérée, est mise eu solution de 500 ml pendant 1h de chacun des acide : l'EDTA, HNO_3 et H_3PO_4 .

On laisse le mélange se décante, puis on mesure ensuite la concentration du filtrat.

VI.5.4 La biosorption du Nickel:

On prend 100 ml d'effluent industriel, et on le titre par de NaOH de concentration : 4M et 6M, après la précipitation on filtre, on verse le NaOH jusqu'à ou il n'y aura plus de précipitation, le volume obtenu sert à l'étude de l'adsorption sur la biomasse.

VI.6 Technique d'analyse :

Après filtration et dilution. Les concentrations résiduelles des métaux sont déterminées par le spectrophotomètre d'adsorption atomique à flamme, à une longueur d'onde de : 248,3 nm pour le fer et 280,1 nm pour le manganèse,et 341,5 nm pour le nickel

La quantité adsorbée à l'équilibre est calculée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_b} \quad (\text{eq. VI. 1})$$

Avec :

q_e : Capacité de fixation ou d'adsorption (mg.g^{-1})

C_0 : Concentration initiale du métal (mg.l^{-1})

C_e : Concentration résiduelle du métal (mg.l^{-1}).

C_b : Concentration de la biomasse dans la solution (g.l^{-1})

VI.7 Etude de l'influence des concentrations initiales sur la biosorption du mélange fer et de manganèse en mélange

VI.7.1 Pour le pH=2 :

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Diamètre des particules de biomasse $250\mu\text{m} < d < 315\mu\text{m}$
- Température $T = 18^\circ\text{C}$
- Durée d'agitation $t = 30 \text{ min}$
- Concentration en biomasse $C_b = 3\text{g/l}$
- Vitesse d'agitation $W = 250 \text{ trs/min}$
- pH=2
- Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 0 \text{ à } 300 \text{ mg/l}$

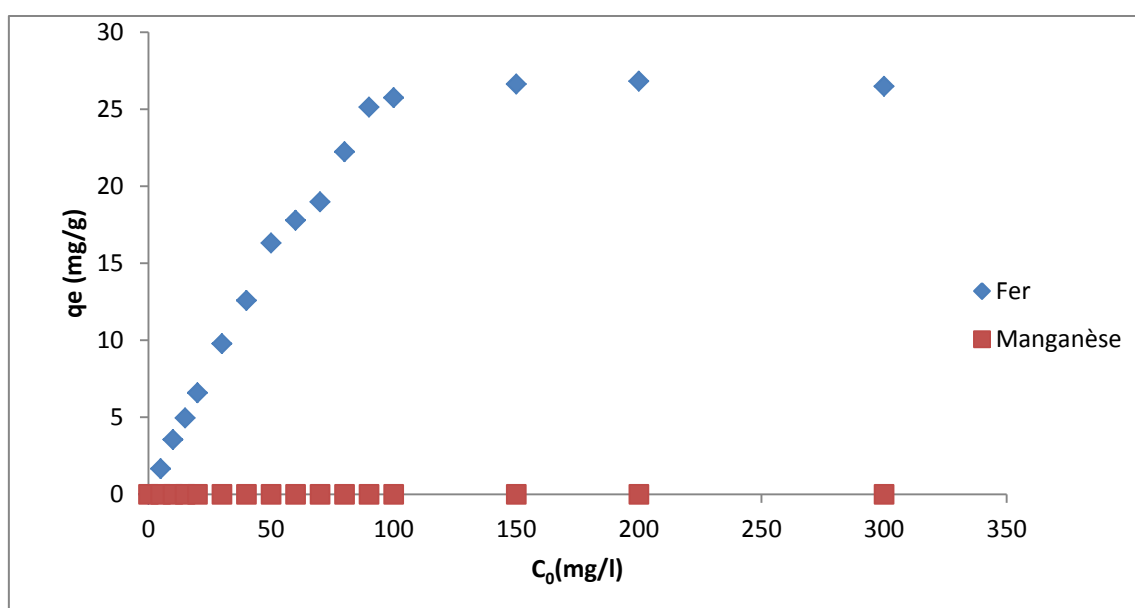


Figure VI. 1. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de fer et de manganèse à pH=2

La capacité de biosorption de fer enregistre un accroissement de 1,66 à 26,49 mg/g, respectivement pour des concentrations de 5 à 300 mg/L. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de fer augmente. Plus le nombre d'ions en solution augmente, implique une capacité d'adsorption plus élevée. Contrairement au manganèse Nous observons une capacité d'adsorption nulle

Les groupements fonctionnels présents sur les parois de la biomasse à savoir les groupements $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_2$ sont responsables de la fixation des ions Fe^{3+} . Nous pouvons dire alors que la fixation des ions métalliques sur la biomasse est due probablement aux mécanismes d'échange d'ions et d'attraction électrostatique entre les anions COO^- et les ions cationiques (Fe^{3+}) et (Mn^{2+})

VI.7.2 Pour le pH=8,5

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Diamètre moyen des particules de biomasse : $250\mu\text{m} < d < 315\mu\text{m}$
- Température $T = 20^\circ\text{C}$
- Durée d'agitation $t = 30 \text{ min}$
- Concentration en biomasse $C_b = 3\text{g/l}$
- Vitesse d'agitation $W = 250 \text{ trs/min}$
- $\text{pH} = 8,5$
- Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 0 \text{ à } 1500 \text{ mg/l}$

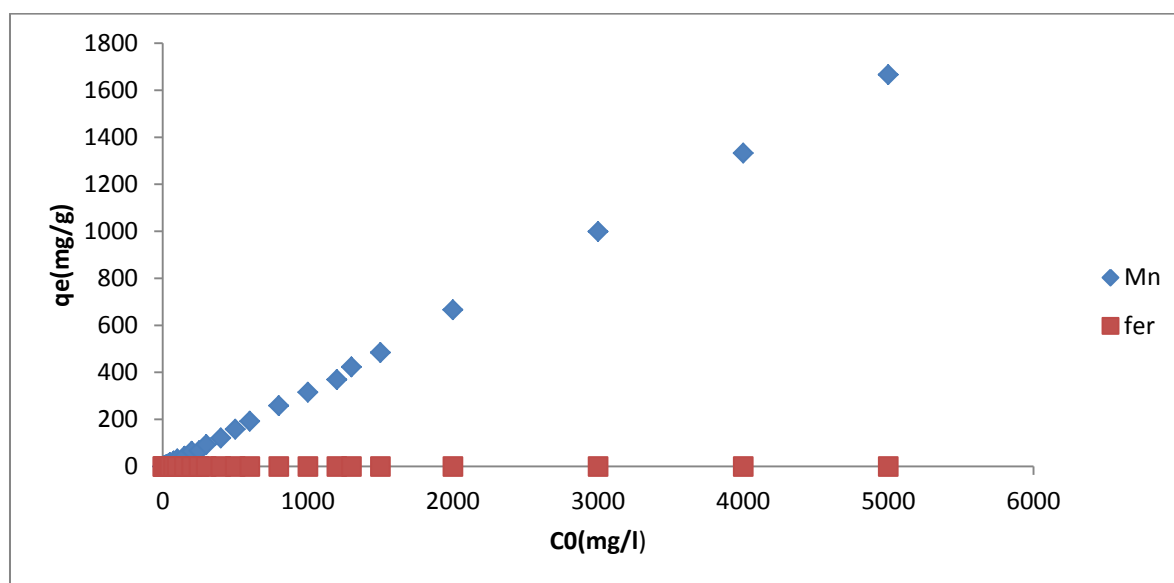


Figure VI. 2. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de fer et de manganèse à $\text{pH} = 8,5$

A $\text{pH} = 8,5$ les concentrations résiduelles du fer sont nulles puisque au-delà de $\text{pH} = 2$ l'élimination des ions Fe^{3+} est due principalement au phénomène de précipitation.

La quantité éliminée augmente avec la concentration initiale pour le manganèse sans atteindre le palier de saturation cela conduit à penser qu'il y a d'autres phénomènes qui interviennent dans l'élimination de manganèse à savoir la précipitation pour le manganèse, nous constatons que l'adsorption est accompagnée par la précipitation.

VI.8 Application de différentes isothermes d'adsorption

Dans le but de déterminer le meilleur modèle régissant l'adsorption du fer et de manganèse en mélange sur la biomasse *Pleurotus mutilus*, des modèles empiriques ont été utilisés à savoir : Langmuir, Freundlich, Dubinin, Temkin, Redlich Peterson, Harkin et Henderson.

VI.8.1 Isotherme de Langmuir :

La représentation de l'isotherme de ce modèle vérifiée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (eq.VI.1)$$

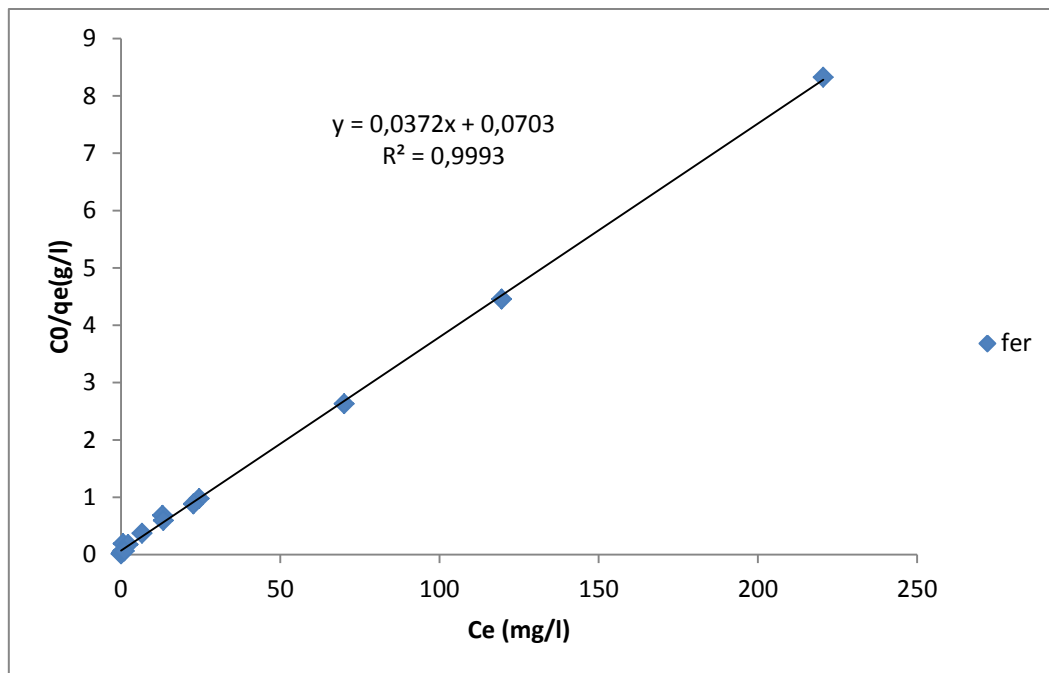


Figure VI. 3 . Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de Fe³⁺ dans le mélange à pH=2

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

Tableau VI. 4. Valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du (Fe^{3+}) en mélange a pH=2

b	q_{max} (mg/g)	R^2
0.52	26,88	0,99

VI.8.2. Modèle de Freundlich :

La représentation de l'isotherme de ce modèle vérifiée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (\text{eq. VI. 2})$$

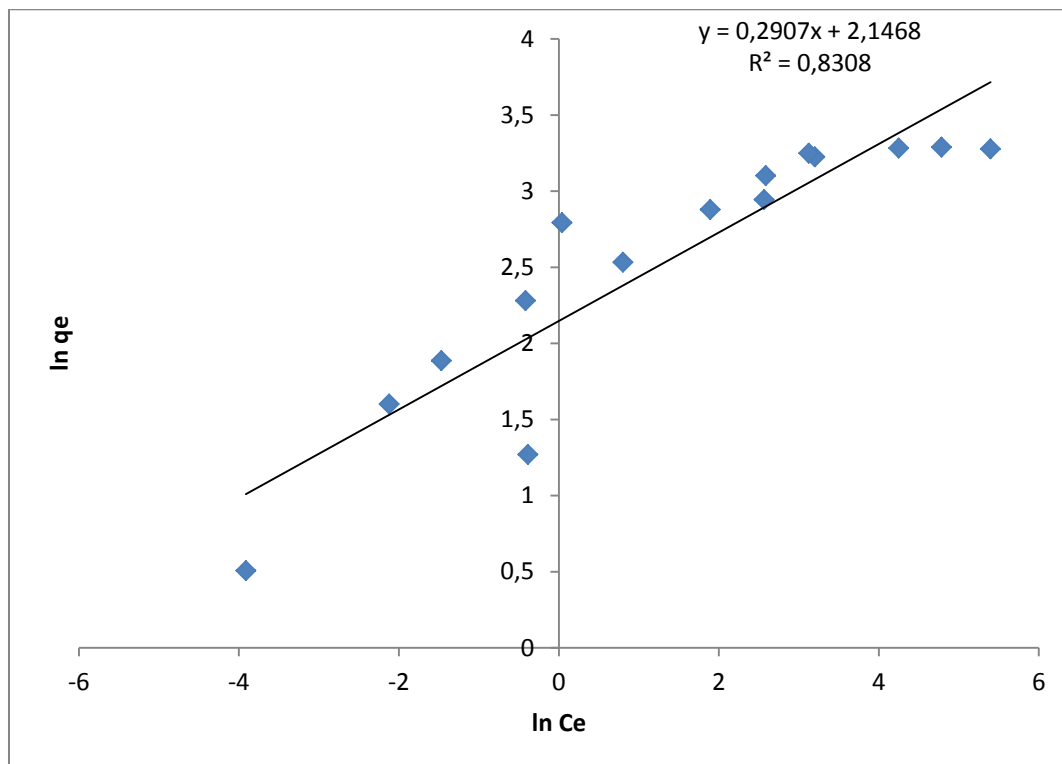


Figure VI. 4. Application de modèle de Freundlich dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} dans un mélange a pH=2

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

Tableau VI. 5. Valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de (Fe^{3+}) en mélange a pH=2

n	K_f	R^2
3,43	8,55	0,83

VII.8.3. Modèle de Dubinin :

La formule générale des isothermes de ce type est la suivante

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (eq.VI.3)$$

Sachant que

$$\varepsilon^2 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right)$$

avec : $R=8,32 \text{ J/mol.K}$ et $T=291 \text{ K}$

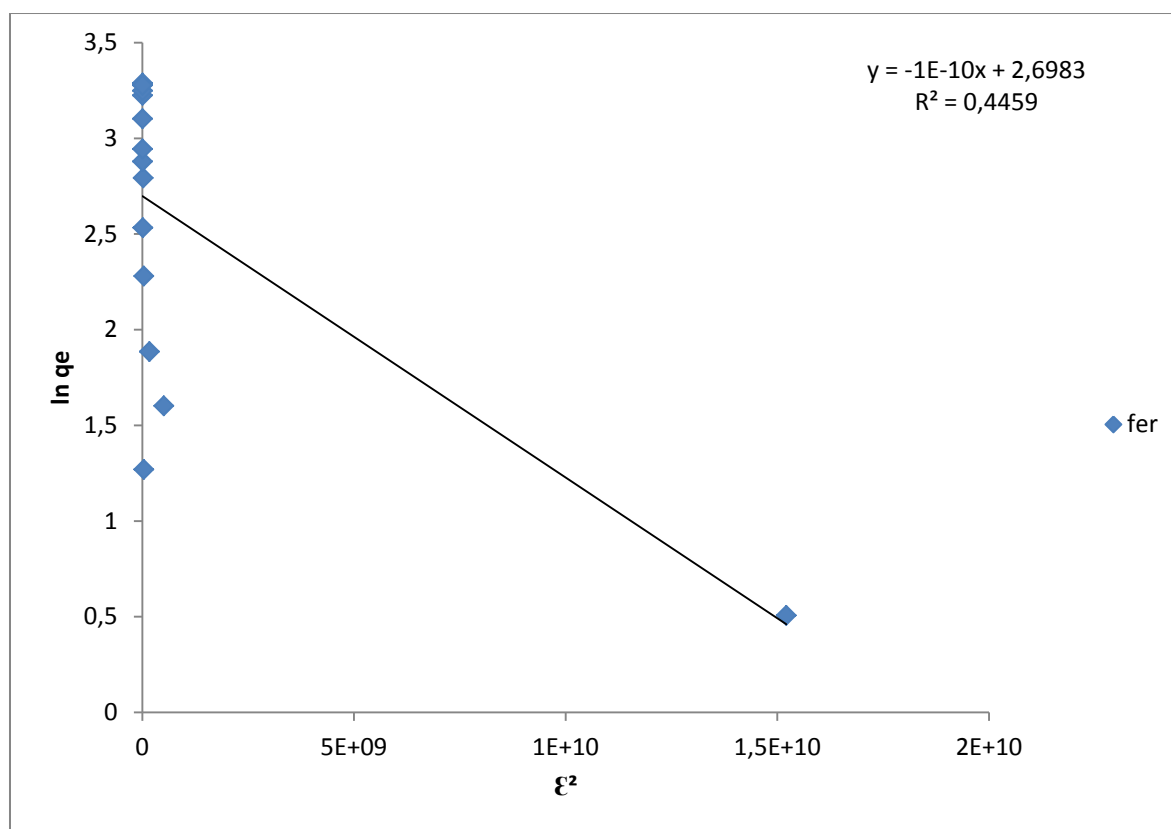


Figure VI. 5. Application de l'isotherme de Dubinin dans le cas d'adsorption de (Fe^{3+}) dans le mélange à pH=2

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

Tableau VI. 6. Valeur des paramètres du modèle de dubinin dans le cas d'adsorption de (Fe^{3+}) en mélange a pH=2

q max (mg/g)	β	R ²
14,85	10^{-6}	0,44

VII.8.4 Modèle de Temkin :

La formule générale des isothermes de ce type est la suivante

$$qe = \left(\frac{RT}{B}\right) \ln(K_t Ce) \quad (eq.VI.4)$$

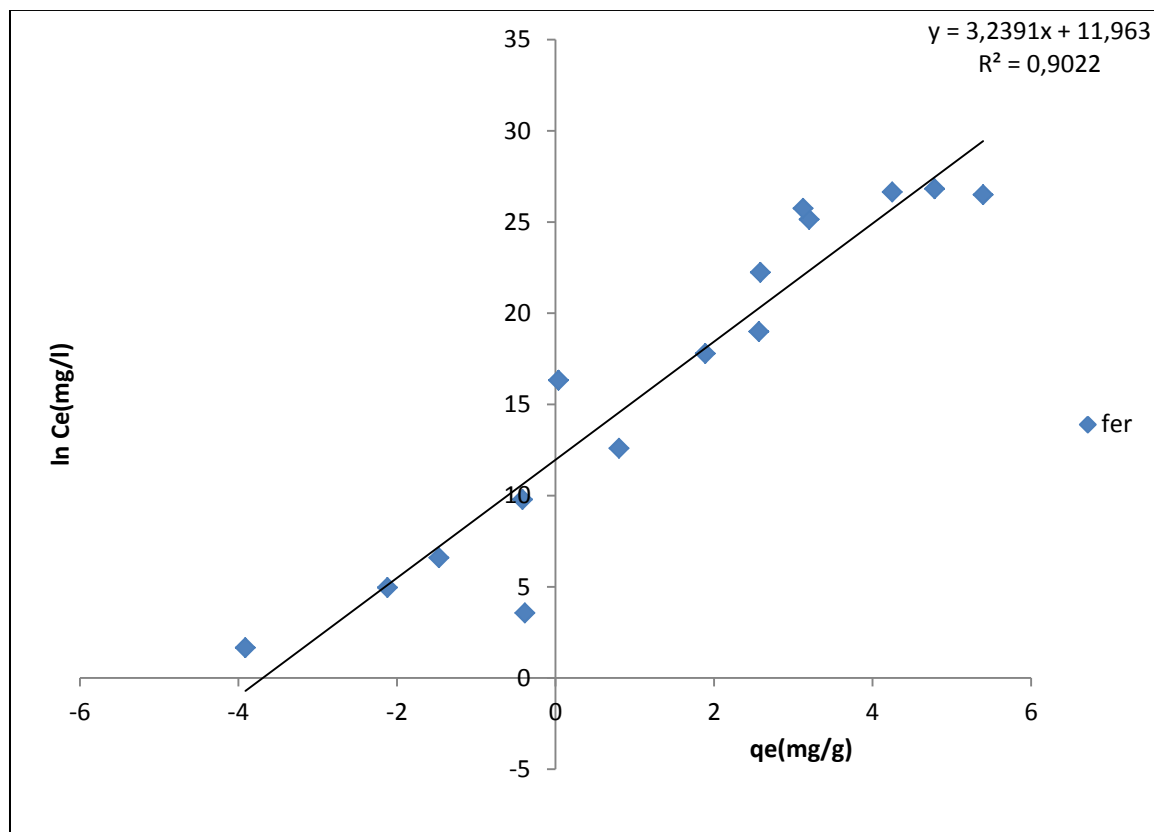


Figure VI. 6. application de l'isotherme de Temkin dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} dans un mélange à pH=2

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

Tableau VI. 7. Valeur des paramètres du modèle de Temkin dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange a pH=2

K_t	B	R^2
40,17	746 ,56	0,90

VII.8.5 Modèle de Redlich-Peterson :

La formule générale des isothermes de ce type est la suivante

$$\ln \left(Kr \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln a_r + b_r \ln C_e \quad (\text{eq. VI. 5})$$

Sachant que : $Kr = q_{\max} * b$

q_{\max} et b paramètres de Langmuir calculé précédemment

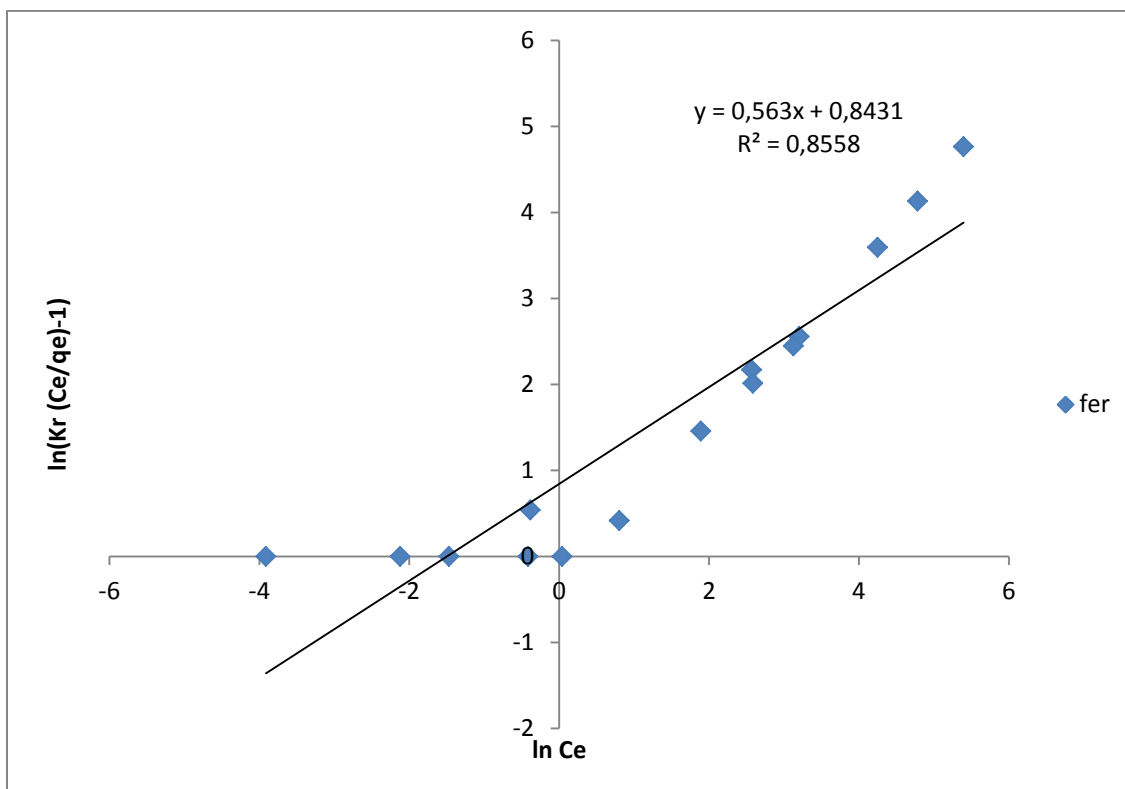


Figure VI. 7. Application de l'isotherme de Redlich-Peterson dans le cas d'adsorption de (Fe^{3+}) dans un mélange à pH=2

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

Tableau VI. 8. Valeur des paramètres du modèle de Redlich-Peterson dans le cas d'adsorption de Fe^{3+} en mélange a pH=2

a_r	b_r	R^2
2,32	0,56	0,85

VI.8.6. Modèle de Hakin-Henderson :

La formule générale des isothermes de ce type est la suivante

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln K - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{eq. VI. 6})$$

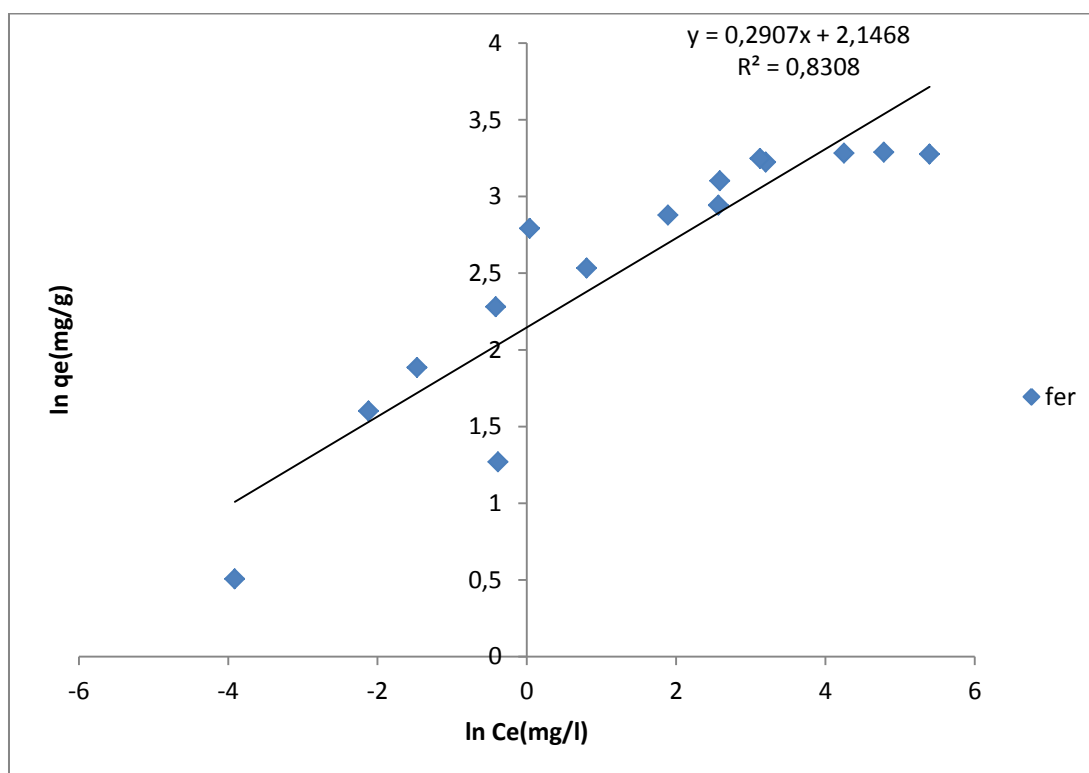


Figure VI. 8. Application d'isotherme de Hakin-Henderson dans le cas d'adsorption de (Fe^{3+}) dans un mélange a pH=2

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

Tableau VI. 9. Valeurs des paramètres du modèle de Harkin-Henderson dans le cas d'adsorption des ions (Fe^{3+}) en mélange à $\text{pH}=2$

n	k	R ²
-3,43	$16,20 \cdot 10^{-4}$	0,83

Vue l'application de ces modèles, il apparaît que l'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir, ce qui nous permet de dire que l'adsorption de fer en mélange est monocouche.

VI.9 L'effet de présence des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} sur l'adsorption du fer et le manganèse

La présence des autres ions dans la solution est l'un du paramètre qui influence sur adsorption des ions métalliques

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Diamètre des particules de biomasse : $250 \mu\text{m} < d < 315 \mu\text{m}$
- Température $T = 18^\circ\text{C}$
- Durée d'agitation $t = 30 \text{ min}$
- Concentration en biomasse $C_b = 3\text{g/l}$
- Vitesse d'agitation $W = 250 \text{ trs/min}$
- $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=8,5$
- Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- Concentration en ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) $= 50\text{mg/l}$

Tableau VI. 10. Adsorption du fer et du manganèse en présence des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} en mélange

	(Fe^{3+}) à $\text{pH}=2$	(Mn^{2+}) à $\text{pH}=8.5$
$q_e(\text{mg/g})$ en absence des ions	16,32	14,67
$q_e(\text{mg/g})$ en présence des ions	11,77	11,56

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la présence en solution des ions Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+ , affecte sensiblement la capacité d'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} . Une diminution notable de la capacité d'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} a été observée en présence simultanée de ces ions.

Cela est dû au fait qu'il y a une compétitivité entre les métaux lourds et les autres ions présents en solution.

VI.10 Eude de la désorption

Dans cette partie on va examiner la capacité de l'EDTA, HNO_3 et H_3PO_4 à régénérer la biomasse. Les conditions suivantes ont été adoptées pour réaliser l'adsorption et la désorption :

- Diamètre des particules de biomasse : $250 \mu\text{m} < d < 315 \mu\text{m}$
- Température $T = 18^\circ\text{C}$
- Durée d'agitation $t = 30 \text{ min}$
- Concentration en biomasse $C_b = 3\text{g/l}$
- Vitesse d'agitation $W = 250 \text{ trs/min}$
- $\text{pH}=2$ et $\text{pH} = 8,5$
- Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- Concentration de l'EDTA, HNO_3 et H_3PO_4 : $C_a=4\text{M}$ et $C_a=6\text{M}$

VI.10.1 Désorption du fer en milieu acide :

$$C_e (\text{Fe}^{3+}) = 1,04 \text{ mg/l}$$

$$m_{\text{ads}} = V(C_0 - C_e)$$

$$m_{\text{dés}} = V \cdot C_e$$

$$m_{\text{ads}} = 24,48 \text{ mg}$$

$$\% \text{ de régénération} = (m_{\text{dés}}/m_{\text{ads}}) \cdot 100$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau VI. 11. Le pourcentage de régénération de la biomasse relative aux essais réalisés à $\text{pH}=2$

Milieu utilisé	EDTA (4M)	HNO_3 (4M)	H_3PO_4 (4M)
C_e (mg/l)	0,57	0,92	1,25
$M_{\text{dés}}$ (mg)	0,28	0,46	0,62
% de régénération	1,16	1,88	2,55

Tableau VI. 12. Le pourcentage de régénération de la biomasse relative aux essais réalisés à pH=2

Milieu utilisé	EDTA (6M)	HNO ₃ (6M)	H ₃ PO ₄ (6M)
C _e ' (mg/l)	8,09	12,7	13,86
m _{dés} (mg)	4,04	6,35	6,93
% de régénération	16,52	25,94	28,31

VI.10.2 Désorption du manganèse en milieu acide :

$$C_e(\text{Mn}^{2+})=5,98 \text{ mg/l}$$

$$m_{\text{ads}}=22,01$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Tableau VI. 13. Le pourcentage de régénération de la biomasse relative aux essais réalisés à pH=8.5

Milieu utilisé	EDTA(4M)	HNO ₃ (4M)	H ₃ PO ₄ (4M)
C _e ' (mg/l)	8,09	13,04	6,16
m _{dés} (mg)	4,04	6,52	3,08
% de régénération	18,37	29,62	13,99

Tableau VI. 14. Le pourcentage de régénération de la biomasse relative aux essais réalisés à pH=2

Milieu utilisé	EDTA(6M)	HNO ₃ (6M)	H ₃ PO ₄ (6M)
C _e ' (mg/l)	15,15	16,4	8,17
m _{dés} (mg)	7,575	8,2	4,08
% de régénération	34,41	37,25	18,56

Pour les essais réalisés à pH=2, L'acide phosphorique enregistre un taux de régénération de 2,55 à 28,31 pour des concentrations de 4M à 6M respectivement, donc c'est le plus efficace par rapport à l'acide nitrique et l'EDTA.

Pour les essais réalisés à pH=8.5, Un taux de régénération de 29,62 à 37,25 pour concentration de (4M) à (6M) respectivement d'acide nitrique , qui le rend le plus efficace à ce pH.

On constate pour les deux métaux que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de concentration de désorbant.

VI.11. Etude de l'élimination des ions nickel par combinaison de la précipitation et l'adsorption

Cette partie est faite pour examiner la performance de la biomasse à éliminer les faibles concentrations de nickel issue d'un effluent industriel.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

Tableau VI. 15. Valeurs de concentrations du Ni après traitement par précipitation et adsorption

Concentration de Na(OH)	4M	6M
Concentration du Ni ²⁺ après précipitation (mg/l)	17,16	0,48
Concentration du Ni ²⁺ Ni Apres adsorption (mg/l)	0	0

D'après ces résultats nous pouvons conclure que pour éliminer des grande concentrations on fait appelle à la précipitation; par contre quand on veut éliminer des faibles concentrations l'adsorption constitue le procédé adéquat d'affinage dans le traitement des effluents industriels contenant du nickel.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse était d'étudier le potentiel d'utilisation de la biomasse *pleurotus mutilus* pour le traitement d'effluents contenant des polluants métalliques par la biosorption à savoir : le Fer, le Manganèse et le Nickel, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. La biomasse morte : *Pleurotus mutilus*, qui est un sous-produit de fermentation industrielle issue de la fabrication d'un antibiotique de complexe pharmaceutique de Sidal, Médéa.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette thèse consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant : les méthodes de traitement, les différents caractéristiques des métaux étudiés, ainsi le mécanisme de la biosorption.

Cette étape a été suivie de la caractérisation par voies spectroscopiques et chimiques de la biomasse utilisée, une étude du comportement de la biomasse dans le milieu acide et basique a été faite. En milieu acide la charge globale de la surface de la biomasse brute est positive, elle s'annule à un pH=8, elle est négative pour des pH>8. A partir des résultats obtenus nous déduisons que les groupements (-COOH) et (-NH₂) sont responsable de la fixation de ces ions par différents mécanisme à savoir l'attraction électrostatique et l'échange d'ions.

Nous avons réalisé des expériences en batch: Ces expériences ont montré influence de la concentration initiale sur la biosorption de fer et de manganèse, à la lumière des résultats, à pH=2 une capacité maximale de l'ordre de 26,49 mg.g⁻¹ pour les ions Fe⁺³ est atteinte, contrairement au manganèse où sa concentration reste constante en solution

Pour un pH=8,5, La quantité éliminée augmente avec la concentration initiale pour le fer et le manganèse sans atteindre le palier de saturation cela nous permettre de dire qu'il ya des autre phénomènes qui interviennent dans l'élimination des deux métaux. En raison de la complexité de la matière biologique employée et des autres paramètres qui interviennent, il est tout à fait possible que plusieurs mécanismes pourraient intervenir dans le processus d'adsorption tels que : L'échange ionique, la complexation, la coordination, micro-précipitation, etc....

En effet, les résultats obtenus des expériences effectuées à examiner les capacités d'adsorption des ions métalliques (Fe³⁺ et Mn²⁺) sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en présence des ions (Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺), nous ont permis de juger le comportement de la biomasse vis-à-vis des ions Fe⁺³ et Mn⁺² sous l'influence des forces ioniques engendrées par

la présence de ces ions qui se traduit par une légère diminution de la quantité adsorbée par rapport à celle correspondante à l'adsorption des ions Fe^{+3} et Mn^{+2} pris seul et séparément.

Une partie de ce travail est réservé pour trouver le meilleur désorbant parmi trois acides utilisés à savoir : EDTA, H_3PO_4 et HNO_3 . L'expérience a été faite pour deux valeurs de pH : 2 et 8,5. Pour un pH=2, l'acide phosphorique enregistre respectivement un taux de régénération de 2,55% à 28,31% pour des concentrations de (4M) à (6M)

Pour un pH=8,5 des taux de régénération de 29,62% à 37,25% relative aux concentrations de (4M) à (6M) d'acide nitrique ont été obtenus.

Nous constatons pour les deux métaux que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de concentration de désorbant.

Pour étudier les performances de la biomasse à éliminer les faibles concentrations des expériences de biosorption en batch ont été faites sur un effluent industriel dans le but d'éliminer le nickel après l'opération de précipitation. Une élimination totale est obtenue après adsorption qui rend la biosorption très prometteuse pour le traitement des eaux faiblement chargée en métaux lourds.

Il demeure entendu que notre étude est loin d'être achevée, ainsi certains paramètres devraient être étudiés à savoir : l'influence de la température, l'influence de la vitesse d'agitation.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] **C.Bliefert, R.Perraud**, (2001), «chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets », De Boeck Université.
- [2] http://www.permisenvironnement.be/2012/docs/fichiers-powerpoint/eau-24-avril-2012/05_Dominique_Chibel_EloyWater.pdf »
- [3] **Le Coarer. J**, (2003), Chimie le minimum à savoir. Ed.EDP SCIENCES 65
- [4] **Y.ANDRÈS, C.FAUR-BRASQUET, C.GÉRENTE et P. LE CLOIREC**,(2005), « Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau »
- [5] <https://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/metlourd.pdf>
- [6] **K.BRIGDEN, Labounska**, (2002) "Identification of organic pollutants and heavy metal contaminants in samples collected from the vicinity of the oxiquim plant", the Sector el Salto, Vina del Mar, Chile. (ben abd rahmane mounir)
- [7] **SLAMENE Yacine et ZEKRAOUI Mohamed Ilies**, (2010), « Biosorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sur une biomasse morte *Pleurotus Mutilus*», PFE ENP
- [8] <http://www.ipeiem.rnu.tn/Hammami.pdf>
- [9] **R.Weiner**, (1975) « Euration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux » .ed. eyrolles, paris.
- [10] **J.C.Boeglin**, (1997), Inventaire des traitements d'eaux résiduaire. Techniques de l'ingenieur.j4 j3940.
- [11] **R.W.Peters**, Kuy, (1984), Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation, dans "57th industrial symposium, water pollution control federation annual conference ".pp.553-568.
- [12] **M.Wakamatsu, T.Nakahiro**, (1979), Study on the removal of heavy metal ions waste water by the precipitation-flotation method recent development Sep. Sci 67-80.
- [13] **P.C.Hayes**, (1985), Process selection in extractive metallurgy, Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.
- [14] **C.S.Broks**, (1991), Metal recovery from industrial wastes, lewis publishers inchelsea, michigan.
- [15] **Degrement**, (1978), mémoire de l'eau- tome 1.ed. tec et doc. Lavoisier, Paris.
- [16] **C.E.Chitour**, (1981), Chimie des surfaces: introduction à la catalyse .Ed.OPU.
- [17] **W.Eckenfelder**, (1982), Gestion des eaux usées urbaines et industrielles.

- [18]**R.Renk**, (1989), Treatment of hazardous wastewaters by electro coagulation, dans "3rd annual conference proceeding", colorado hazardous waste management society.
- [19]**P.Mouchet**, (2000), Traitement des eaux avant utilisation, substances dissoutes techniques de l'ingénieur. g1171.
- [20]**C.S.Brooks**, (1986), Metal recovery from industrial wastes. *j.metals*, 38, p.50-57.
- [21]**Z. Aksu**, (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants, a review, *process biochemistry*, vol. 40, p. 997-1026.
- [22]**Milande, N.Roux, J.C.Fourest, E**, (1993), Improvement of heavy metal from industrial wastes by filamentous fungi, *Récents Progrés en génie des procédés*, 25, 19-24.
- [23]**Fourest, E., Canal, C, Roux, J.C**, (1994), Improvement of heavy metals biosorption by micelial dead biomasses *Rhizopusarrhizus*, *Mucormiehei*, *Penicillium chrysogenum* : pH control and cationic activation, *F.E.M.S. Microbiol. Rev*, 14 (4), 325-332.
- [24]**R.L. Clendenen H.G. Drickamer** (1964) « *The effect of pressure on the volume and lattice parameters of ruthenium and iron* », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, n° 8, p. 865-868
- [25]<http://www.lenntech.fr/>
- [26]Programme scientifique Seine-Avale, chapitre IX : fer et manganèse
- [27]**M.Sittig**. Toxic metals –pollution control and workers protection. Noyes Data exorporation ,1976, p350
- [28]**Weber.w. j.vanvielt.B.MAnn.Arboi**. (1980) *Sci.Publ..Ami.Arbor*
- [29] **EDELIN**. F, 1998. «L'épuration physico - chimique des eaux». (Théorie et technologie, 4^{ème} Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège.
- [30]**Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER**. «Adsorption». *Techniques d'ingénieur*, J 2730.
- [31]**Naima Naib**, (2006), «Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience», *Mémoire de Magister.*, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- [32]**Mancuso T.F.** (1991), Considération of chromium as an industrial carcinogen. *Int. Conf Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.*
- [33]**Léonard, Lauwerys**. (1980), Caricnogenicity and mutagenicity of chromium. *Mur. Res.*, 76, 227-239,
- [34]**Mancuso T.F.** (1991), Considération of chromium as an industrial carcinogen. *Int. Conf Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.*
- [35]**De Flora S., Wetterhahn K.E**, (1959), Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chenu Reopolis*, 169- 244.

- [36]**R. DEJARDINS**, (1997), « le traitement des eaux », 2^{ème} édition. Revue et améliorée. Ecole Polytechnique de Montréal.
- [37]**Noureddine BARKA**, (2004), étude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. Par Université Ibn Zohr, Agadir - Diplome d'études supérieures appliquées de chimie
- [38] **N.MOUSSAOUI, A.BENMOUNAH** «contribution à l'étude de la biosorption de produits organique phénole4-nitrophénol», PFE. USTHB
- [39]**Mohammed Abdelbassat SLASLI**, (2002), « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale » université de Neuchâtel,
- [40]**F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. C'enteno; J. Chem. Soc. Faraday Trans** 90, 3689, (1994).
- [41]**F. Carrasco-Marin, A. Mueden, F. A. C'enteno, F. Stoeckli. C. J. Moreno** (1989)
- [42] **C.Chitour**, (1981), « Chimie des surface, introduction à la catalyse », Ed.OPU. Alger
- [43] **F.MEINK**, (1997), «Les eaux résiduaires industrielles», Ed.masson, Paris
- [44] **J.Fripiat**, (1971). « Chimie physique des phénomènes de surface, Application aux oxydes et aux silicates », Ed. Masson. Paris.
- [45]**MOREAU. S**, (2003), « L'adsorption et l'environnement ». ENS.
- [46]**W.J.WEBER. J.C.MORRIS**, (1992).Advances in water pollution researchind, Proc.Int.Conc.Onwater pollution Syni p 231-266-162.
- [47]**Stéphanie marsteau** ; traitement des gaz dangereux captés sur les lieu de travail ; Ed 4263.
- [48] **aldor.I, Fourest. E, Volesky. B**,(1995), Desorption of cadmium from algal biosorbent. Can.J .chem. Eng. 73 516-522.
- [49]**Cossich.ES, Da silva EA, Tavares CRG, Cardozo L,Ravagnani TMK** (2004). Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed Sargassum sp. in a Fixed- bed Column. aidsorption. 10(2).129-138.
- [50]**kim C., Lee Y.. Ong S.K.**, 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. Chemosphere 51. 845-853.
- [51]**Gurses et al**,(2006), Production of granular activated carbon from waste Rosacarina sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. J. Hasard. Mater. 131
- [52]**COUGNAUD Anthony, FAUR-BRASQUET Catherine, LE CLOIREC Pierre**. Modélisation de l'adsorption dynamique de pesticides sur filtre à charbon actif à l'aide de réseaux de neurones. Ecole des Mines de Nantes

- [53] **BR.ASQUET C, LE CLOIREC P,** (2000), Experimental data modeling using classical models and neural networks,s. *Chemical Engineering Science* ,55 ,2767- 277S.
- [54] **Freundlich, H.** 2000. *kapillarchimie*. Akademisch Verlags gesellschaft Leipzig. Germany.
- [55] **W. J. Masschelein,** (1996), *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, traduit de l'anglais par Chevolet. H, Edition Cebedoc SPRL Liege,
- [56] **A. Zumriye, F. Gonen,**(2004), Biosorption of phenol by immobilized activated Sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry* vol.39, p. 599–613.
- [57]**N.Ahalya,T.V.Ramachandra,R.D.Kanamadi,** (2006), « Biosorption of Heavy Metals » Karnataka University, Dharwad, INDIA
- [58]**B.Volesky,**(2001), « Detoxification of metal bearing effluants :biosorption fort the next century »Hydrometallurgy
- [59]**N.Kuyucak,B.Volesky,**(1988),« Biosorbents for recovery of metals from industriel solutions» *Biotechnol Lett*
- [60]**C.Ercole,Feglio,L.Toro,G.Ficara,A.Lepidi,**(1994),« Immobilization of microbial cells for metal adsorption and desorption », *Mineral Bioprocessing II*. Snowboard, Utah.
- [61]**Z.Aksu,**(2005),Application of biosorption for the removal of organic pollutants , A Review, *Process Biochemistry*, vol.40,p. 997-1026
- [62]**J.Ferguson and B.Bubela,** *Chem. Geol.* 13, 163-186 (1974).
- [63] **B. Greene, R.McPherson and D.W. Darnall,** (1987), "Algal sorbents for selective metal ionrecovery," *Metals speciation, separation and recovery*, J.W. Patterson and R. Pasino (Editors), Lewis, Chelsea, MI, pp. 315-338
- [64]. **M. Tsezos,** (1990), "Engineering aspects of metal binding by biomass," *Microbial mineral recovery*, H.L. Ehrlich and C.L. Brierley, McGraw-Hill, New York, pp.325-340.
- [65]**A.Chergui** Electro-oxydation et biosorption dans le traitement des effluents cyanurés
Thèse de doctorat d'état ENSP –Déc 2008
- [66] **Z. Aksu,** (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants , A Review, *Process Biochemistry*, vol.40,p. 997-1026
- [67] **V. ROCHER** Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.
- [68]. *Water treatment solutions LENNTECH*
- [69]. Site web: www.sc-hc.gc.ca « Santé CANADA »
- [70]. Site web : www.scribd.com « Traitement Des Eaux Usées »

- [71] **R.Vieira,B.volesky**, (2000), « Biosorption :a solution to pollution » Intrenational Microbio 13.
- [72]**Naamane Abdelkader**, (2006). Adsorption-Biodégradation du phénol par pseudomonasaeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grains Thèse du doctorat ENP
- [73] **W. J. Masschelein**, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, traduit de l'anglais par Chevolet .H, Edition Cebedoc SPRL Liège, 1996
- [74] **HAYES P.C**, (1985). Process selection in extractive metallurgy, Hayes publishing Co, brisbane, Australie.
- [75]**F.Amrouche** Biodégradation du phénol par immobilisation de bactéries
Thèse de Magister ENP – juin 2008
- [76]**Z.Berkani et A.khalifi**, (1991), « Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H₃PO₄.industriel de Annaba par les bentonites Algériennes », PFE, USTHB, Alger.
- [77]**A.tassist** Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux
- [78] **D.Gaujous**, (1995), « La pollution des milieux aquatiques »,Ed Lavoisier, France.
- [79] **M.O.BENABDERRAHMANE**, (2006) « biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*) » projet de fin d'étude, ENP.
- [80] **G. Mc Kay**, (1984), the adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solide diffusion model, Chemical Engineering Science, vol. 39, p.129-138
- [81]**P SCHWEITZER**,(1979). « Hand book of separation technique for chemical engineering ». New York.Ed Mc. Graw-hill
- [82] **Y. BAL ET A. BOUAMRANE**, « Copper (II) uptake by *Pleurotus mutilus* biomass, chitin and chitosan », Minerals Engineering (19), p1456–1458, 2006

Annexe 1

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du fer et du manganèse présent dans le mélange sur la biomasse en fonction de sur l'adsorption de fer et de manganèse à pH=2

	C _e (mg/l)		q _e (mg/g)	
	Fer	Manganèse	fer	manganèse
0	0	0	0	0
5	0,02	5	1,66	0
10	0,68	10	3,56	0
15	0,12	15	4,96	0
20	0,23	20	6,59	0
30	0,66	30	9,78	0
40	2,23	40	12,59	0
50	1,04	50	16,32	0
60	6,63	60	17,79	0
70	13,03	70	18,99	0
80	13,28	80	22,24	0
90	24,58	90	25,14	0
100	22,75	100	25,75	0
150	70,08	150	26,64	0
200	119,54	200	26,82	0
300	220,53	300	26,49	0

Annexe 2

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du fer et du manganèse présent dans le mélange sur la biomasse en fonction de sur l'adsorption de fer et de manganèse à pH=8.5

C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)		q _e (mg/g)	
	Fer	Manganèse	fer	manganèse
0	0	0	0	0
5	5	0,41	0	1,19
10	10	0,55	0	3,14
15	15	1,84	0	4,38
20	20	0,71	0	6,42
30	30	4,52	0	8,49
40	40	4,97	0	11,67
50	50	5,98	0	14,67
75	75	6	0	23
100	100	3,54	0	32,15
150	150	14,84	0	45,05
200	200	35,6	0	54,8
250	250	42,3	0	69,23
300	300	22,8	0	92,4
400	400	107,9	0	97,36
500	500	87,2	0	137,6
600	600	70,32	0	176,56
800	800	56,59	0	247,80
1000	1000	56,8	0	314,4
1200	1200	143,52	0	352,16
1300	1300	66,26	0	411,24
1500	1500	104,4	0	465,2
2000	2000	1,80	0	666,06
3000	3000	1,87	0	999,37
4000	4000	0,96	0	1333,01
5000	5000	1,16	0	1666,27

Annexe 3:

Isotherme d'adsorption de fer en mélange à pH=2

Application du modèle de *Langmuir*

C_0	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	c_e/q_e
5	0,02	1,66	0,01
10	0,68	3,56	0,19
15	0,12	4,96	0,02
20	0,23	6,59	0,03
30	0,66	9,78	0,06
40	2,23	12,59	0,17
50	1,04	16,32	0,06
60	6,63	17,79	0,37
70	13,03	18,99	0,68
80	13,28	22,24	0,59
90	24,58	25,14	0,97
100	22,75	25,75	0,88
150	70,08	26,64	2,63
200	119,54	26,82	4,45
300	220,53	26,49	8,32

Annexe 4 :

Isotherme d'adsorption de fer en mélange à pH=2

Application du modèle de Freundlich

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
5	0,02	1,66	-3,91	0,50
10	0,68	3,56	-0,38	1,26
15	0,12	4,96	-2,12	1,60
20	0,23	6,59	-1,46	1,88
30	0,66	9,78	-0,41	2,28
40	2,23	12,59	0,80	2,53
50	1,04	16,32	0,03	2,79
60	6,63	17,79	1,89	2,87
70	13,03	18,99	2,56	2,94
80	13,28	22,24	2,58	3,10
90	24,58	25,14	3,20	3,22
100	22,75	25,75	3,12	3,24
150	70,08	26,64	4,24	3,28
200	119,54	26,82	4,78	3,28
300	220,53	26,49	5,39	3,27

Annexe 5 :

Isotherme d'adsorption de fer en mélange à pH=2

Application du modèle du dubinin

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	ξ^2	$\ln q_e$
5	0,02	1,66	1,52E+10	0,50
10	0,68	3,56	35693469	1,26
15	0,12	4,96	5,09E+08	1,60
20	0,23	6,59	1,67E+08	1,88
30	0,66	9,78	36992726	2,28
40	2,23	12,59	12268271	2,53
50	1,04	16,32	22499957	2,79
60	6,63	17,79	7744797	2,87
70	13,03	18,99	6779763	2,94
80	13,28	22,24	6761582	3,10
90	14,58	25,14	6677408	3,22
100	22,75	25,75	6373125	3,24
150	70,08	26,64	6015818	3,28
200	119,54	26,82	5945986	3,28
300	220,53	26,49	5900893	3,27

Annexe 6 :

Isotherme d'adsorption de fer en mélange à pH=2

Application du modèle du Temkin

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	q_e
5	0,02	1,66	-3,91	1,66
10	0,68	3,56	-0,38	3,56
15	0,12	4,96	-2,12	4,96
20	0,23	6,59	-1,46	6,59
30	0,66	9,78	-0,41	9,78
40	2,23	12,59	0,80	12,59
50	1,04	16,32	0,03	16,32
60	6,63	17,79	1,89	17,79
70	13,03	18,99	2,56	18,99
80	13,28	22,24	2,58	22,24
90	24,58	25,14	3,20	25,14
100	22,75	25,75	3,12	25,75
150	70,08	26,64	4,24	26,64
200	119,54	26,82	4,78	26,82
300	220,53	26,49	5,39	26,49

Annexe 7 :

Isotherme d'adsorption de fer en mélange à pH=2

Application du modèle du Redlich-Peterson

$\ln C_e$	$\ln (K_r C_e/q_e-1)$
-3,91	/
-0,38	0,54
-2,12	/
-1,46	/
-0,41	/
0,80	0,41
0,03	/
1,89	1,45
2,56	2,16
2,58	2,01
3,20	2,55
3,12	2,44
4,24	3,59
4,78	4,13
5,39	4,76

Annexe 8 :

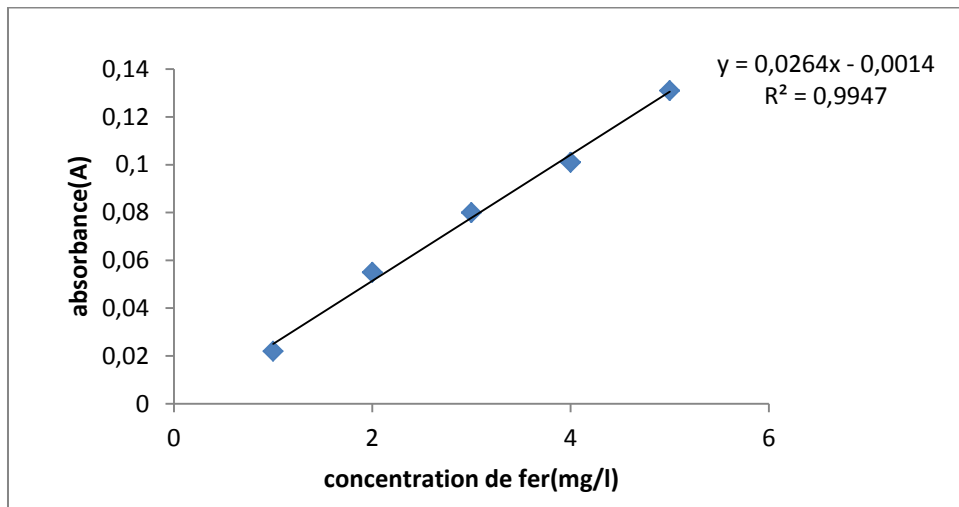
Isotherme d'adsorption de fer en mélange à pH=2

Application du modèle du Harkin-Henderson

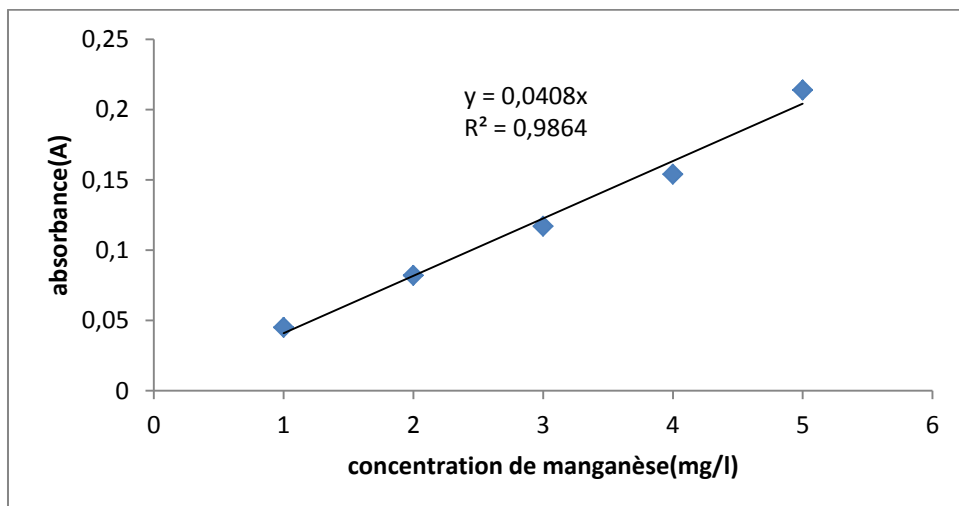
C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
5	0,02	1,66	-3,91	0,50
10	0,68	3,56	-0,38	1,26
15	0,12	4,96	-2,12	1,60
20	0,23	6,59	-1,46	1,88
30	0,66	9,78	-0,41	2,28
40	2,23	12,59	0,80	2,53
50	1,04	16,32	0,03	2,79
60	6,63	17,79	1,89	2,87
70	13,03	18,99	2,56	2,94
80	13,28	22,24	2,58	3,10
90	24,58	25,14	3,20	3,22
100	22,75	25,75	3,12	3,24
150	70,08	26,64	4,24	3,28
200	119,54	26,82	4,78	3,28
300	220,53	26,49	5,39	3,27

Annexe 9 : absorbance en fonction de la concentration de fer

concentration (mg/l)	1	2	3	4	5
Absorbance (A)	0,02	0,05	0,08	0,10	0,13

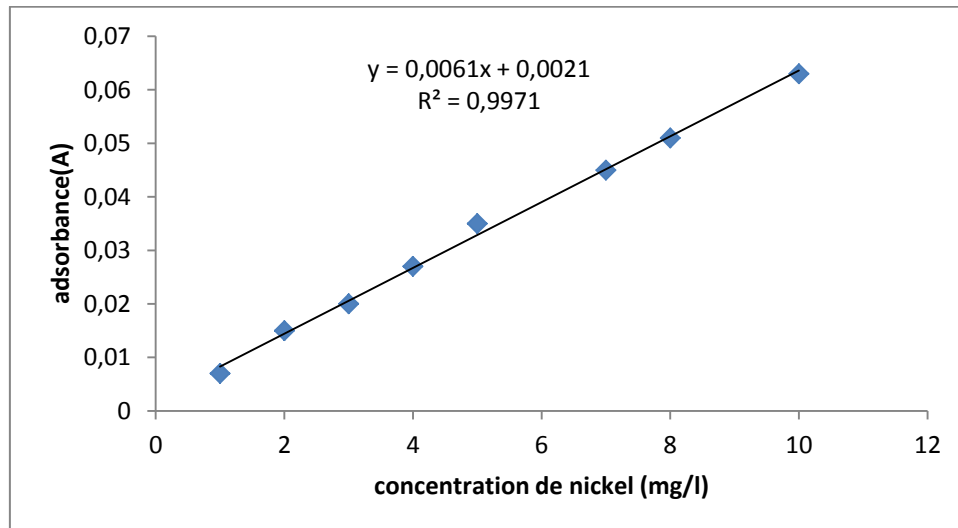
Annexe 10 : courbe d'étalonnage de fer**Annexe 11** : absorbance en fonction de la concentration de Manganèse

Concentration (mg/l)	1	2	3	4	5
Absorbance (A)	0,04	0,08	0,11	0,15	0,21

Annexe 12 : courbe d'étalonnage de Manganèse

Annexe 13 : absorbance en fonction de la concentration de Nickel

C_0 (mg/l)	1	2	3	4	5	7	8	10
A	0	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06

Annexe 14 : courbe d'étalonnage de Nickel**Annexe 15** : Calcul des pH de précipitation

Les ions	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
Précipité	$Fe(OH)_3$	$Mn(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
Concentration (g/l)	0,05	0,05	13
K_s	10^{-38}	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-15}$
pH précipitation	2,35	8,52	7,02