

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

**PROJET DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE**

Thème :

Etude de l'influence de la présence des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+
sur la capacité d'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+}

Proposé et dirigé par :
Pr.A.SELATNIA

Réalisé par :
M. MOUHOUB Zineddine
M. MAOUACINE Kamel

Soutenu publiquement, le 16/06/2012 devant le jury composé de :

Mme F. SOUABI	Professeur à l'ENP	Présidente
Mr A. SELATNIA	Professeur à l'ENP	Rapporteur
Mme F.MEZIANI	Chargé de cours à l'ENP	Examinatrice
Mme A.TCHOULAK	Maître Assistant à l'ENP	Examinatrice

Promotion : Juin 2012

REMERCIEMENT

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

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

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

Que soient remerciés Madame F.MEZIANI, Chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique et Madame A. TCHOULAK, Maître Assistant à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail.

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

DÉDICACES

À mes très chers parents.

À mes frères et ma très chère sœur.

À la mémoire de ma grande mère DAHBIA.

À mon oncle et son épouse, à toutes mes tantes.

À mon grand parent TAHAR.

À toute la Famille MAOUACINE, et la famille RAMI.

À tous mes amis (es) sans exception.

Au meilleur binôme ZINOÛ.

Une dédicace très spéciale à tous ceux qui me sont très chers sans les citer.

KAMEL

DÉDICACES

À mes très chers parents.

À mes frères et mes sœurs.

À toute la famille MOUHOU, et la famille BOULEKNAFET.

À tous mes amis sans exception.

À MERIEM.

Au meilleur binôme KAMEL.

Une dédicace très spéciale à tous ceux qui me sont très chers sans les citer.

ZIZOU

الموضوع: دراسة تأثير وجود شوارد Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ على كمية امتصاص شوارد Fe^{3+} و Mn^{2+} .

ملخص:

يتضمن عملنا دراسة امتصاص الشوارد Fe^{3+} و Mn^{2+} بواسطة الكتلة الحيوية «بلوروتيس ميتيليس» في وجود الشوارد (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) و الذي تم تحقيقه في محلول تحت شروط معينة في نظام باتش. لقد قمنا بعملنا هذا بهدف تعيين تأثير كل شاردة على حدا على امتصاص المعادن الثقيلين.
الكلمات المفتاحية: الامتصاص الحيوي, Fe^{3+} , Mn^{2+} , الكتلة الحيوية, بلوروتيس ميتيليس, القوة الشارديّة, نظام باتش.

Titre : Etude de l'influence de la présence des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ sur la capacité d'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} .

Résumé :

Notre travail consiste à étudier l'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sur une biomasse «*Pleurotus mutilus*», en présence des ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) en solution sous des conditions opératoires bien définies dans un système batch.

Nous avons réalisé nos essais dans le but de déterminer l'influence de chaque ion sur la biosorption des deux métaux lourds.

Mots clés : biosorption, Fe^{3+} , Mn^{2+} , biomasse, *Pleurotus mutilus*, force ionique, système batch.

Title: Study of the influence of the presence of the ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ on the capacity of adsorption of the ions Fe^{3+} , Mn^{2+} .

Abstract:

Our work consists in studying the adsorption of the ions Fe^{3+} and Mn^{2+} on a biomass «*Pleurotus mutilus*», in the presence of the ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) in solution under operating conditions well defined in a batch system.

We carried out our tests with an aim of determining the influence of each ion on the biosorption of two heavy metals.

Key words: biosorption, Fe^{3+} , Mn^{2+} , biomass, *Pleurotus mutilus*, ionic force, batch system.

SOMMAIRE

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

Partie théorique

Chapitre I : pollution des eaux par les métaux lourds

I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition de la pollution de l'eau	3
I.3 Définition d'un métal lourd	4
I.4 la pollution des eaux par les métaux lourds	5

Chapitre II : Propriétés physiques et chimiques du fer et du manganèse

II.1 Forme des métaux lourds dans les eaux	8
II.2 Propriétés du fer et du manganèse et leurs effets sur la santé	8
II.2.1 Cas du fer	9
II.2.2 Cas du manganèse.....	12

Chapitre III : Les différentes techniques de traitement des effluents industrielles

III.1 Introduction	14
III.2 Techniques biologiques de traitement des effluents	14
III.3 Les méthodes classiques	15
III.3.1 L'échange d'ions	15
III.3.2 La précipitation chimique	16
III.3.3 La neutralisation	16
III.3.4 La flottation	17
III.3.5 La floculation-coagulation	17
III.3.6 L'osmose inverse	17
III.4 Les méthodes électrochimiques	18
III.4.1 L'électrolyse	18
III.4.2 L'électrodialyse	18
III.4.3 L'électrolyse-électrodialyse	19
III.5 L'adsorption	19
III.6 La biosorption	19
III.7 Conclusion	20

Chapitre IV : Généralités sur l'adsorption

IV.1 Introduction.....	21
IV.2 Définition	21
IV.3 Types d'adsorption	21
IV.3.1 La physisorption	22
IV.3.2 La chimisorption	22
IV.4 Mécanisme d'adsorption.....	23
IV.5 Facteurs influençant l'adsorption.....	24
IV.5.1 La nature de l'adsorbant.....	24
IV.5.2 Le type d'adsorbant.....	24
IV.5.3 La nature de l'adsorbât	25
IV.5.4 Les concentrations des substances à adsorber.....	25
IV.5.5 La nature du milieu	25
IV.5.6 Les facteurs physiques	25

IV.6 Les principaux types d'adsorbants	26
IV.6.1 Le charbon actif.....	26
IV.6.2 Les zéolites	26
IV.7 Méthodes d'adsorption.....	26
IV.7.1 L'adsorption en batch.....	27
IV.7.2 L'adsorption dynamique	27
IV.8 La Cinétique d'adsorption	27
IV.9 Domaine d'application de l'adsorption	28

Chapitre V : La biosorption des métaux lourds

V.1 Introduction	29
V.2 Définition de la biosorption	29
V.2.1 Domaines d'application de la biosorption	29
V.2.2 Les avantages de la biosorption.....	30
V.3 Les biosorbants.....	30
V.3.1 Sources et provenances des biosorbants	30
V.3.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants	31
V.4 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption.....	31
V.4.1 Les cellules vivantes	31
V.4.2 Les cellules mortes	32
V.5 Biosorption des métaux lourds	32
V.6 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds	32
V.7 Description des biomasses.....	33
V.8 Classification des biomasses	33
V.8.1 Les bactéries	33
V.8.2 Les algues	33
V.8.3 Les champignons	33
V.9 Description de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	34
V.9.1 Morphologie de <i>Pleurotus mutilus</i>	34
V.9.2 Taxonomie	34
V.9.3 Composition de la paroi cellulaire.....	35
V.9.3.1 Structure de la chitine et la chitosane	36
V.9.3.2 Structure du glucane	37
V.9.3.3 Structure du Glycoprotéines	38

Partie expérimentale

Chapitre VI : Caractérisation de la biomasse *Pleurotus mutilus*

VI.1 Préparation de la biomasse.....	39
VI.2 Caractéristiques de la biomasse	39
VI.2.1 Caractéristiques physico-chimiques.....	39
VI.3 Détermination des caractéristiques structurales	45
VI.3.1 Analyse structurale par spectrométrie de fluorescence X	45
VI.3.2 Analyse par spectres Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse	45

Chapitre VII : Résultats et discussion

VII.1 Introduction.....	47
VII.2 Protocole expérimentale	47
VII.2.1 Produits utilisées	47
VII.3 Préparation des solutions	47
VII.4 Mode opératoire.....	48
VII.5 Technique d'analyse	49
Conclusion générale	55

LISTE DES FIGURES

Chapitre : II

Figure II.1 Répartition molaire du Fe^{+2} en fonction du pH.....	10
Figure II.2 Répartition molaire du Fe^{3+} en fonction du pH.....	11

Chapitre : IV

Figure IV.1 Représentation des phénomènes de Physisorption- chimisorption solide/liquide	21
Figure IV.2 Représentation des étapes de biosorption.....	28

Chapitre : V

Figure V.1 <i>Pleurotus mutilus</i> granulométrie 250-315 μ m.....	35
Figure V.2 Aspect morphologique du <i>Pleurotus mutilus</i>	35
Figure V.3 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique.....	35
Figure V.4 Structure de la chitine et de la chitosane.....	36
Figure V.5 Structure du β - glucane.....	37
Figure V.6 Structure du Glycoprotéine.....	38

Chapitre : VI

Figure VI.1 Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et de NaOH ajoutés solution contenant la biomasse brute.....	42
Figure VI.2 Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu.....	43
Figure VI.3 Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.....	44
Figure VI.4 Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.....	45
Figure VI.5 Spectre infrarouge de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i>	46

Chapitre : VII

Figure VII.1 Schéma du dispositif expérimental en mode batch.....	48
---	----

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre : I

Tableau I.1 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	6
Tableau I.2 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	7

Chapitre : II

Tableau II.1 Propriétés physiques du fer.....	9
Tableau II.2 Propriétés physico-chimiques du manganèse.	12

Chapitre : IV

Tableau IV.1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	23
--	----

Chapitre : VI

Tableau VI.1 Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.....	41
Tableau VI.2 Principaux groupements présents à la surface de la biomasse.....	46

Chapitre : VII

Tableau VII.1 Les caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	47
Tableau VII.2 Les longueurs d'ondes des ions utilisés pour l'analyse des ions en solution.....	49
Tableau VII.8 Comparaison des capacités d'adsorption des ions Mn^{2+} seul et en présence des ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+).....	50
Tableau VII.4 Valeurs des concentrations des ions Mg^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.....	51
Tableau VII.5 Valeurs des concentrations des ions Ca^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.....	51
Tableau VII.6 Valeurs des concentrations des ions Na^+ au début et à la fin de l'adsorption.....	51
Tableau VII.7 Valeurs des concentrations des ions K^+ au début et à la fin de l'adsorption.....	52

Tableau VII.8 Comparaison des capacités d'adsorption des ions Fe^{3+} seul et en présence des ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+).....	52
Tableau VII.9 Valeurs des concentrations des ions Mg^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.....	52
Tableau VII.10 Valeurs des concentrations des ions Ca^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.....	53
Tableau VII.11 Valeurs des concentrations des ions Na^+ au début et à la fin de l'adsorption.....	53
Tableau VII.12 Valeurs des concentrations des ions K^+ au début et à la fin de l'adsorption.....	53

NOMENCLATURE

Symbole	Définition	Unité
h	Taux d'humidité	%
M_0	Masse du biosorbant avant le séchage	g
M_i	Masse du biosorbant après le séchage	g
ρ_r	densité réelle de la biomasse	g/cm^3
ρ_{app}	densité apparente de la biomasse	g/cm^3
S	Surface spécifique de la biomasse	m^2/g
$d_{particule}$	Diamètre moyen du grain d'adsorbat	μm
q	Capacité de fixation ou d'adsorption	mol/g
c_0	Concentration initiale des ions	mol/l
c	Concentration résiduelle des ions	mol/l
c_b	Concentration de la biomasse	g/l

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le défi de l'humanité dans nos jours c'est la préservation de la nature et de l'environnement et à travers la continuité de son existence.

Le désir de l'homme d'améliorer ces conditions de vie, lui impose une extension continue de l'industrie. Beaucoup de ses objectifs ont été atteints, mais ceci entraîne un accroissement des nuisances sur son bien être et celui des autres êtres vivants.

Parmi les obstacles qui ralentissent l'avancement industriel : la pollution engendrée par les eaux usées. Ces dernières sont généralement polluées par les métaux lourds, qui présentent de graves dangers sur la santé humaine et l'environnement.

Des études ont été lancées pour contenir ce problème et atteindre un niveau de dépollution performant. Parmi les méthodes adoptées par les spécialistes, nous citons l'adsorption.

L'adsorption est l'accumulation à la surface d'un solide ou d'un liquide des composés à l'état gazeux, d'ions en solution ou des molécules, et particules colloïdales qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface absorbante est l'adsorbant.

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 par adsorption, représente 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.

En vue de donner suite à des travaux qui ont été fait au sein de département précisément au laboratoire de valorisation des énergies fossiles, nous avons étendu notre étude à l'examen de la présence des ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) sur la capacité d'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} .

A travers une revue bibliographique, nous avons exposé, dans la première partie théorique, la pollution des eaux par les métaux lourds, ainsi que leur toxicité vis-à-vis des organismes vivants. Parallèlement, nous avons procédé à une étude comparative des filières traditionnelles de traitements des eaux métallifères. Puis, nous avons donné les principales notions de base sur l'adsorption et description de la biosorption des métaux lourds.

La seconde partie concerne l'étude expérimentale, qui est partagée en deux chapitres :

-Le premier chapitre concerne la caractérisation physico-chimique ou structurale du biosorbant utilisé. L'objectif de cette caractérisation est la détermination des différents paramètres permettant de définir les propriétés intrinsèques du biosorbant qui ont une relation avec les phénomènes d'adsorption.

-Le deuxième concerne l'étude expérimentale de la biosorption en mode batch de (Fe^{3+}) d'une part et (Mn^{2+}), en présence des différents ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+).

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I

POLLUTION DES EAUX PAR LES

MÉTAUX LOURDS

I. Pollution des eaux par les métaux lourds

I.1 Introduction

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. Partout dans le monde, les phénomènes de pollution font l'objet de programmes de surveillance, d'études et de recherches, compte tenu des risques qu'ils présentent pour la santé et l'environnement.

La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis.

I.2 Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau peut être définie comme la détérioration de la qualité de l'eau par des contaminants microbiologiques, des produits chimiques ou des déchets entraînant des risques sur la santé et des dommages sur l'environnement et les écosystèmes.

On peut classer la pollution de l'eau comme suit :

- la pollution physique, due à la présence de matières en suspension; elle se traduit par un trouble ou une coloration de l'eau plus ou moins accentuée ;
- la pollution chimique, due à des substances chimiques variées qui peuvent entrer en réaction entre eux en phase liquide ;
- la pollution thermique, due au rejet de la chaleur par les tours de refroidissement, les centrales d'énergie, l'industrie ... etc ;
- la pollution radioactive, due aux rejets d'eau de refroidissement provenant des réacteurs nucléaires.

En Algérie, l'approvisionnement en eau potable se fait à la fois par les eaux superficielles mobilisées au niveau des barrages et par les eaux souterraines qui sont limitées, utilisées au maximum avec une tendance à l'épuisement.

La pollution de l'eau est une réalité en Algérie. Les rejets d'eau non contrôlés des industries, le rejet direct des eaux usées en mer, l'état vétuste de la plupart des réseaux de distribution d'eau potable et leur juxtaposition avec les réseaux d'assainissement, la

contamination des eaux par des rejets accidentels, sont à l'origine de la pollution qui atteint par moments un stade critique avec l'occurrence de graves épidémies.

On distingue :

- La pollution bactériologique ;
- La pollution par les nitrates ;
- La pollution par les métaux lourds.

I.3 Définition d'un métal lourd

L'appellation "métal lourd" qui désigne les micropolluants minéraux des différents horizons (sols, eaux, sédiments) de masse volumique supérieure à 5 g/ml ou bien de masse atomique élevée supérieure à 100 a été très critiquée [1].

En effet, elle apparaît impropre, car elle est souvent appliquée à des métaux n'ayant pas nécessairement ces propriétés qu'à des éléments non métalliques (arsenic, sélénium, ...).

D'autre part, le terme "polluant" n'est pas non plus satisfaisant, car certains de ces éléments sont des oligo-éléments (Cu, Zn, Ni, Co...) essentiels à la vie en faibles teneurs; alors que d'autres métaux dits "lourds" (Pb, Hg...), même à faible teneur n'ont aucune fonction biologique essentielle connue [2].

Le terme "élément trace" a également été proposé afin de regrouper les vrais métaux lourds et les éléments qui s'en rapprochent physiquement et chimiquement [3].

Cependant, ce terme a des significations différentes selon les disciplines scientifiques.

En pédologie, un élément est dit "trace" lorsque sa concentration est inférieure à 1 % en moyenne dans la croûte terrestre. De ce fait, le carbone et l'azote sont des éléments traces dans la croûte terrestre, et le fer, le manganèse et l'aluminium sont des éléments majeurs.

En biologie, un élément est dit "trace" lorsque sa concentration est inférieure à 0,1 % dans les êtres vivants. Donc, le carbone et l'azote sont des éléments majeurs chez les animaux et les plantes, et le fer, le manganèse et l'aluminium sont des éléments traces dans les êtres vivants.

Toutefois, le terme "métal lourd" est fortement établi dans la littérature en biologie et regroupe à la fois les vrais métaux lourds, les métaux de faible masse atomique (Cr, Co, Ni, Cu) ainsi que certains métalloïdes (Se, As). C'est pourquoi dans la suite de ce mémoire, nous utiliserons le terme "métal lourd" au sens large pour désigner l'ensemble de ces différents éléments [4].

Dans la nature, les métaux se trouvent à de faibles concentrations, généralement de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre.

Ces derniers temps, la présence de métaux lourds contaminants, et spécialement de métaux lourds à des concentrations supérieures aux charges naturelles, est devenue un problème de plus en plus préoccupant.

Il faut en imputer la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue, l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres pratiques agricoles modernes, ainsi que l'absence de réglementations concernant l'environnement.

I.4 La pollution des eaux par les métaux lourds

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

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

Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Effluents d'extractions minières ;
- Effluents industriels ;
- Effluents domestiques ;
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides ;

- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles ;
- Activités pétrochimiques.

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

Tableau I.1 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [5].

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

Contrairement à d'autres polluants, comme les hydrocarbures dérivés du pétrole, et aux déchets qui envahissent l'environnement au vu de tout le monde, les métaux lourds s'accumulent pour finir par atteindre des seuils toxiques, et la plupart sont reconnus comme étant toxiques et cancérigènes. Le tableau (I.2) suivant représente les concentrations maximales des métaux lourds dans l'eau potable selon les normes algériennes.

Tableau I.2 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en ($\mu\text{g/l}$) [6].

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

CHAPITRE II
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET
CHIMIQUES DU FER ET DU
MANGANÈSE

II. Propriétés physiques et chimiques du fer et du manganèse

II.1 Forme des métaux lourds dans les eaux

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

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

- Composés solubles ;
- Matières colloïdales ;
- Matières en suspension.

II.2 Propriétés du fer et du manganèse et leurs effets sur la santé

Le fer et le manganèse que l'on rencontre dans l'eau ou les sédiments des environnements aquatiques ne sont généralement pas considérés comme des polluants. Cependant ils sont suffisamment abondants et réactifs pour influencer le devenir des contaminants métalliques.

Le fer est utilisé par l'homme depuis environ 1200 av j. Le fer n'existe pas à l'état pur dans la nature parce qu'il s'oxyde très rapidement au contact de l'air. C'est un constituant vital de tous les êtres humains, qui intervient notamment dans la molécule d'hémoglobine.

Le manganèse est beaucoup moins répandu que le fer, il n'a été isolé qu'en 1774. Les minéraux de manganèse les plus communs sont des oxydes, des silicates... il est utilisé dans de nombreux alliages avec le fer, l'aluminium... et dans différents procédés chimiques tels que la fabrication du verre, les préparations de l'oxygène et du chlore et les peintures.

II.2.1 Cas du fer

a) Propriétés physiques

Les propriétés physiques du fer sont données dans le tableau (II.1) suivant :

Tableau II.1 Propriétés physiques du fer [7].

Symbole chimique	Fe
Numéro atomique	26
Masse atomique (g/mole)	55.84
Température de fusion (°C)	1538
Température d'ébullition (°C)	2861
Masse volumique liquide (20°C) (g/cm ³)	7.87
Dureté	4
Rayon atomique (Angstrom)	1.32

b) Propriétés chimiques

Le fer, combiné à l'oxygène, forme trois oxydes : FeO(oxyde ferreux), Fe₂O₃(oxyde ferrique), Fe₃O₄(oxyde magnétique).

A l'air en présence d'humidité, il corrode en formant de la rouille, Fe₂O₃ n(H₂O). La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable. En solution, il présente deux valences principales :

- Fe²⁺ (le fer ferreux) qui présente une faible couleur verte ;
- Fe³⁺ (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique. Fe³⁺ peut être réduit par du cuivre métallique [7].

La répartition molaire du Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH est présentée dans les figures (II.1) ; (II.2) suivantes.

Le fer ferreux est sous la forme Fe^{2+} dans les milieux acides et conserve un caractère prédominant jusqu'à une valeur de $\text{pH}=9$.

Les complexes FeOH^+ , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_4^{2-} et Fe(OH)_3^- apparaissent dans les milieux alcalins, notons que le fer précipite sous forme de $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ dans les milieux alcalins.

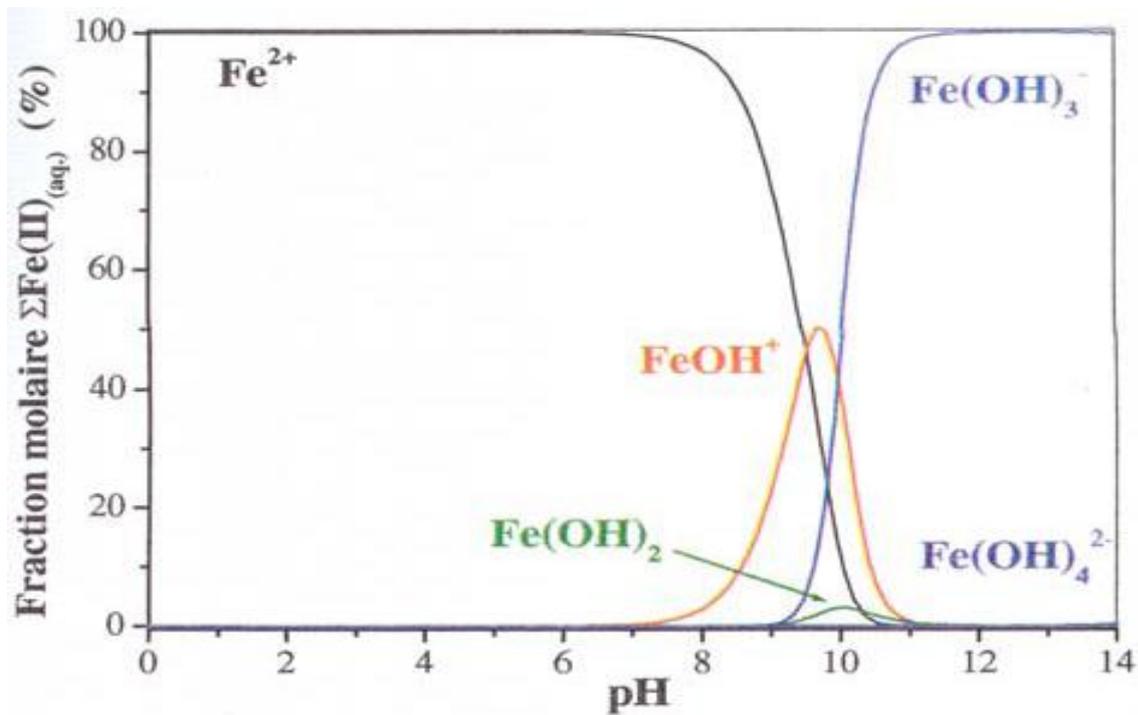


Figure II.1 Répartition molaire du Fe^{2+} en fonction du pH [8].

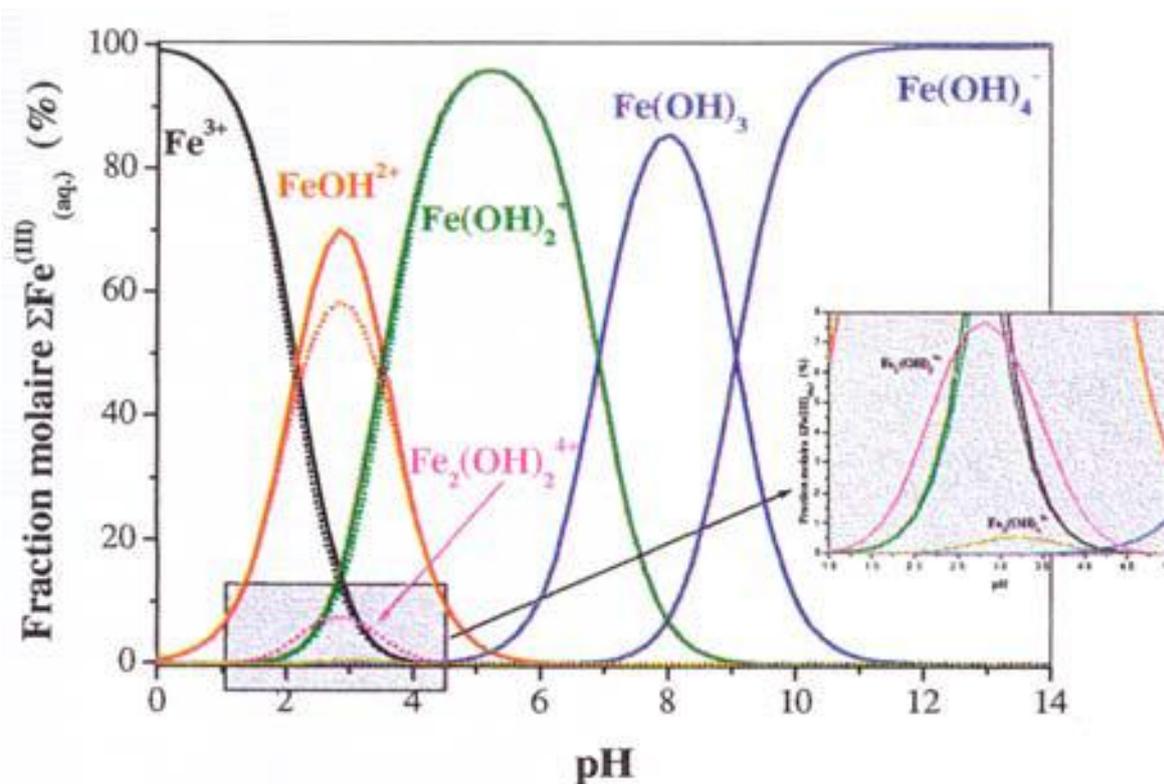


Figure II.2 Répartition molaire du Fe^{3+} en fonction du pH [8].

Le fer ferrique est sous la forme Fe^{3+} dans les milieux très acides ($0 < \text{pH} < 2$).

c) 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 conjonctives, des problèmes de rétines s'il est en contact avec les yeux 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, particulièrement pour les ouvriers exposés [9].

II.2.2 Cas du manganèse

a) Les propriétés physiques et chimiques du manganèse

Les propriétés physiques et chimiques du manganèse sont données dans le tableau (II.4) suivant :

Tableau II.4 Propriétés physico-chimiques du manganèse [10].

Symbole chimique	Mn
Masse atomique (g/mole)	54.93
Température de fusion (°C)	1247
Température d'ébullition (°C)	1962
Masse volumique (20°C) (g/cm ³)	7.43
Configuration électronique	[Ar]3d ⁵ 4s ²
Rayon atomique (Angstrom)	1.26
Energie de première ionisation (kj/mole)	716
Energie de deuxième ionisation (kj/mole)	1489
Isotopes	1
Potentiel standard	-1.05 (Mn ²⁺ /Mn)

b) Effets du manganèse 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 lorsque la consommation est trop élevée des problèmes de santé apparaissent aussi.

La consommation de manganèse chez l'homme se fait essentiellement par la nourriture, telle que les épinards, le thé et les herbes. Les aliments contenant les concentrations les plus élevées sont les grains de riz, les graines de soja, les œufs, les noix, l'huile d'olive, les

haricots verts et les huîtres. Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines.

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

Un syndrome provoqué par le manganèse a des symptômes tels que la schizophrénie, l'ennui, la faiblesse musculaire, des maux de tête et l'insomnie [11].

CHAPITRE III

LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE

TRAITEMENT DES EFFLUENTS

INDUSTRIELS

III. Les différentes techniques de traitement des effluents industriels

III.1 Introduction

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

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

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

III.2 Techniques biologiques de traitement des effluents

Les procédés d'épuration à boues activées consistent à l'utilisation d'un réacteur aérobie où des microorganismes dispersés dans un liquide aéré, sous forme de petits amas appelés « bioflocs ».

Cette biomasse est utilisée pour la dégradation de la pollution organique biodégradable. Les procédés à boues activées sont à la fois économiques, et ne génèrent pas des composés toxiques [12].

Les éléments métalliques peuvent être aussi éliminés par le traitement biologique, les boues activées peuvent éliminer de 80% du nickel présent dans l'eau au bout de 10 heures de contact [13].

III.3 Les méthodes classiques

Parmi ces méthodes on peut citer :

III.3.1 L'échange d'ions

Un échangeur d'ion est un solide comportant des groupements ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeable avec d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible [14].

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

En 1949, Mc Burney parvient à synthétiser des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrénique. Ces hauts polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs. Ils ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle les résines échangeuses d'ions, dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'avoir une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges. Un développement considérable des applications de ces résines échangeuses d'ion à de ce fait vu le jour [15].

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

Les domaines d'utilisation des résines échangeuses d'ions sont :

- L'élimination des substances indésirables telles que les cyanures et les sels minéraux ;
- Le traitement des eaux de rinçage, des eaux de galvanoplastie en vue de la récupération d'acide chromique et d'eau déminéralisée [16] ;
- Dans le cas des métaux présents à l'état de complexe ou hydroxyde, la récupération doit se faire dans le premier cas par échange d'anions et dans le second cas par échange de cations [17] ;
- L'utilisation d'une résine fortement acide est préconisée pour l'élimination du zinc.

Les échangeurs d'ions peuvent être régénérés et permettent de récupérer les métaux lourds. Cependant leur emploi est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique [18].

L'échange d'ion peut être appliqué comme traitement final ou comme procédé de récupération. C'est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace. Quant à l'élimination des éléments métalliques de l'eau par ce procédé, il est possible de récupérer les métaux retenus sur les résines, ce qui présente un avantage économique non négligeable [17].

III.3.2 La précipitation chimique

La précipitation chimique conduit, à la suite d'une réaction chimique à la formation de complexe insoluble qui peut par la suite être éliminé par une technique de séparation appropriée telle que la filtration.

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

La formation des hydroxydes métalliques nécessite un pH alcalin de l'ordre de 10 [17].

III.3.3 La neutralisation

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

- Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7,5 et 8,5) ;
- De transformer les métaux lourds en composés insolubles sous forme d'hydroxyde ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration [19].

Si les métaux lourds se présentent à l'état d'ions complexes, il faut avant la neutralisation, détruire les complexes métalliques par oxydation (cyanure) ou par réduction (acide chromique) [20].

III.3.4 La flottation

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

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

Ces particules considérées hydrophobes se fixent sur les bulles d'air pouvant être transporté du bas en haut dans une couche d'écume. Parmi les matières flottables, nous pouvons citer : les fibres de celluloses, les boues activées, les bactéries spores isolées, les protéines de poissons, les algues et le charbon actif et non actif [21].

III.3.5 La floculation-coagulation

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

III.3.6 L'osmose inverse

Le phénomène d'osmose peut être observé lorsque deux solutions de concentration différente sont séparées par une membrane semi-perméable, l'eau allant toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée pour tenter d'égaliser les concentrations dans les deux compartiments.

En appliquant sur le compartiment qui contient la solution la plus concentrée, une pression suffisamment forte, on inverse le phénomène : l'eau passe à travers la membrane semi-perméable du milieu concentré vers le milieu dilué, la membrane ne laissant pas passer les minéraux [19].

III.4 Les méthodes électrochimiques

Ceux sont des méthodes caractérisées par leurs simplicités de mise en œuvre, elles font appels à l'utilisation de l'énergie électrique.

III.4.1 L'électrolyse

C'est une méthode de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse se compose de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode et une cathode [22].

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréductions suivantes :



Réaction de réduction à la cathode : $\text{M}^{n+} + ne^- \xrightarrow{\text{réduction}} \text{M}$ où l'on observe la formation d'un dépôt de métal.

III.4.2 L'électrodialyse

C'est une opération qui se réalise dans un électrodialyseur qui fait appliquer un champ électrique pour forcer 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:

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

III.4.3 L'électrolyse-électrodialyse

On l'appelle aussi « électro-électrolyse », elle compte les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse entre deux électrodes [22].

III.5 L'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique ...) d'une manière plus ou moins réversible.

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

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs qui sont doués de propriétés adsorbantes efficaces. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisés dans les traitements industriels (purification et récupération de solvants, décoloration, récupération des métaux lourds tels que le nickel, le zinc, le chrome ...). Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés [23].

III.6 La biosorption

La biosorption signifie la rétention des polluants par une biomasse vivante ou non vivante avec un mécanisme passif (indépendant du métabolisme). Le terme biosorption est utilisé pour indiquer les variétés de mécanismes intervenant dans le procédé d'élimination des polluants (adsorption physique et chimique, interaction électrostatique, échange ionique, complexation et micro précipitation) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires) [24].

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

III.7 Conclusion

On constate qu'il existe une variété des méthodes utilisées pour l'élimination des pollutions de l'eau. Ces méthodes peuvent être physico-chimiques ou biologiques. Ces procédés sont d'une importance variable selon le coût et le matériel nécessaire pour le traitement. Chaque méthode a ses propriétés, et son domaine d'application.

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

CHAPITRE IV
GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION

IV. Généralités sur l'adsorption

IV.1 Introduction

L'utilisation intensive des métaux lourds pour les besoins du développement industriel dont la toxicité n'étant plus à démontrer, entraîne une dégradation rapide et significative de la qualité de l'eau d'une part, et un accroissement en continue de la dissémination des résidus toxiques dans l'environnement d'autre part.

Pour éviter cette situation, différentes techniques de traitement et d'élimination des métaux lourds ont été développées. L'adsorption s'avère comme étant l'une de ces techniques à mettre en œuvre pour la dépollution de l'eau chargée en métaux lourds.

Le présent chapitre a pour but de présenter les bases théoriques de l'adsorption.

IV.2 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide. La désorption est le phénomène inverse.

L'adsorption est un phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur.

Le terme « surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide [25].

IV.3 Types d'adsorption

La force de cette adsorption, et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées, au solide varient proportionnellement selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types ; déjà reconnues depuis long temps, il s'agit de l'adsorption chimique ou chimisorption et de l'adsorption physique ou physisorption comme le montre la figure (IV.1) suivante :

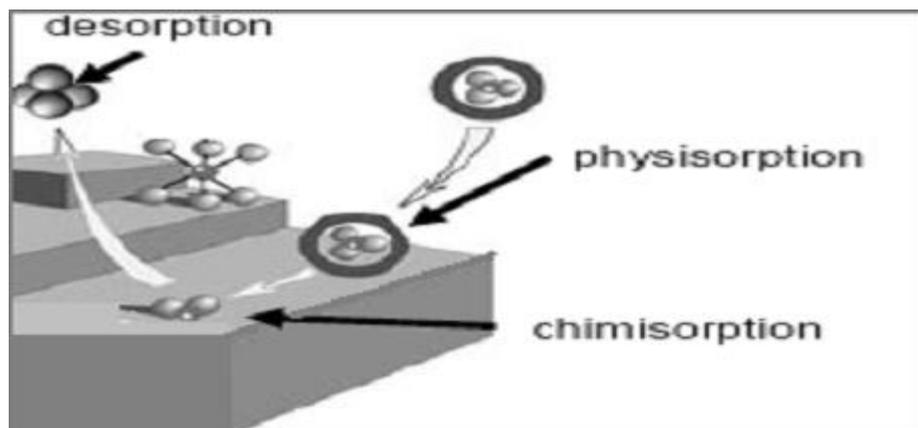


Figure IV.1 Représentation des phénomènes Physisorption-Chimisorption solide/liquide [26].

IV.3.1 La physisorption

Abréviation de physical adsorption en anglais, c.-à-d L'adsorption physique en français. La physisorption est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'énergie libérée lorsqu'une molécule est adsorbée est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation. La nature chimique d'une molécule adsorbée n'est pas modifiée. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [27 ; 28 ; 26].

IV.3.2 La chimisorption

Abréviation de chemical adsorption en anglais, c.-à-d L'adsorption chimique en français. Dans ce cas les molécules ou les atomes adhèrent à la surface en formant des liaisons chimiques (généralement covalentes) et tendent à se loger dans des sites pour lesquels le nombre de coordination avec le substrat est maximum, ces liaisons sont de plus forte énergie, supérieure ou égale à 40 KJ/mole, l'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle relative à la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol. La chimisorption est souvent difficilement réversible.

Dans le tableau (IV.1) suivant, on trouve les principales différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau IV.1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [29].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	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	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

IV.4 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption qui est très complexe peut se faire de différentes façons dépendantes des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la diffusion dans les pores. Ce phénomène se déroule en général en trois étapes :

1. Le transport du soluté du milieu vers l'adsorbant et la diffusion à travers la couche limite ;
2. La diffusion à la surface de la particule ;
3. La diffusion à l'intérieur de la particule.

Chacune des étapes est décrite par son propre système d'équations. Il existe donc plusieurs résistances distinctes qui limitent la vitesse d'adsorption et sans compréhension du mécanisme, il est pratiquement impossible de savoir qui la contrôle.

La première étape passée, le mécanisme d'adsorption change selon la porosité de l'adsorbant. Dans le cas de faible porosité, diamètre de pores équivalent à celui des molécules à adsorber, l'adsorption est régie surtout par les forces de Van der Waals ; on parlera d'adsorption de surface ou encore de « DIFFUSION DANS LES MICROPORES ». Par contre, si l'adsorbant présente des dimensions de pores nettement supérieures, on parlera alors de « DIFFUSION DANS LES MACROPORES ». La vitesse globale du processus est toujours contrôlée par la résistance diffusionnelle plutôt que par la cinétique intrinsèque de l'adsorption [30].

IV.5 Facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption sont :

IV.5.1 La nature de l'adsorbant

➤ Les adsorbants polaires

Ce sont des adsorbants énergétiques de l'eau et des alcools, tels que le gel de silices, l'alumine..., ils adsorbent préférentiellement des corps polaires [31].

➤ Les adsorbants non polaires

Tels que le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires [31].

IV.5.2 Le type d'adsorbant

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

- la surface spécifique : elle s'étend de 1 m²/g à plus de 1500 m²/g, c'est-à-dire l'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface ;
- Le volume des pores et leurs distributions ;
- les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant [32].

IV.5.3 La nature de l'adsorbât

Elle est caractérisé par :

- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbât polaire ;
- Sa structure moléculaire : l'adsorption d'une substance donnée croit avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les pores de l'adsorbant [33].

IV.5.4 Les concentrations des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables, plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant [32].

IV.5.5 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 [34].

IV.5.6 Les facteurs physiques

➤ L'agitation

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [35].

➤ La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu.

Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [33 ; 34].

IV.6 Les principaux types d'adsorbants

IV.6.1 Le charbon actif

Le charbon actif est obtenu à partir de la carbonisation et de l'activation de produits naturels organiques ou minéraux comme le bois, la coque de fruits.

Dans le cas des procédés dits physiques, le matériau brut est carbonisé à 600-700°C° durant 24 à 72 heures en présence d'un oxydant de type de vapeur d'eau ou O₂. L'activation dite chimique s'effectue en une seule phase où la carbonisation-activation se fait à 400 à 600°C° pendant cinq heures en présence de sels métalliques comme ZnCl₂ et/ou d'acide phosphorique. L'opération finale est le broyage et le tamisage.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus anciennement connu industriellement. Il contient des plaquettes de carbone ou graphite microcristallin [28 ; 32].

IV.6.2 Les zéolites

Les zéolites sont également des matériaux adsorbants microporeux, le nom de zéolite lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau. Une zéolite est un assemblage cristallin de cage d'aluminosilicates cristallisés.

En effet les anneaux ont des ouvertures de taille définie, ce qui entraîne des effets de tamis moléculaires.

Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires naturelles ou synthétiques ont été signalées. Elles sont classées selon un code par l'internationale zéolite association [36].

IV.7 Méthodes d'adsorption [37]

Parmi les méthodes d'adsorption les plus courantes, on distingue :

- L'adsorption statique (simple contact) à un ou plusieurs stages, dite aussi adsorption en batch;
- L'adsorption dynamique ou à contre courant.

IV.7.1 L'adsorption en batch

Le simple contact d'un fluide avec un adsorbant dans une cuve agitée provoque une diminution de la concentration du composé adsorbé. Ce type d'adsorption est appliqué dans le but d'effectuer une étude du phénomène d'adsorption avec parfait contrôle des différents paramètres expérimentaux.

IV.7.2 L'adsorption dynamique

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbât percole en continu à travers un lit d'adsorbant, contenu soit dans un filtre industriel ou des colonnes de laboratoire. L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté dépend de la vitesse de percolation de la hauteur du lit et d'autres paramètres physicochimique (PH, concentration initiale du soluté).

IV.8 La Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse d'échange dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [35].

Cette vitesse globale est régie par :

- Les conditions de transfert de matière liée à la turbulence ;
- La concentration du soluté ;
- La surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

L'étude cinétique a donc une grande importance pour définir l'efficacité d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. Quatre étapes peuvent être citées et appliquées à la récupération du fer et du plomb comme le montre la figure (IV.2).

- Etape 1 : Transfert du métal de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule de biomasse ;
- Etape 2 : Transfert du métal du film vers la surface de la particule ;
- Etape 3 : Transfert du métal de la surface de la particule vers les sites à l'intérieur de la particule ;

- Etape 4 : Fixation de l'ion métallique sur les sites activés par des mécanismes de complexation, d'adsorption et de précipitation.

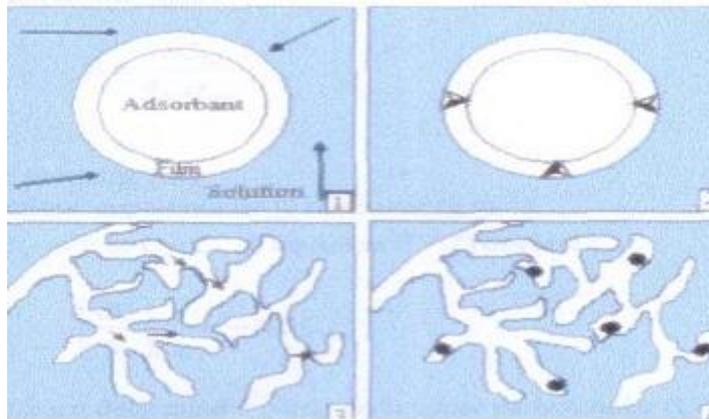


Figure IV.2 Représentation des étapes de biosorption [35].

Généralement, la deuxième étape décrit la résistance de transfert de matière à travers le film. La troisième étape est relative au modèle de la diffusion intra particulaire. La première et la quatrième étape sont des étapes généralement rapides.

IV.9 Domaine d'application de l'adsorption

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

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification des divers produits pétroliers ;
- La purification des graisses animales et végétales.

CHAPITRE V

LA BIOSORPTION DES MÉTAUX

LOURDS

V. La biosorption des métaux lourds

V.1 Introduction

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

Ces dernières années, plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin de remplacer ces méthodes par des adsorbants telles que les biomasses microbiennes.

V.2 Définition de la biosorption

La biosorption est un terme général utilisé pour décrire tous les processus reliés à la récupération des métaux en présence de biomasse. Elle utilise les produits bruts de biomasse, lesquels sont abondants (en provenance d'industrie) et peu onéreux [38].

La formation de complexes correspond à la fixation des métaux par des groupements fonctionnels situés sur les parois cellulaires de la biomasse [39].

Toutes les biomasses ne présentent pas une capacité d'adsorption élevée. Certaines sont plus performantes que d'autres, cela dépend en fait du système biosorbant / adsorbât [40].

L'intérêt croissant porté actuellement sur ces biomatériaux est basé sur les applications technologiques de cette capacité d'accumulation, connue depuis fort longtemps dans l'élimination et/ou la récupération des métaux lourds à partir des effluents industriels métallifères [40].

V.2.1 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 cette dernière semble intéressante dans les domaines d'applications suivants [41]:

- Décontamination des eaux riches en métaux ;
- Décontamination des eaux usées en polluants organiques ;
- Décontamination des eaux usées radioactives ;
- Récupération des métaux précieux en solution très diluée ;
- Récupération des métaux lors du traitement de minerais ;
- L'épuration des eaux résiduaires riches en polluants organiques.

V.2.2 Les avantages de la biosorption [41]

- Une bonne capacité de fixation des ions métalliques ;
- Une bonne sélectivité envers les ions ;
- Une réutilisation de biosorbant plusieurs fois après la régénération ;
- La disponibilité de biosorbant soit gratuitement ou en bon marché ;
- La biomasse peut être obtenue par fermentation industrielle et en grande quantité.

V. 3 Les biosorbants

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

Les algues, les bactéries, 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.

V.3.1 Sources et provenances des biosorbants [42]

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 agricoles et industriels ;
- disponibles dans la nature en quantités importantes ;
- cultivées car elles ont une croissance rapide ;
- conçues à partir d'autres microorganismes.

V.3.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants [42]

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont :

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

L'utilisation des biomasses mortes offre plus d'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.

V.4 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption

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

V.4.1 Les cellules vivantes

Dans les procédés qui utilisent des biomasses actives pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale. L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes, est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques, et cela limite leurs capacités d'adsorption. On peut

réduire cette sensibilité de différentes façons, mais le mieux est d'utiliser des cellules mortes [43].

V.4.2 Les cellules mortes

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent fixer les ions métalliques à l'état sec, et peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés [43].

V.5 Biosorption des métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants dangereux, qui peuvent être accumulés par les organismes vivants. Parmi les méthodes utilisées pour l'élimination de ces métaux, la biosorption semble la plus avantageuse. Dans ce contexte, nous citons quelques travaux de recherches :

D. Feng et C. Aldrich ont étudié l'élimination des métaux lourds par adsorption sur l'algue *Ecklonia maxima* en système batch. Les équilibres d'adsorption du Cu, Pb et du Cd peuvent être représentés par les isothermes de Langmuir et la capacité d'adsorption de l'algue sèche pour les ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} était d'approximativement de 85-94, de 227-243 et de 83,5mg/g, respectivement [44].

Runping Han et al ont étudié la biosorption dynamique des ions Cu^{2+} et le Pb^{2+} d'une solution aqueuse par la paillette (chaff). L'effet des paramètres importants tels que la valeur du pH, le débit, la concentration des ions a été étudié. Le modèle de Thomas a été appliqué à l'adsorption des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} pour différentes conditions opératoires afin de déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne et d'écrire les courbes de percée [45].

V.6 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds

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

Les interactions sont reliées par les processus d'échange ionique, complexation et adsorption [43].

V.7 Description des biomasses

La biosorption se base sur la propriété que possèdent certaines biomasses à capter des ions métalliques ou des complexes ou des composés organiques sur les parois cellulaires [43].

V.8 Classification des biomasses

Un nombre important de biomasse est utilisé particulièrement pour décontaminer les eaux usées. On distingue :

V.8.1 Les bactéries

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

V.8.2 Les algues

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

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

V.8.3 Les champignons

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

V.9 Description de la biomasse *Pleurotus mutilus*

La biomasse brute « *Pleurotus mutilus* » utilisée au cours de ces expériences a été récupérée au niveau de l'unité ANTIBIOTIC 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*.

V.9.1 Morphologie de *Pleurotus mutilus* [46]

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.

V.9.2 Taxonomie

- Le règne: fungi ;
- Classe : basidiomycètes ;
- Ordre : tricholomatales ;
- Famille: *Pleurotus* ;
- Espèce: *Pleurotus mutilus*.



Figure V.1 *Pleurotus mutilus* granulométrie
250-315 μm .



Figure V.2 Aspect morphologie du
Pleurotus mutilus.

V.9.3 Composition de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de biosorption. La paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou chitosane comme le montre la figure (V.3) ainsi des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques et celui ce qui confirme bien que la paroi cellulaire de notre biomasse contient en effet une forte proportion de chitine et chitosane [46].

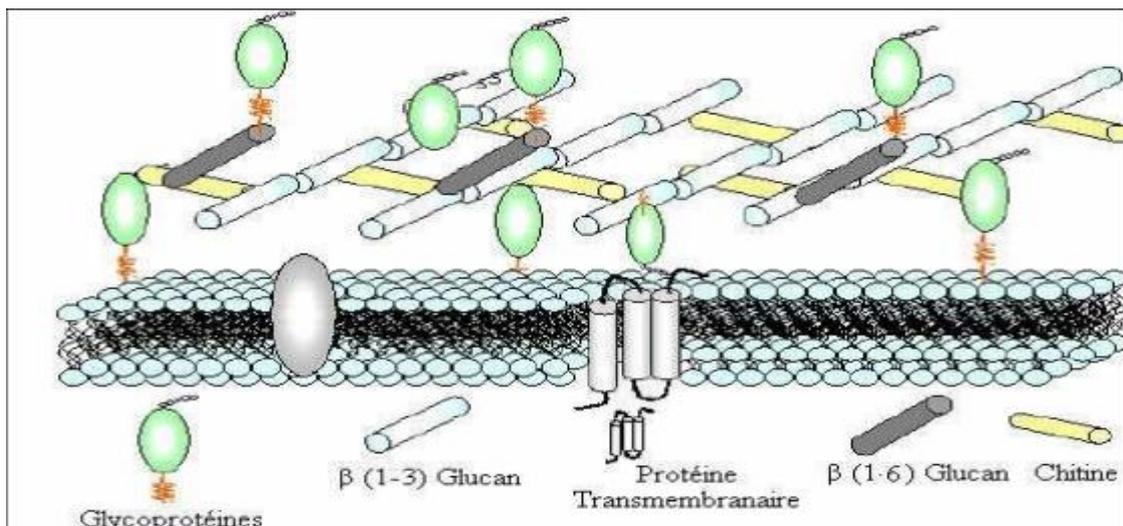


Figure V.3 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique [46].

V.9.3.1 Structure de la chitine et la chitosane

La chitine est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un polymère de N-acétylglucosamine (N-acétyl-D-glucose-2-aminé) reliés entre eux par une liaison du type β -1,4 comme illustre la figure (V.4), il se trouve chez les animaux particulièrement les crustacées, chez les molleses et les insectes.

Il est le composé majeur des squelettes extérieurs et dans certains champignons (le cas du *Pleurotus mutilus*). Elle possède une structure cristalline constituée des nombreuses fibres organisées. Cette structure lui donne une rigidité et résistance de leur paroi.

La chitosane est un polysaccharide composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine liée en β -(1-4), les polysaccharides (parfois appelés glycanes) sont une forme de glucides appelés dans le langage courant des sucres et la figure (V.4) montre la structure de la chitine et la chitosane [46].

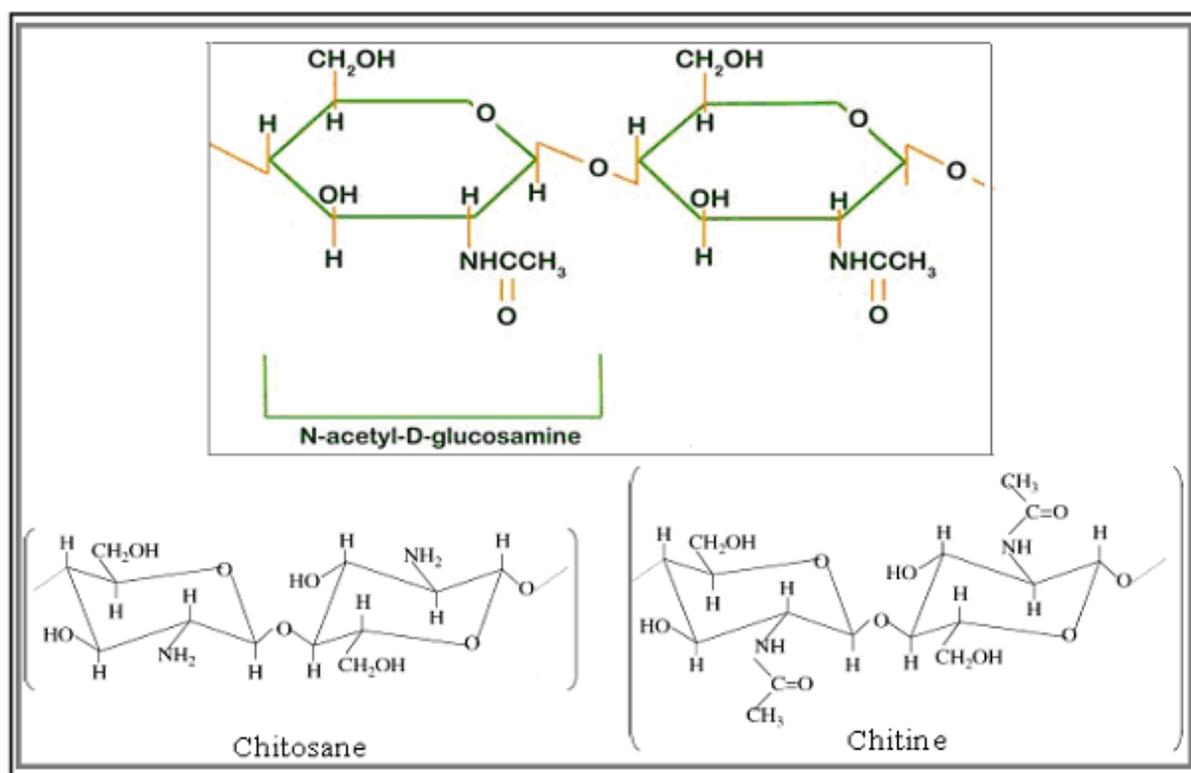


Figure V.4 Structure de la chitine et de la chitosane [47].

V.9.3.2 Structure du glucane

La structure chimique du β - glucane change d'une mycètes à une autre. Sa structure contient des polysaccharides liés (1-3) au β - glucose, et un petit pourcentage liés en (1-6) au β - glucose comme illustre la figure (V.5) [47].

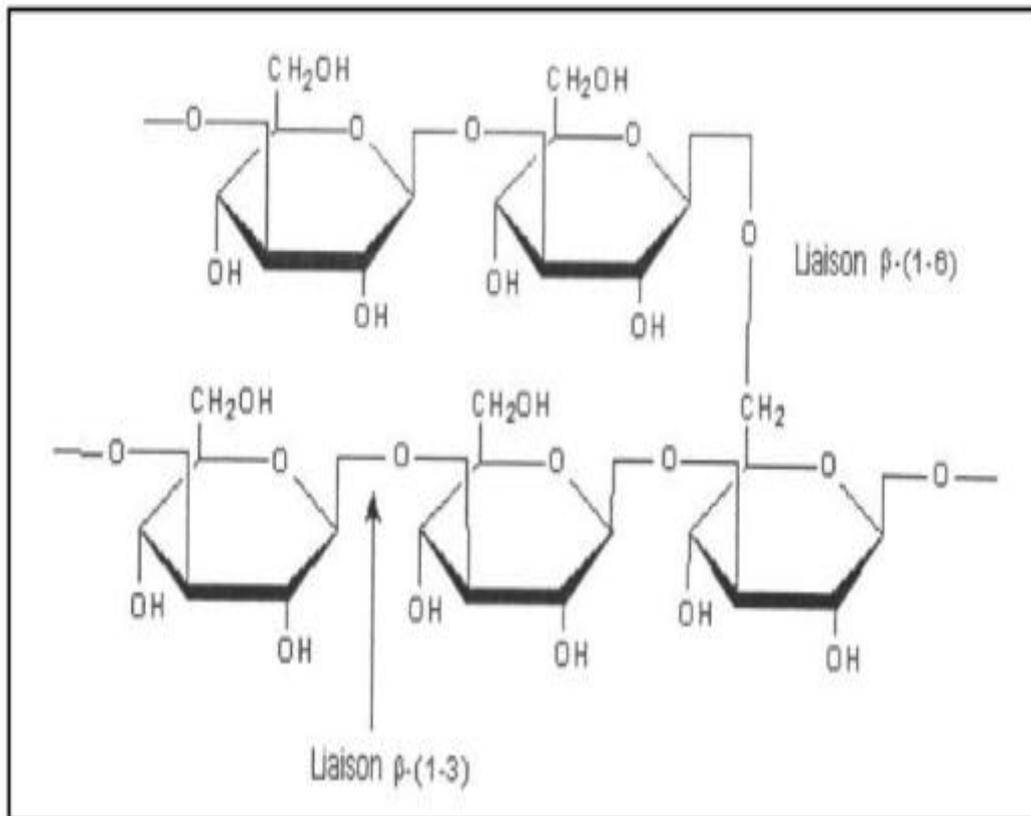


Figure V.5 Structure du β - glucane [48].

V.9.3.3 Structure du Glycoprotéines

Les glycoprotéines sont un groupe de protéines conjuguées constituées de protéines et de glucides. Les protéines sont des macromolécules constituées de longues chaînes d'acides aminés (les éléments de base). Un acide aminé est une molécule organique possédant un squelette carboné et deux fonctions : une amine ($-NH_2$) et un acide carboxylique ($-COOH$).

Les glucides famille de molécules dont la formule chimique brute est dans la plupart des cas $C_n(H_2O)_n$, ce qui explique qu'ils sont également nommés hydrates de carbone [49].

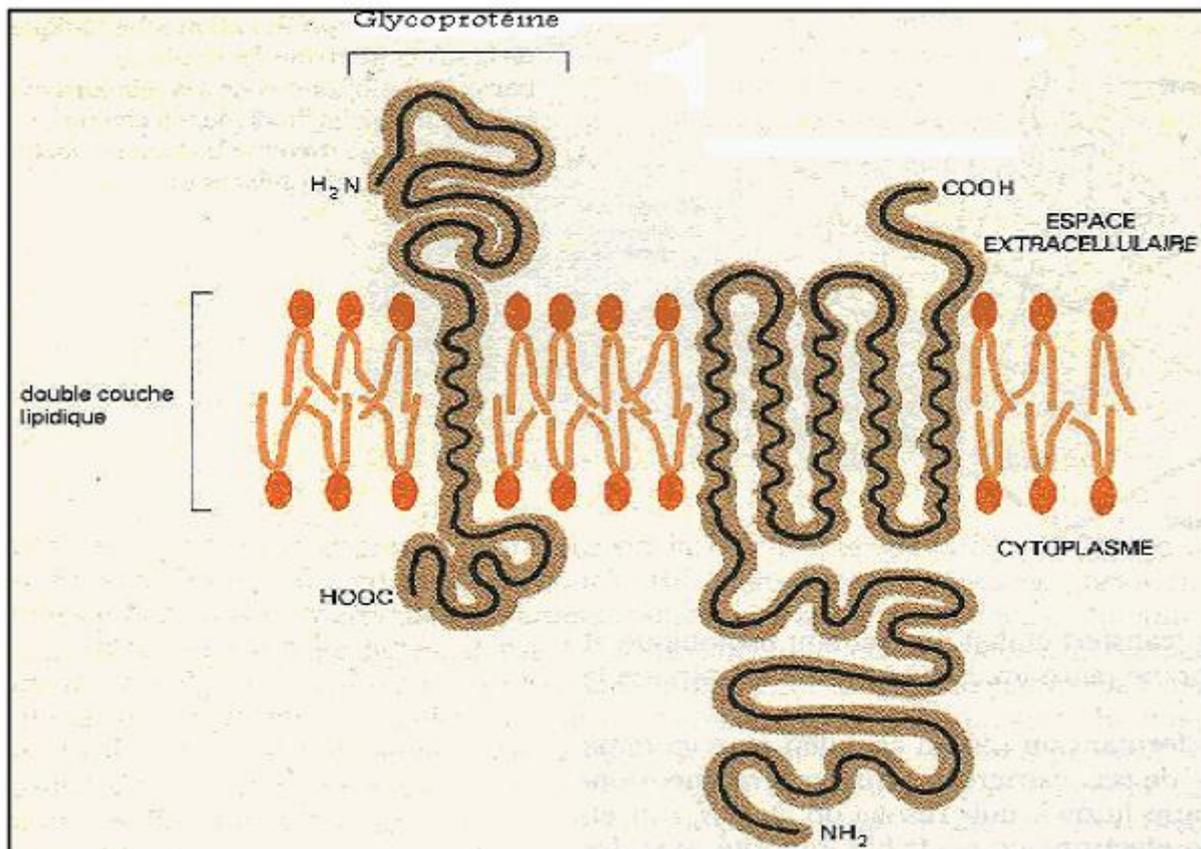


Figure V.6 Structure du Glycoprotéine [49].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE VI

CARACTÉRISATION DE LA

BIOMASSE *PLEUROTUS MUTILUS*

VI. Caractéristiques du biosorbant

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus de biosorption du fer (Fe^{3+}) et de manganèse (Mn^{2+}) nécessite la caractérisation de la biomasse.

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

VI.1 Préparation de la biomasse

Ce prétraitement physique 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 entre 250 et 315 μm .

VI.2 Caractéristiques de la biomasse

VI.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

➤ Granulométrie

Les granulométries des poudres sont obtenues par un système de tamisage, dont les diamètres sont compris entre 250 et 315 μm .

➤ Taux de 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 :

$$h = (M_0 - M_i)/M_0$$

Avec

h : Humidité en pourcentage (%) ;

M₀ : Masse du biosorbant avant le séchage (g) ;

M_i : Masse du biosorbant après le séchage (g).

Ce rapport est exprimé en pourcentage (%) qui signifie le poids de l'eau tenue dans la biomasse par rapport au poids du solide.

➤ **Masse volumique 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 d_r est déduite de la relation suivante :

$$\rho_r = M_0 / [V_T - \left(\frac{M_m}{\rho_m} \right)]$$

Avec

M_0 : Masse du biosorbant (g) ;

ρ_m : Masse volumique du méthanol (0.792 g/cm³) ;

V_T : Volume total du pycnomètre (10 ml) ;

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

➤ **Masse volumique 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 :

$$\rho_{app} = M/V$$

Avec

M : Masse de l'échantillon (g) ;

V : Volume du pycnomètre (10 ml).

➤ Surface spécifique

La surface spécifique par rapport à la masse de la biomasse peut être calculée selon la relation suivante :

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

Avec

S : Surface spécifique de la biomasse (m²/g) ;

d_{particule} : Diamètre moyen du grain d'adsorbat (μm) ;

ρ_{app} : Masse volumique apparente (g/cm³).

Tableau VI.1 Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.

Paramètres	Biomasse brute
Granulométrie (μm)	250-315
<i>d_{particule}</i> (μm)	282,5
<i>ρ_{app}</i> (g/cm ³)	0,57
S (m ² /g)	0,037

➤ 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 [46]. 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 KNO₃ (0,1 mole/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 mole/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.

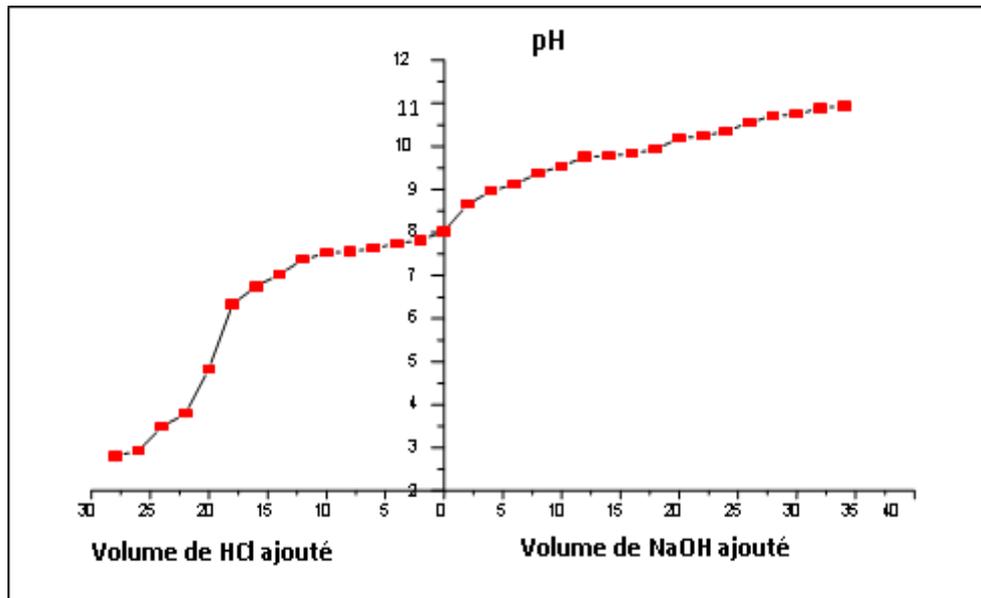


Figure VI.1 Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et de NaOH ajoutés solution contenant la biomasse brute [46].

A partir de la figure (V.1), on constate que nous avons deux valeurs de pKa à savoir $pK_{a1} = pH = 5$ et $pH = pK_{a2} = 8,5$ relative à la présence des groupements $-COOH$ et $-NH_2$ sur la surface de la biomasse [50].

➤ 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 [49 ; 51] :

$$\text{Charge}(c/m^2) = F * \frac{[C_{\text{acide}}] - [C_{\text{base}}] + [OH^-] - [H_3O^+]}{S \cdot C_{\text{biomasse}}}$$

Avec

$[\text{OH}^-]$: Concentration des ions hydroxyde dans la solution (mol/l) ;

$[\text{H}_3\text{O}^+]$: Concentration des ions hydronium dans la solution (mol/l) ;

S : Surface spécifique (m^2/g) ;

F : Constante de Faraday = 96500(C/mole) ;

C_{biomasse} : Concentration de la biomasse dans la solution (g/m^3) ;

C_{acide} : Concentration de l'acide (mol/l) ;

$$C_{\text{acide}} = 0,1 V_{\text{HCl}}/V_{\text{total}}$$

C_{base} : Concentration de la base (mol/l) ;

$$C_{\text{base}} = 0,1 V_{\text{NaOH}}/V_{\text{total}}$$

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

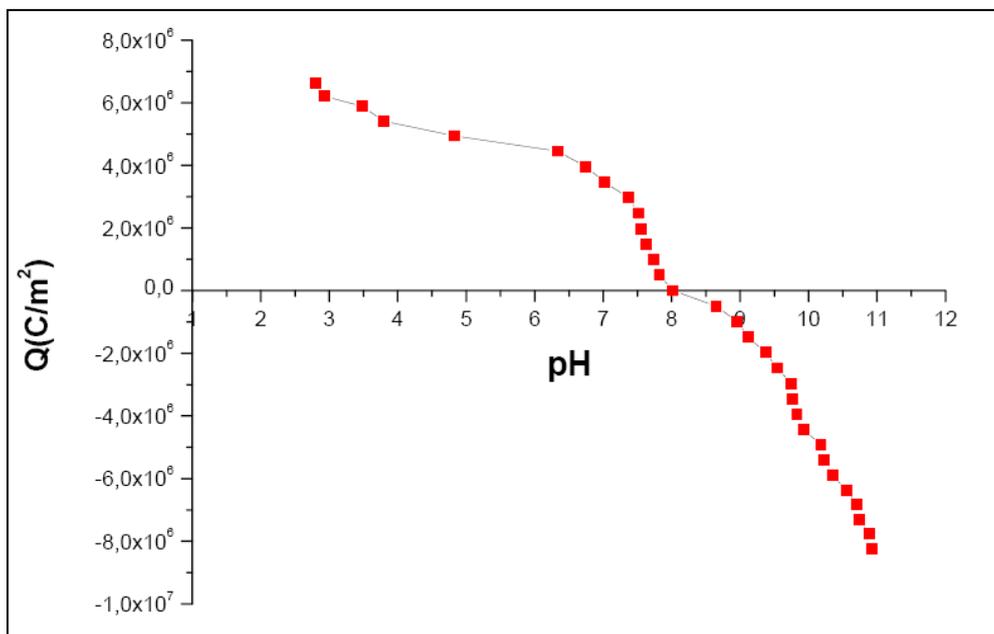


Figure VI.2 Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu.

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

➤ 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 [51] :

$$q_i = \frac{C(V_1 - V_2)}{1000 m}$$

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.

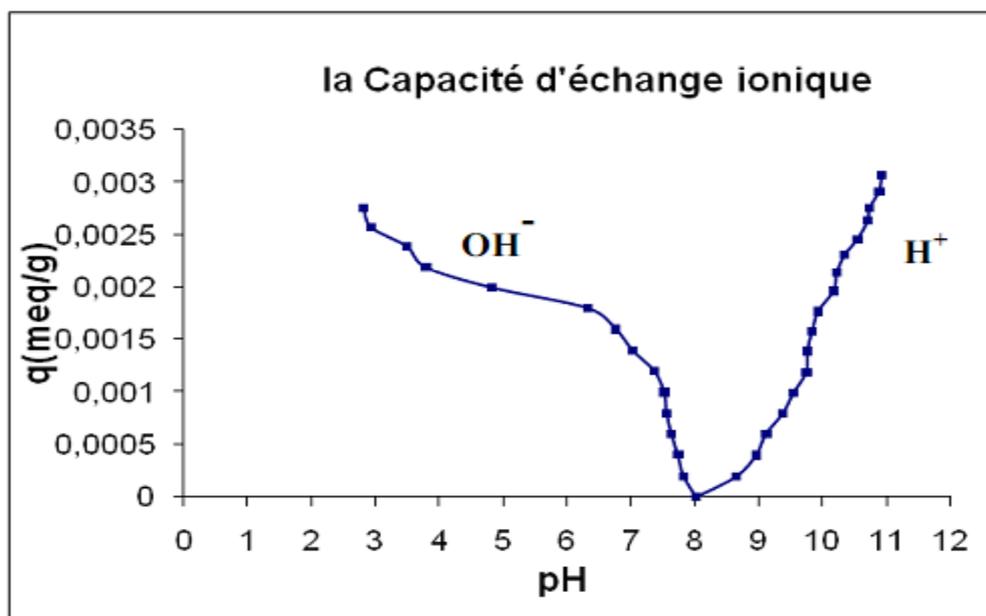


Figure VI.3 Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.

Cette figure (VI.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.

VI.3 Détermination des caractéristiques structurales

VI.3.1 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 (%).

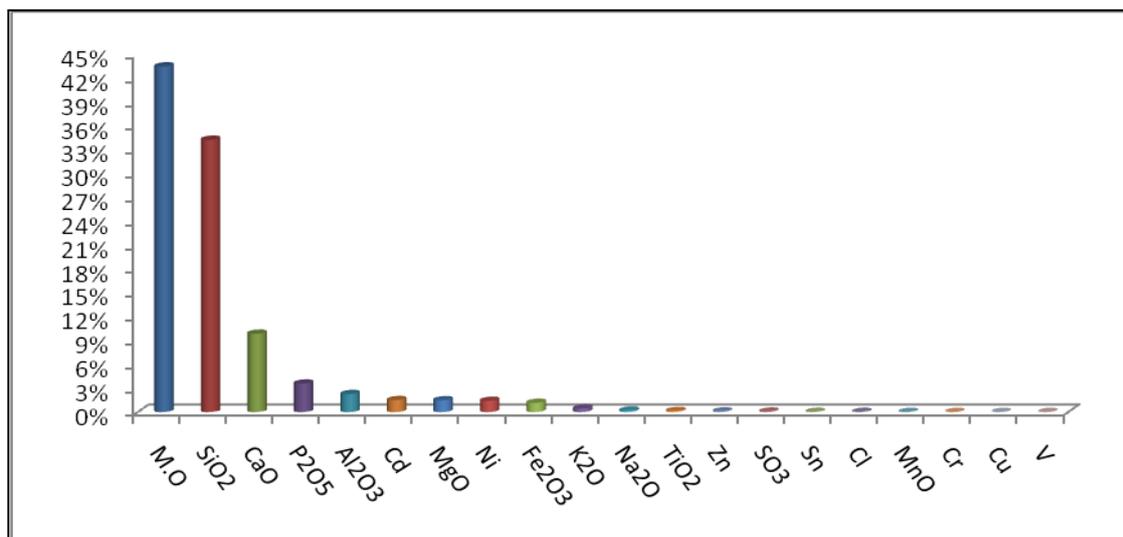


Figure VI.4 Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.

VI.3.2 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).

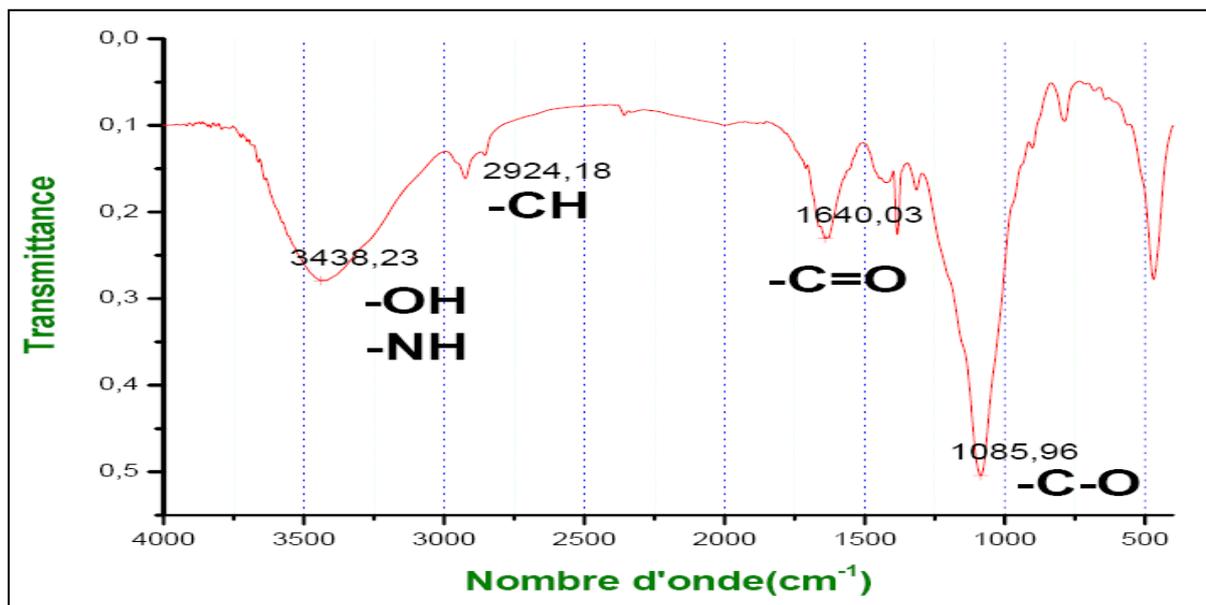


Figure VI.5 Spectre infrarouge de la biomasse *Pleurotus mutilus*.

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

Tableau VI.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)

CHAPITRE VII

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

VII.1 Introduction

Dans cette partie nous nous intéressons à l'étude de l'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} dissous dans les eaux en présence simultanée des ions Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et en mélange, sur une biomasse *Pleurotus mutilus* en mode statique. Les résultats obtenus seront comparés aux résultats lors de l'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} seuls.

VII.2 Protocole expérimentale

VII.2.1 Produits utilisés

- HCl 37% ;
- NaOH 99%.

Tableau VII.1 Les caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	270,3	98%
$\text{MnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	161,93	98%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	236,15	98,5%
$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	203,2	98%
KCl	74,56	99%
NaNO_3	84,99	99%

VII.3 Préparation des solutions

Les essais ont été effectués avec plusieurs solutions :

- Solution (1) : contient du Fe^{3+} et des ions Mg^{2+} ;
- Solution (2) : contient du Fe^{3+} et des ions Na^+ ;
- Solution (3) : contient du Fe^{3+} et des ions K^+ ;
- Solution (4) : contient du Fe^{3+} et des ions Ca^{2+} ;
- Solution (5) : contient du Fe^{3+} et des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ;
- Solution (6) : contient du Mn^{2+} et des ions Mg^{2+} ;

- Solution (7) : contient du Mn^{2+} et des ions Na^+ ;
- Solution (8) : contient du Mn^{2+} et des ions K^+ ;
- Solution (9) : contient du Mn^{2+} et des ions Ca^{2+} ;
- Solution (10) : contient du Mn^{2+} et des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

Les ions mis en solution sont obtenus à partir des produits cités dans le tableau (VII.1).

VII.4 Mode opératoire

Toutes les expériences ont été effectuées en mode batch (figure VII.1), dans un erlenmeyer en mettant en contact et sous agitation (250tr/min) une quantité de 3g/l de la biomasse *Pleurotus mutilus* avec des solutions contenant des métaux lourds à la fois (Fe^{3+}) et (Mn^{2+}) de concentrations initiales chacune de $0,91.10^{-3}$ mol/l en présence des ions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) de concentration initiale de $0,91.10^{-3}$ mol/l .



Figure VII.1 Schéma du dispositif expérimental en mode batch.

Le processus expérimental consiste à préparer une solution de 250 ml contenant soit les ions Fe^{3+} ou Mn^{2+} dans un erlenmeyer en présence des ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) suivant le mode opératoire (paragraphe VII.3) relatifs aux préparation des solutions.

Ensuite nous mettons le mélange sous agitation puis en verse 0,75 g de la biomasse dans la solution. Le pH est fixé à 2 pour la solution contenant des ions de fer, et à 8,5 pour la solution contenant des ions de manganèse.

Après une durée de 30 min, on filtre le mélange et le filtrat obtenu est dilué puis conservé dans un flacon pour l'analyser.

VII.5 Technique d'analyse

Après filtration et dilution, les concentrations résiduelles des ions sont déterminées par le spectrophotomètre d'adsorption atomique à flamme, à une longueur d'onde présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau VII.2 Les longueurs d'ondes des ions utilisés pour l'analyse des ions en solution.

Ions	Longueur d'onde (nm)
Mn^{2+}	403,1
Fe^{3+}	248,3
Ca^{2+}	422,7
Mg^{2+}	285,2
Na^+	330,2
K^+	769,9

La quantité des ions adsorbés est déterminée par la relation suivante :

$$q = \frac{c_0 - c}{c_b}$$

Avec

q : Capacité de fixation ou d'adsorption (mol/g) ;

c₀: Concentration initiale des ions (mol/l) ;

c : Concentration résiduelle des ions (mol/l) ;

c_b: Concentration de la biomasse (g/l).

Les tableaux suivants représentent l'ensemble des résultats obtenus après l'analyse des échantillons :

Tableau VII.3 Comparaison des capacités d'adsorption des ions Mn²⁺ seul et en présence des ions (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺).

Composés présents en solution	Quantité adsorbée q _e du (Mn ²⁺) dans le mélange (10 ⁻³ mol/g)	Quantité adsorbée q _e du (Mn ²⁺) seul (10 ⁻³ mol/g)
Mn ²⁺ , Mg ²⁺	0,182	0,224
Mn ²⁺ , Ca ²⁺	0,176	0,224
Mn ²⁺ , Na ⁺	0,196	0,224
Mn ²⁺ , K ⁺	0,206	0,224
Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺	0,127	0,224

Tableau VII.4 Valeurs des concentrations des ions Mg^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du Mg^{2+} (10^{-3} mol/l)	Concentration résiduelle C du Mg^{2+} (10^{-3} mol/l)
Mn^{2+} , Mg^{2+}	0,91	—
Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	—

Tableau VII.5 Valeurs des concentrations des ions Ca^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du Ca^{2+} (10^{-3} mol/l)	Concentration résiduelle C du Ca^{2+} (10^{-3} mol/l)
Mn^{2+} , Ca^{2+}	0,91	2,56
Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	2,83

Tableau VII.6 Valeurs des concentrations des ions Na^+ au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du Na^+ (10^{-3} mol/l)	Concentration résiduelle C du Na^+ (10^{-3} mol/l)
Mn^{2+} , Na^+	0,91	11,45
Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	1,61

Tableau VII.7 Valeurs des concentrations des ions K^+ au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du K^+ (10^{-3} mol/l)	Concentration résiduelle C du K^+ (10^{-3} mol/l)
Mn^{2+} , K^+	0,91	1,01
Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	0,92

Tableau VII.8 Comparaison des capacités d'adsorption des ions Fe^{3+} seul et en présence des ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+).

Composés présents en solution	Quantité adsorbée q_e du (Fe^{3+}) dans le mélange (10^{-3} mol/g)	Quantité adsorbée q_e du (Fe^{3+}) seul (10^{-3} mol/g)
Fe^{3+} , Mg^{2+}	0,229	0,295
Fe^{3+} , Ca^{2+}	0,233	0,295
Fe^{3+} , Na^+	0,235	0,295
Fe^{3+} , K^+	0,226	0,295
Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,233	0,295

Tableau VII.9 Valeurs des concentrations des ions Mg^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du Mg^{2+} (10^{-3} mol/l)	Concentration résiduelle C du Mg^{2+} (10^{-3} mol/l)
Fe^{3+} , Mg^{2+}	0,91	—
Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	—

Tableau VII.10 Valeurs des concentrations des ions Ca^{2+} au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du Ca^{2+} (10^{-3}mol/l)	Concentration résiduelle C du Ca^{2+} (10^{-3}mol/l)
Fe^{3+} , Ca^{2+}	0,91	4,38
Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	5,43

Tableau VII.11 Valeurs des concentrations des ions Na^+ au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du Na^+ (10^{-3}mol/l)	Concentration résiduelle C du Na^+ (10^{-3}mol/l)
Fe^{3+} , Na^+	0,91	12,57
Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	1,42

Tableau VII.12 Valeurs des concentrations des ions K^+ au début et à la fin de l'adsorption.

Composés présents en solution	Concentration initiale C_0 du K^+ (10^{-3}mol/l)	Concentration résiduelle C du K^+ (10^{-3}mol/l)
Fe^{3+} , K^+	0,91	0,95
Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+	0,91	0,98

Les tableaux (VII.4) et (VII.9), ne contiennent pas de résultats pour Mg^{2+} , cela est dû à l'appareil d'analyse qui n'a pas donné de résultats.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la présence en solution des ions Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , 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 des ions Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ .

De plus, d'après tous nos essais, nous avons observé une augmentation de la concentration des ions Ca^{2+} , K^+ , Na^+ à la fin de nos expériences, qui est peut être due aux relargage de ces ions par la biomasse.

Dans une première approche, nous pouvons proposer un mécanisme d'échange d'ions entre les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} et les ions Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ pour pouvoir expliquer la fixation des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sur la biomasse.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'utilisation des biomasses mortes dans la biosorption des métaux lourds trouvent un large espace d'application, vu les propriétés physico-chimique et structurales de cette biomasse. Pour notre étude, nous avons choisi comme biomasse la *Pleurotus mutilus*, sous produit de la fabrication d'antibiotique, qui est la pleuromutiline, issu du complexe de fabrication des antibiotiques de Médéa.

L'objectif de ce travail, consiste à examiner les capacités d'adsorption des ions métalliques (Fe^{3+} et Mn^{2+}) sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en présence des ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+).

En effet, les résultats obtenus des expériences effectuées 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 des ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) 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.

En plus, au cours de ce projet, nous avons constaté un phénomène qui coexiste avec l'adsorption, c'est celui du relargage qui se justifie par l'augmentation des concentrations finales des ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) en solution.

Pour des travaux ultérieurs, nous proposons l'optimisation des différents facteurs qui régissent le phénomène de relargage à la surface de cette biomasse, tel que la capacité de l'échange cationique (CEC). La compréhension de ces phénomènes permettra l'interprétation du mécanisme d'adsorption des métaux lourds.

La biotechnologie ouvre une nouvelle alternative pour la décontamination des eaux polluées par les métaux lourds. L'emploi des bactéries mortes semble permettre un bel avenir en ce que concerne la dépollution des eaux métallifères. Il peut s'avérer rentable d'utiliser des résidus de biomasse que les techniques physico-chimiques classiques.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] ADRIANO.DC, «Trace elements in the tenestrial environment», Verlag, New York: Springer, p533, ISBN-10: 0387961585. ISBN- I 3: 978=0387961583, janvier 1986.
- [2] MCGRATH.PJ, UNRUH AM, FINLEY GA, «Pain measurement in children», Pain: clinical up dates, III (2): p1-6, 1995.
- [3] FERGUSSON.JE, «The heavy elements.Chemistry, environmental impact and health effects», Oxford: Pergamon Press, 614 p.ISBN-10: 0080348602. ISBN-13:978-0080348605, 30 avril 1990.
- [4] CHRISTOPHE JACOB, «Etude des interactions entre métaux lourds et champignons Ectomycorhiziens : mise en évidence de gènes impliqués dans la réponse au cadmium de *Paxillus involutus*», Doctorat : Biologie Farestière.Nancy, pl6 1 -l67, 2001.
- [5] C.BINEY, AT.AMUZU, D.CALAMARI, N.KABA, IL.MBOME, H.NAEVE, O.OCHUMBA, O.OSIBANJO, V.RADEGONDE, M.A.H.SAAD, «Etude des métaux lourds. Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain», Archives de documents de la FAO. Département des pêches.
- [6] W.BOULAICH, «Biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} par la biomasse *Pleurotus mutilus*», Magister. ENP, 2008.
- [7] ENCARTA 2009.
- [8] NEFF.D, «Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à L'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols», insciences Mécaniques pour l'Ingénieur, Thèse Université de Technologie de Compiègne p36, 2003.
- [9] [http : //pays. de.la.loire@sante.gouv. Fr](http://pays.de.la.loire@sante.gouv.fr)
- [10] [http :fr. Wikipedia. Org/wiki/manganese;](http:fr.Wikipedia.Org/wiki/manganese;)”Mangânèse”.
- [11] [http://www.lentech.fr/data-perio/mn.htm#ixzz0kQOYNih3.](http://www.lentech.fr/data-perio/mn.htm#ixzz0kQOYNih3)
- [12] R.M.SYKES, «Biological Wastewater Treatment Processes», the Ohio State University, CRC press 2003.
- [13] R.D.Neufeld, E.R.Hermann, «Heavy metal removed by accumulated activated sludge», JWPCF, 47. N⁰2, p362-376, 1975.
- [14] R.WIENER, «Euration des eaux résiduaire dans la transformation et la galvanisation des métaux», Ed Eyrolles, Paris, 1979.

- [15] NICHOLAS.P, CHERMISINOFF, « Handbook of water and wastewater treatment technologies», CRC Press, 2002.
- [16] FRANK WOODARD, «Industrial waste treatment handbook» ,Woodard & Curran, Inc, 2006.
- [17] F.MEINK, N.STOOF, H.KOHLSCHUTTER, «Les eaux résiduaires industrielles», Ed Masson, Paris, 1982.
- [18] R.THOMAZEAU, «Station d'épuration des eaux potables-d'eau usée», Ed Tech et doc. Lavoisier, Paris, 1982.
- [19] DICTIONNAIRE HACHETTE, 2006.
- [20] HEINRICH ROSE, «Traité pratique d'analyse chimique», University of Lausanne.
- [21] F.EDLINE, «L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie 2^{ème}», Ed, Lavoisier, Paris, 1992.
- [22] A.J BARD ET L.R.FANLKNER, «Electrochimie principe, méthode et application», Ed Masson, Paris, 1982.
- [23] R.DEJARDINS, «Le traitement des eaux», Ed de l'école polytechnique de Montréal, Canada, 1990.
- [24] NICHOLAS.P, CHEREMISINOFF, «Biotechnology for waste and wastewater treatment», CRC Press, 1996.
- [25] M.JELLY, LURGI, «le charbon actif en grains dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa génération», information chimie N°166 mai 1997.
- [26] H.HAWARI, C.N. MULLIGA, « Biosorption of lead (II), Cadmium (II), copper (II) and Nickel (II) by anaerobic granular biomass», Bioresource Technol, 97. p692–700, 2005.
- [27] T.DESCHAMPS, M.BENZAOUA, B.BUSSIÈRE, T.BELEM, M.MBONIMPA, «Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels », La revue en sciences de l'environnement, Vol.7, No2, Septembre, Canada, 2006.
- [28] A.J.BARD, L.R.FRANLKER, «Electrochimie, principe, méthode et application», Ed, Masson Paris, 1983.
- [29] <http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-iv/surface-chemistry/absorption-types.php>
- [30] A.L.M. Sun, F. Meunier, «Adsorption», Technique de l'ingénieur, J2730, 3-6.
- [31] Z.BERKANI ET A.KHALIFI, « Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H₃PO₄ Industriel de Annaba par les bentonites Algériennes », PFE, USTHB, Alger, 1991.
- [32] C.CHITOUR, « Physico-chimie des surface », volume2, OPU, Alger, 1992.

- [33] E.KOLLER, « Génie Chimique ». DUNOD, Paris, 2001.
- [34] J.FRIPIAT, « Chimie physique des phénomènes de surface, Application aux oxydes et aux silicates », Ed. Masson, Paris, 1971.
- [35] C.CHITOUR, « Chimie des surface, introduction à la catalyse », Ed.OPU, Alger, 1981.
- [36] L.ROBERT, « Adsorption, opérations unitaires », Technique d'ingénieur N° (J 230, J 231, J 1302, A 245), Paris, France, 1999.
- [37] A.BOUDRAA, «Etude d'adsorption d'un colorant textile sur un matériau calcique», PFE, USTHB, 2005.
- [38] R.DEJARDIN, « Biosorption for the next century », Edde l'école polytechnique de montréal, Canada, 1990.
- [39] B.VOLESKY, « Evaluation of sorption performance », site internet:
www.mcgill.ca/biosorption/publication/book/book.htm, 1999
- [40] B.VOLESKY, « Biosorption for the next century », Chemical Engineering Department, Mc gill University 3610UniversitySt, MONTREAL, Canada H3A2B2 June 20-23 1999.
- [41] R.HAN, J.ZHANG 1, W. ZOU, H.XIAO, J. SHI, L.HONGMIN, « Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column», Journal of Hazardous Materials, B133, p262–268, 2006.
- [42] U. KUMAR, M.BANDYOPADHYAY, « Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk» , Journal of Hazardous Materials, B129, p253–259, 2006.
- [43] D.GAUJOUS, « La pollution des milieux aquatiques », Ed Lavoisier, France, 1995.
- [44] D. FENG ET C. ALDRICH, «Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*», Elsevier, Hydrometallurgy, vol. 73, no1-2, p1-10, 2004.
- [45] HAN RP, SHI J, LI JJ, ET AL, «Biosorption and preconcentration of heavy metals by Biomaterial», Hua Xue Tong Bao (Chemistry, Chinese), 63(7): 25-8, 2000.
- [46] A. ZÜMRIYE, « Application of biosorption for the removal of organic pollutants », a review. Process Biochemistry, 40, p997–1026, 2005.
- [47] M.LITIM, N. HAMIDI, « Application d'un bioprocédé hybride dans l'élimination des ions métalliques d'un effluent de traitement de surfaces », PFE, EMP, Alger, 2006.
- [48] N. BOUDRIES, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycelienne morte de streptomycetes rimosus », Thèse de Magister, ENP, 1997.
- [49] A. SELATNIA ET A. BOUKAZOULA, « Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomycetes rimosus* biomass», Biochemical Engineering, Journal (19), p127–135, 2004.

[50] YONG H, JAE YEON P AND JE YOO Y, « modeling of biosorption by marine brown undaria pinnatifida based on surface complexation mechanism», Korean J. Chem. Eng, 15(2), p157-163, 1998.

[51] Y. BAL ET A. BOUAMRANE, « Copper (II) uptake by Pleurotus mutilus biomass, chitin and chitosan », Minerals Engineering (19), p1456–1458, 2006.