

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Thème

Biosorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sur une biomasse morte

Pleurotus Mutilus

Soutenu devant le jury composé de :

M^r. T. AHMED ZAID	Professeur à l'ENP	Président
M^{me}. F. SOUABI	Professeur à l'ENP	Examinatrice
M^{me}. S. HADDOUM	Chargée de cours à l'ENP	Examinatrice
M^r. A. SELATNIA	Professeur à l'ENP	Promoteur

Présenté par :

M^r. SLAMENE Yacine

M^r. ZEKRAOUI Mohamed Ilies

Promotion 2010

Ecole Nationale Polytechnique 10, Avenue Hassen Badi BP182 El-Harrach
16200 Alger (Algérie)

Tel : 213 21 52 53 01/03 — Fax : 213 21 52 29 73 www.enp.edu.dz

ملخص:

هذه الدراسة تتمثل في تحديد قدرة الكتلة الحية ببلوروتيس ميتيليس على إمتزاز شوارد الحديد و المنغنيز بدلالة مختلف الشروط العملية كالزمن، الأس الهيدروجيني ، و التركيز الأولى للمحلول المراد معالجته.

بهدف إيجاد معاملات الانتشار الداخلي و الداخلي، قمنا بتطبيق نماذج رياضية تعتمد على نظريات النقل الداخلي و الخارجي للمواد.

قمنا كذلك بتطبيق نموذجي كل من لانغمير و فراندليتس على مختلف معطيات التوازن

الكلمات المفتاحية: الحديد، المنغنيز، الإمتزاز، بلوروتيس ميتيليس.

Résumé

Cette étude consiste à examiner les capacités d'adsorption de la biomasse *Pleurotus mutilus* vis-à-vis des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} en fonction de différentes paramètres opératoires à savoir : le temps de contact, le pH de la solution, et la concentration initiale de la solution à traiter. Des modèles mathématiques basés sur le transfert de matière externe et interne ont été utilisés pour prédire les coefficients de transfert de matière externe et le coefficient de diffusion interne. Les données d'équilibre ont été modélisées par le modèle de *Langmuir et de Freundlich*.

Mots clés: Fer, Manganèse, biosorption, système en batch, *Pleurotus mutilus*.

Abstract:

The ability of *Pleurotus mutilus* biomass to adsorb heavy metals from aqueous solution was investigated in batch system. The experiment was conducted to study the effect of important parameters such as initial concentration, solution pH, and contact time.

Mathematical models based on the external and internal mass transfer were used to predict the external mass transfer coefficient and internal diffusion coefficient. The *Langmuir and Freundlich* models were used to modulate the equilibrium data.

Key words: Iron, Manganese, biosorption, batch system, *Pleurotus mutilus*.

Remerciements

Extrêmes gratitude, respects et remerciements pour le Tout Puissant de nous avoir donné la santé, le courage et la force afin d'achever ce travail.

On tient à remercier Monsieur le Professeur, A. SELATNIA pour avoir dirigé ce travail et nous avoir prodigué ses connaissances et expérience.

Monsieur T. AHMED ZAID, Professeur au Département Génie Chimique à l'Ecole National Polytechnique, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire. Madame SOUAHI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et Madame HADDOUM, Chargée de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer ce travail. Tous les enseignants du département de Génie Chimique.

Dédicaces

*A mes parents ;
A mes frères et sœur ;
A toute ma famille ;
A tous mes amis.*

SLAMENE Yacine.

Dédicaces

Je dédie le fruit de mes années d'études à :
Mes chers parents pour leurs sacrifices, leurs soutiens et leurs
encouragements ;
Mes frères et sœur ;
Tous mes amis.

ZEKRAOUI Mohamed Ilies.

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
Introduction générale.....	1

Partie théorique

Chapitre I : pollution des eaux par les métaux lourds

I.1. Introduction.....	2
I.2. Quelques métaux lourds posant des problèmes environnementaux.....	2
I.3. Les diverses sources de pollution par les métaux lourds.....	3
I.3.1. Les sources anthropiques.....	3
I.3.2. Les sources naturelles.....	3
I.4. Formes des métaux lourds dans l'eau.....	3
I.5. Provenance des ions étudiés.....	5
I.5.1. Le Manganèse.....	5
I.5.1.1. Présence dans l'environnement.....	5
I.5.2. Le Fer.....	6
I.6. Toxicité des ions étudiés.....	7
I.6.1. Le Fer.....	7
I.6.1.1. Effets du fer sur la santé.....	8
I.6.1.2. Effets du fer sur l'environnement.....	8
I.6.2. Le Manganèse.....	9
I.6.2.1. Effets sur la santé.....	9
I.6.2.2. Impact sur l'environnement.....	10
I.7. Réglementation dans le domaine de la gestion des eaux usées.....	11
I.7.1. Qu'est ce que l'eau usée?.....	11
I.7.2. Les normes et règles législatives et réglementaires.....	11
I.8. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	11
I.8.1. Qu'est ce que l'eau potable ?.....	11
I.8.2. Les normes de potabilité.....	12
I.9. Conclusion.....	12

Chapitre II : Techniques de traitement des eaux

II.1. Introduction.....	13
II.2. Méthodes classiques.....	13
II.2.1. L'oxydation.....	13
II.2.2. La clarification.....	13
II.2.3. La désinfection.....	13
II.2.4. L'adsorption sur charbon actif.....	14
II.2.5. L'ultrafiltration.....	15

II.2.6. La nano-filtration.....	15
II.2.7. La Neutralisation.....	16
II.2.8. La précipitation chimique.....	16
II.2.9. L'échange d'ions	16
II.2.10. L'osmose inverse.....	17
II.2.11. L'électrolyse.....	17
II.2.12. Electrodialyse.....	17
II.2.13. La biosorption.....	17
II.3. Conclusion.....	18

Chapitre III : La biosorption des métaux lourds

III.1. Introduction.....	19
III.2. Définition de la biosorption.....	19
III.3. Avantages et domaines d'application.....	19
III.4. Mécanismes de la biosorption	20
III.5. Facteurs influençant la biosorption	20
III.5.1. Effet du pH	21
III.5.2. Présence d'autres cations.....	21
III.5.3. Types de Biomasse.....	21
III.5.4. Effet de la température.....	21
III.5.5. Influence du métal.....	21
III.6. Classification de la biomasse.....	21
III.6.1. Les bactéries.....	21
III.6.2. Les algues.....	22
III.6.3. Les champignons.....	22
III.7. Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption	22
III.7.1. Biomasse vivante.....	22
III.7.2. Biomasse morte.....	22
III.8. Description de la biomasse « <i>Pleurotus Mutilus</i> »	22
III.8.1. Morphologie de <i>Pleurotus Mutilus</i>	23
III.8.2. Composition de la paroi cellulaire.....	24
III.8.1.1. Structure de <i>la chitine et la chitosane</i>	24
III.8.1.2. Structure du glucane.....	25
III.8.1.3. Structure des glycoprotéines.....	25

Chapitre IV : Généralités sur l'adsorption

IV.1. Introduction.....	27
IV.2. Définition.....	27
IV.3. Types d'adsorption	27
IV.3.1. Adsorption physique	27
IV.3.2. Adsorption chimique.....	28
IV.3.3. Autres types d'adsorption	28

IV.4. Isothermes d'adsorption	29
IV.4.1. Les différents types d'isothermes	29
IV.4.2. Adsorption en monocouche	30
IV.4.2.1. Modèle de Langmuir.....	30
IV.4.2.2. Modèle de Freundlich.....	31
IV.4.2.3. Les Modèles de type Langmuir-Freundlich.....	31
IV.5. Mécanismes d'adsorption.....	32
IV.6. Cinétique d'adsorption	33
IV.6.1. Constante de la vitesse d'adsorption	33
IV.6.2. Modèle de transfère de matière externe.....	34
IV.6.3. Modèle de transfert de matière intra-particulaire.....	35
IV.7. Facteurs influençant l'adsorption.....	36
IV.8. La désorption	37
IV.9. Principaux types d'absorbants.....	38
IV.10. Domaines d'application	39

Partie Pratique

Chapitre V : Caractérisation du biosorbant

V.1. Introduction	40
V.2. Titrage potentiométrique	40
V.3. Charge globale de la biomasse.....	41
V.4. Détermination des caractéristiques structurales.....	42
V.4.1. Analyse par spectres Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse.....	42
V.4.2. Analyse structurale par spectrométrie de fluorescence X.....	43

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Introduction	45
VI.2. Produits utilisés	45
VI.3. Matériels utilisés	45
VI.3.1. Appareillage	45
VI.3.2. Verrerie	45
VI.4. Préparation d'une solution de mélange métallique (Fe^{3+} , Mn^{2+}) à 50 mg/l	46
VI.5. Etude de la cinétique d'adsorption	46
VI.5.1. Etude cinétique de la biosorption des ions de Fe^{3+} sur la biomasse <i>Pleurotus Mutilus</i>	46
VI.5.2. Etude cinétique de la biosorption des ions de Mn^{2+} sur la biomasse <i>Pleurotus Mutilus</i>	47
VI.5.3. Etude cinétique de la biosorption simultanée des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sur la biomasse <i>Pleurotus Mutilus</i>	48
VI.5.4. Estimation du coefficient de transfert de matière externe (diffusion du film)	49

VI.5.5. Estimation du coefficient de transfert intra-particulaire.....	51
VI.5.5.1. Modèle de Weber et Morris	51
VI.5.5.2. Modèle d'URANO et TACHIKAWA	53
VI.6. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption	55
VI.6.1. Effet du pH	55
VI.6.2. Effet de la concentration initiale des métaux	58
VI.6.2.1. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Fe ³⁺	59
VI.6.2.2. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Mn ²⁺	59
VI.6.2.3. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Fe ³⁺ en solution mélange	59
VI.7. Isotherme d'adsorption	60
VI.7.1. Modèle de <i>Langmuir</i>	61
VI.7.2. Modèle de <i>Freundlich</i>	63
Conclusion générale.....	65
Bibliographie.....	III
Annexes	IV

Liste des tableaux

Tableau I.1. Formes de quelques métaux dans les eaux.

Tableau I.2. Présence des ions en question en environnement

Tableau I.3. Valeurs limites des teneurs de rejets et des déversements industrielles

Tableau I.4. Teneurs limites des métaux dans l'eau potable

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

Tableau IV.2 : Modèles d'adsorption mono-composée de type Langmuir-Freundlich

Tableau V.1 Caractéristiques physiques du biosorbant

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

Tableau VI.1. Solutions utilisées pour la biosorption

Tableau VI.2. Propriétés chimique du fer et de manganèse.

Tableau VI.3 : Valeurs du coefficient de transfert de matière externe.

Tableau VI.4 : Coefficient de transfert intra-particulaire par les modèles de Weber & Morris,
et Urano & Tachikawa.

Tableau VI.5 : Valeurs des paramètres du modèle de *Langmuir*

Tableau VI.6 : Valeurs des paramètres du modèle de *Freundlich*

Liste des figures

- Figure I.1 :** Différentes formes du fer en fonction du pH et du potentiel.
- Figure I.2 :** Formes de manganèse en fonction de pH et du potentiel.
- Figure III.1 :** Aspect morphologique du *Pleurotus Mutilus*.
- Figure III.2:** Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique.
- Figure III.3 :** Structure de la chitine et de la chitosane.
- Figure III.4 :** Structure du β - glucane.
- Figure III.5 :** Structure du Glycoprotéine.
- Figure IV.1 :** Différents types de courbes isothermes d'adsorption.
- Figure V.1 :** Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et de NaOH ajoutés.
- Figure V.2 :** Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH.
- Figure V.3 :** Spectre infrarouge de la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure V.4 :** Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.
- Figure VI.1:** Etude cinétique de la biosorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.2 :** Etude cinétique de la biosorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.3 :** Etude cinétique de la biosorption des ions Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.4 :** Variation de $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.5 :** Variation de $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.6 :** Variation de $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} d'un mélange de Fe^{3+} et de Mn^{2+} par la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.7 :** Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle de WEBER et MORRIS dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.8 :** Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle de WEBER et MORRIS dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

- Figure VI.9 :** Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle de WEBER et MORRIS dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} d'un mélange de Fe^{3+} et de Mn^{2+} par la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.10 :** Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle d'URANO et TACHIKAWA dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.11 :** Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle d'URANO et TACHIKAWA dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.12 :** Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle d'URANO et TACHIKAWA pour le fer en mélange.
- Figure VI.13 :** Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.14 :** Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.15 :** Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.16 :** Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.17 :** Influence de la concentration initiale des ions Fe^{3+} sur la capacité d'adsorption de la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.18 :** Influence de la concentration initiale des ions Mn^{2+} sur la capacité d'adsorption de la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.19 :** Influence de la concentration initiale des ions Fe^{3+} en mélange sur la capacité d'adsorption de la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.20 :** Données d'équilibre relative à l'adsorption des ions Fe^{3+} , Mn^{2+} , et Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.21 :** Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.22 :** Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.23 :** Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.
- Figure VI.24 :** Application du modèle de Freundlich dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

Figure VI.25 : Application du modèle de Freundlich dans le cas d'adsorption du Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

Figure VI.26 : Application du modèle de Freundlich dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

Introduction

Introduction générale

« J'ai connu un temps où la principale pollution venait de ce que les gens secouaient leur tapis par la fenêtre ».

Gilbert Cesbron

L'homme a toujours opté pour rendre sa vie plus facile cela en inventant et développant de nouveaux procédés et matériaux. Ces derniers nécessitent l'emploi de certains produits dont l'effet peut parfois être néfaste, les pesticides, les produits radioactifs et les métaux lourds figures parmi les principales sources de pollution.

La pollution est définie comme étant l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'environnement, mais aussi les substances qui sans être vraiment dangereuses pour les organismes exercent une influence perturbatrice sur l'environnement.

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié.

Un traitement des effluents industriels susceptible de contenir des métaux lourds est donc plus que nécessaire dans le but d'obtenir un environnement plus ou moins propre.

Plusieurs techniques de traitements sont employées telles que la précipitation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'adsorption, leur inconvénient majeur c'est qu'ils sont des méthodes relativement onéreuses.

Devant ces contraintes techniques, économiques et environnementales le besoin d'un matériau plus performant, économique et ne produisant pas de sous-produit est très clair. La biosorption représente l'une des alternatives 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 sujet traite de la pollution par les métaux lourds, plus généralement aquatique par le Fer et le Manganèse, une description de la biomasse *Pleurotus Mutilus* est faite dans un premier lieu tout en mentionnant les bases théoriques relatives à l'adsorption.

L'étude expérimentale comporte :

- ❖ La caractérisation du biosorbant
- ❖ L'étude de la cinétique d'adsorption
- ❖ L'influence des différents paramètres opératoires sur la biosorption.
- ❖ L'étude des isothermes d'adsorption, en appliquant les modèles appropriés.

Partie Théorique

Chapitre I :
Pollution des eaux par les
métaux lourds

I.1. Introduction

« Tout agent biologique, chimique ou physique pouvant avoir un effet néfaste pour la santé constitue un danger ».

Ceci s'applique aux nombreux composés présents dans notre environnement et notamment dans les produits végétaux ou animaux destinés à l'alimentation.

I.2. Quelques métaux lourds posant des problèmes environnementaux

Il existe différentes sources de métaux lourds qui contaminent la planète [1] :

L'arsenic (As): provient, d'une part, de traces de ce métal dans les combustibles minéraux solides ainsi que dans le fioul lourd et, d'autre part, dans certaines matières premières utilisées notamment dans des procédés comme la production de verre, de métaux non ferreux ou la métallurgie des ferreux.

Le cadmium (Cd): pour sa part est émis par la production de zinc et l'incinération de déchets essentiellement. La combustion à partir des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et de la biomasse engendrent une part significative des émissions.

Le chrome (Cr): provient essentiellement de la production de verre, de ciment, de la métallurgie des ferreux et des fonderies.

Le cuivre (Cu): provient majoritairement de l'usure des caténaires induites par le trafic ferroviaire. Par ailleurs, comme pour les autres métaux lourds, les procédés de la métallurgie des métaux ferreux et non-ferreux, le traitement des déchets et la combustion constituent à des degrés divers les principales sources émettrices de cuivre.

Le mercure (Hg): est émis en quantité faible, mais toujours trop importante, par la combustion du charbon, du pétrole, la production de chlore, mais aussi par l'incinération de déchets ménagers, hospitaliers et industriels. Les actions préventives ont permis de diminuer les émissions de mercure de façon notable au cours des dernières années.

Le nickel (Ni): est émis essentiellement par la combustion du fioul lourd qui contient de traces de ce métal.

Le plomb (Pb): était principalement émis par le trafic automobile jusqu'à l'interdiction de l'essence plombée le 01 janvier 2000(en Europe). Les autres sources de plomb sont la première et de la seconde fusion du plomb, la fabrication de batteries électriques, la fabrication de certains verres (cristal), etc. La toxicité du plomb est très aiguë (saturnisme).

Le Sélénium (Se): provient essentiellement de la production de verre. L'utilisation du fioul lourd contribue également aux émissions du fait des traces de ce métal qu'il contient.

Le Zinc (Zn): provient de la combustion du charbon et du fioul lourd mais aussi de certains procédés industriels appartenant à la métallurgie des ferreux et non ferreux ainsi qu'à l'incinération des déchets.

I. 3. Les diverses sources de pollution par les métaux lourds

On parle de « *pollution diffuse* », lorsque les sources d'un polluant sont multiples (pots d'échappement, épandage de pesticides..) et de « *pollution chronique* » lors d'émissions répétées ou constante de polluant, et parfois lorsqu'un polluant est très rémanent [2].

I.3.1. Les sources anthropiques

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

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

La pollution **anthropique** peut aussi être divisée en deux groupes en fonction des caractéristiques de l'émission [3] :

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

I.3.2. Les sources naturelles

Il y a 200 ans, les polluants n'avaient quasiment que des sources naturelles, ces dernières peuvent être divisées en [2]:

La pollution inorganique, par exemple la poussière et les gaz émis par les éruptions volcaniques, les particules de sel soulevées par le vent au dessus des océans, le sable soulevé par les tempêtes dans les déserts, les gaz fabriqués par les éclairs lors des orages, et la poussière provenant de l'espace qui rentre dans l'atmosphère,

La pollution organique, qui comprend la fumée et les poussières émises par les feux de végétation, les particules issues de plantes (pollen et spores de moisissures par exemple) et les substances volatiles émises par les plantes et les arbres.

I.4. Formes des métaux lourds dans l'eau

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 [4] :

1. Matières colloïdales.
2. Composés solubles.
3. Matières en suspension.

Le tableau qui suit indique les différentes formes sous les quelles on trouve les métaux lourds dans les eaux

Tableau I.1. Formes de quelques métaux dans les eaux.

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

I.5. Provenance des ions étudiés

I.5.1. Le Manganèse

Le manganèse est présent dans plus d'une centaine de composés de sels et de minéraux communs que l'on retrouve dans les roches, les sols et au fond des lacs et des océans.

Le plus souvent, on trouve le manganèse sous forme de dioxyde, de carbonate ou de silicate de manganèse. On peut le trouver à l'état d'oxyde à des valences allant de -3 à +7; les états d'oxydation dits manganeux (Mn^{2+}) et manganique (Mn^{4+}) sont ceux qui touchent particulièrement les systèmes d'aqueduc [5].

I.5.1.1. Présence dans l'environnement

Emission aérienne par combustion des végétaux, du pétrole, extraction de minerais, processus industriels, incinérateurs - Elimination des déchets miniers et industriels – industrie agro-alimentaire [6].

Le manganèse est le constituant principal des nodules de manganèse et des concrétions d'oxyde de ferromanganèse que l'on trouve dans les Grands Lacs.

De façon générale, le manganèse est présent dans les eaux de surface naturelles, soit en solution, soit en suspension, à des concentrations inférieures à 0,05 mg/L. Une étude sur les eaux de surface canadiennes effectuée en 1980-1981 a montré que le manganèse était ordinairement présente dans les cours d'eau à des concentrations allant de 0,01 à 0,40 mg/L.

En raison des conditions réductrices qui prévalent dans le sous-sol, le manganèse est plus abondant dans les approvisionnements d'eau constitués à partir d'eaux souterraines que dans ceux qui font appel aux eaux de surface.

Par suite de la pollution acide, on trouve également de fortes concentrations de manganèse dans certains lacs et certains réservoirs; en 1972-1973, on a relevé dans un petit lac acide des environs de Sudbury, en Ontario, une concentration moyenne de manganèse de 0,26 mg/L.

Le manganèse présent dans l'atmosphère provient principalement des émissions industrielles qui contiennent des oxydes de manganèse. On a estimé qu'au Canada, en 1984, les émissions de manganèse attribuables à des activités humaines totalisaient 1 225 tonnes; 78,5 % de ces émissions étaient d'origines industrielles, liées principalement à des processus de fabrication d'alliages métalliques. Les émissions dues aux véhicules à moteur à essence comptaient pour 17,2 % du total, les 4,3 % restant s'expliquant par la combustion de charbon pour la production d'électricité, l'incinération des déchets solides et l'application de pesticides.

I.5.2. Le Fer

Dans la nature [6], il est présent essentiellement sous forme d'oxyde (minerai, notamment hématite), mais aussi dans le sang où il permet aux globules rouges (hématies) de fixer le dioxygène. À l'état pur, il s'agit d'un métal.

Le fer peut être obtenu à partir du minerai par chauffage avec du charbon dans un bas-fourneau : on obtient un morceau de fer impur qui est débarrassé de son laitier par martelage.

On peut aussi l'obtenir par décarburation de l'acier, ensuite obtenu dans un haut-fourneau à partir de minerai et de charbon, le fer se loge aussi dans les roches, et on s'en sert pour faire de l'acier.

Toutes les roches contenant du fer ne sont pas qualifiées de minerai de fer. En effet, bien que le fer soit un des éléments les plus abondants et les mieux répartis dans le monde (4% de l'écorce terrestre), toute roche en contenant ne peut être utilisée. Selon sa localisation, son degré de concentration et le stade de développement des techniques d'extraction et de traitement, toutes ne sont pas économiquement exploitables. Il existe à travers le monde un nombre important de roches contenant du minerai fer. Elles sont en général réparties en plusieurs catégories : les minerais oxydés, les carbonates, les minerais sulfurés et les silicates [7].

Tableau I.2. Présence des ions en question en environnement [10].

Minerai	Répartition chimique	Couleur	Caractéristiques
Minerais oxydés			
Magnétite (Fe ₃ O ₄)	72,36%fer 27,64 % oxygène	Gris foncé à noir	C'est une roche très magnétique. Elle a pris de plus en plus d'importance avec le développement des techniques de concentration magnétique et l'utilisation accrue de produits de haute qualité.
Hématite (Fe ₂ O ₃)	69,94%fer 30,06% oxygène	Gris acier à rouge vif	L'hématite est l'un des principaux minerais de fer. Cette roche possède une dureté qui peut aller de 5,5 à 6,5 selon la famille à laquelle elle appartient. C'est la forme de roche la plus répandue à la surface de la terre et c'est également celle qui est le plus souvent employée dans l'industrie.
Limonite(ou hématite brune) (HFeO ₂)	62,85%fer 27,01%oxygène 10,14% eau	Jaune ou marron, parfois noir	Les limonites sont également une source importante de minerais à travers le monde. Elles sont à la fois oxyde et hydroxyde de fer. La goethite qui est une sorte de limonite se rencontre souvent en association avec de l'hématite.

L'ilménite (FeTiO ₃)	36,80%fer 31,57%titane 31,63% oxygène	Noir	On la rencontre parfois en association avec de petites quantités de magnétite. Elle est généralement exploitée pour le titane qu'elle contient. Le minerai de fer peut être alors extrait en tant que sous-produit au cours du traitement de la roche. Contrairement à l'hématite ou à la magnétite, cette roche n'est pas magnétique.
- Les carbonates			
Sidérite (FeCO ₃)	48,20%fer 37,99%CO ₂ 13,81% oxygène	Blanc à gris vert, elle peut virer au brun, en présence d'humidité	Les sidérites contiennent en général une proportion assez variable de calcium, magnésium ou manganèse.
- Les silicates			
chamosite, stilpnomelane, greenalite, minnesotaite, grunerite.	Les minerais de ce type, bien que d'une importance assez limitée en tant que tels pour la production de minerai de fer, présentent un certain intérêt en tant que source de minerais oxydés.		
- Les sulfurés			
pyrite (FeS ₂)	46,55%fer 53,45% soufre	Jaune cuivré	Cette roche est souvent connue sous le nom d'or des fous du fait de sa grande ressemblance avec l'or. Elle est la roche contenant du minerai de fer la plus répandue. Comme l'ilménite, elle n'est souvent pas exploitée pour le fer qu'elle contient mais pour sa teneur en soufre. Le fer en est le sous-produit le plus communément extrait.
Pyrrhotite Marcasite	60,4%fer 39,6% soufre	Bronze	

I.6. Toxicité des ions étudiés

I.6.1. Le fer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que

l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

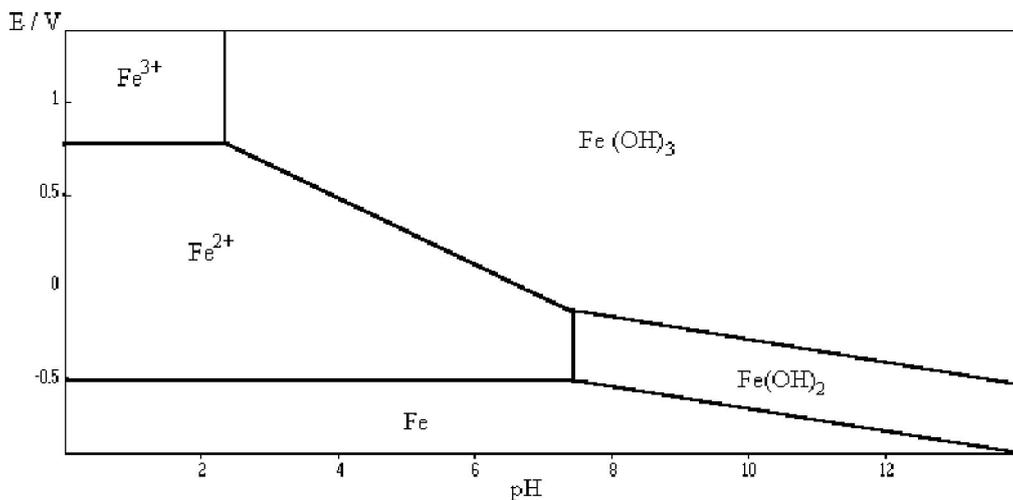


Figure I.1. Différentes formes du fer en fonction du pH et du potentiel.

I.6.1.1. 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 est une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps [5].

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.

L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés. LD50 (oral, rat) = 30 mg/kg. (LD50: Dose mortelle 50, dose unique d'une substance qui cause la mort de 50% d'une population animale exposée à la substance par n'importe quel itinéraire autre que l'inhalation. Habituellement exprimé en milligrammes ou en grammes de matériel par kilogramme de poids animal (mg/kg ou g/kg) [8].

I.6.1.2. Effets du fer sur l'environnement

Le Fer (III)-O-arsénite, penta hydrate 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 [8].

I.6.2. Le manganèse

Le manganèse est considéré comme l'un des éléments les moins toxiques. Des expériences d'ingestion chronique effectuées sur des lapins, des porcs et du bétail, utilisant des doses de 1 à 2 mg/g, n'ont entraîné aucun effet autre qu'une modification de l'appétit et un ralentissement dans le métabolisme du fer pour la formation de l'hémoglobine. [33] Mais des études expérimentales et épidémiologiques ont montré récemment que l'exposition au manganèse peut, en réalité, entraîner des modifications dangereuses; certaines de ces modifications sont abordées plus bas.

De façon générale, les cations sont plus toxiques que les anions; l'ion Mn^{2+} s'avère plus toxique que l'ion Mn^{3+} . L'anion associé peut affecter la toxicité du manganèse; l'ion citrate, par exemple, est plus toxique que l'ion chlorure. La toxicité varie non seulement suivant la valence, mais encore suivant la voie d'administration et, dans le cas de l'inhalation, suivant la grosseur des particules.

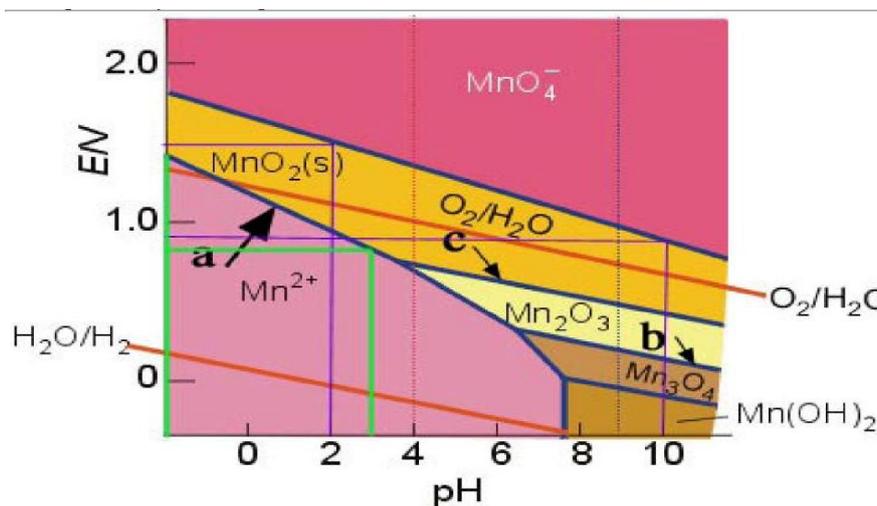


Figure I.2. Formes de manganèse en fonction de pH et du potentiel.

I.6.2.1. 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 lorsque la consommation est trop élevée des problèmes de santé apparaissent aussi [7].

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

Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang

jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines.

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

Un syndrome provoqué par le manganèse a des symptômes tels que la schizophrénie, l'ennui, la faiblesse musculaire, des maux de tête et l'insomnie, une carence en manganèse a aussi des conséquences [9]:

- ❖ 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

I.6.2.2. Impact sur l'environnement

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.

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

Les plantes peuvent souffrir de la toxicité du manganèse aussi bien que de manque de manganèse. Quand le pH du sol est faible, le manque de magnésium est plus commun. Des concentrations hautement toxiques en manganèse dans le sol peuvent provoquer un grossissement des parois cellulaires, un étiolement des feuilles, et des points marron sur les feuilles. Ces symptômes peuvent aussi être dus à un manque de manganèse. Il y a une concentration optimale pour la croissance des plantes entre les concentrations toxiques et les concentrations trop faibles.

I.7. Réglementation dans le domaine de la gestion des eaux usées

I.7.1. Qu'est ce que l'eau usée?

L'eau usée est l'eau qui a été utilisée et qui doit être traitée avant d'être réintroduite vers d'autres sources d'eaux pour qu'ils ne causent pas de pollution de ces autres sources. Les eaux usées proviennent de plusieurs sources. Tout ce que vous évacuez en tirant la chasse d'eau et lorsque vous utilisez vos éviers est considéré comme de l'eau usée. L'eau de pluie, ainsi que les différents polluants qui s'écoulent dans les égouts, aboutissent dans les établissements de traitement des eaux usées. Les eaux usées peuvent aussi provenir de sources agricoles et industrielles. Certaines eaux usées sont plus difficiles à traiter que d'autres, par exemple; les eaux usées industrielles peuvent être difficiles à traiter, tandis que les eaux usées domestiques sont relativement faciles à traiter. (Quoiqu'il soit de plus en plus difficile de traiter les déchets domestiques dû à l'augmentation du nombre de produits pharmaceutiques et de soins personnels qui sont de plus en plus présents dans les eaux usées domestiques [10].

I.7.2 Les normes et règles législatives et réglementaires

Appliquées en France et en Algérie par le décret exécutif de la République Algérienne Démocratique et Populaire N°93-160, réglemente les rejets d'effluents liquides industriels ; un extrait est représenté dans le tableau suivant.

Tableau I.3. Valeurs limites des teneurs de rejets et des déversements industriels, (mg/l)

Les éléments	Algérie	France
Cr(VI)	0.1	0.1
Cr(III)	3	3
Cd	0.2	0.2
Ni	5	5
Cu	3	2
Zn	5	5
Fe	5	5
Al	5	5
Pb	0.5	1
Mn	1	-
Hg	0.01	-

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

I.8.1. Qu'est ce que l'eau potable?

Une eau est dite **potable** quand elle satisfait à un certain nombre de caractéristiques la rendant propre à la consommation humaine.

Les standards de référence dans ce domaine diffèrent selon les époques et les pays (et selon l'autorité en charge de cette définition dans certains pays). Le concept de « *potabilité* » varie à travers le monde, fruit d'un contexte historique et culturel local. Il détermine la question de l'accès à l'eau, puisque une eau de bonne qualité est essentielle au développement économique et humain.

L'eau est vectrice de nombreux parasites, bactéries ou virus. Il faut prendre des précautions avant de consommer de l'eau dans la nature. Une eau en apparence limpide et pure peut cacher des micro-organismes ou des polluants, la prudence reste de mise [11].

I.8.2 Les normes de potabilité

Admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau, qui présente les seuils fixés par l'OMS.

Tableau I.4. Teneurs limites des métaux dans l'eau potable ($\mu\text{g/l}$)

Métal	Teneurs limites des métaux dans l'eau potable ($\mu\text{g/l}$)
Arsenic	50
Cadmium	5
Chrome	50
Cuivre	100
Mercure	1
Nickel	50
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	200

I.9. Conclusion

Les métaux lourds présentent un danger permanent pour notre planète, paradoxalement un intérêt très crucial donc il faut pouvoir se développer constamment afin de maîtriser cette fine jonction qui sépare les deux effets.

Chapitre II :
Techniques de traitement
des eaux

II.1. Introduction

Le traitement d'une eau brute dépend de sa qualité, laquelle est fonction de son origine et peut varier dans le temps. Le renforcement des normes de qualité de l'eau destinée à la consommation humaine entraîne le développement de nouveaux procédés. Les procédés peuvent être classiques, membranaires, biologiques ou encore basés sur l'échange ionique ou l'adsorption sélective.

II.2. Méthodes classiques

II.2.1. L'oxydation

Si les eaux à traiter contiennent beaucoup de matières organiques, ou encore de l'ammoniaque, du fer ou du manganèse, une étape d'oxydation préalable est nécessaire. Elle permet d'éliminer plus facilement ces substances au cours de l'étape suivante dite de clarification. On utilise pour cela un oxydant comme le chlore ou l'ozone [12].

II.2.2. La clarification

La clarification permet l'élimination des particules en suspension. Après son passage à travers des grilles qui retiennent les matières les plus grosses, l'eau est acheminée dans des bassins dits de décantation. Là, sous l'effet de leur poids, les particules gravitent vers le fond où elles se déposent. L'eau décantée est ensuite filtrée à travers une ou plusieurs couches d'un substrat granulaire, comme du sable, qui retient les particules résiduelles, les plus fines.

Pour faciliter cette étape, et en particulier éliminer les particules en suspension de très petites tailles, l'ajout d'un produit chimique (un coagulant) permet à ces particules de s'agglomérer. Plus grosses et plus lourdes, les nouvelles particules sont plus facilement décantées et filtrées. On appelle ce procédé la coagulation/floculation [13].

II.2.3. La désinfection

En fin de traitement, la désinfection permet l'élimination des micro-organismes pathogènes (bactéries et virus). On utilise pour cela soit un désinfectant chimique comme le chlore ou l'ozone, soit des rayonnements ultraviolets.

Il est important que ce traitement persiste tout au long du réseau afin qu'aucun germe ne puisse se développer dans les canalisations où l'eau peut séjourner plusieurs jours.

Enfin, si besoin est, la dureté et l'acidité de l'eau sont corrigées afin de protéger les canalisations de la corrosion ou de l'entartrage [13].

Lorsque cette chaîne traditionnelle de traitement ne suffit pas, ce qui est de plus en plus souvent le cas, compte tenu de la présence de quantités croissantes de certains polluants comme les nitrates et les pesticides, certains traitements spécifiques sont appliqués [14].

II.2.4. L'adsorption sur charbon actif

Le procédé d'adsorption sur charbon actif notamment permet d'éliminer, après un éventuel traitement d'oxydation, des polluants organiques dissous comme certains pesticides ou hydrocarbures. Le charbon actif est utilisé soit sous forme de poudre lors de la floculation, soit en grains dans d'épais lits de filtration.

Les molécules organiques, dont la taille a été réduite lors de l'oxydation, pénètrent et se fixent dans les pores du charbon actif. On utilise aussi parfois un charbon actif dit biologique, lequel possède, adsorbées sur ses parois, des micro-organismes grands consommateurs de matières organiques biodégradables. L'intérêt d'un tel procédé est qu'il permet d'extraire des micropolluants organiques sans employer de produits chimiques [14].

D'autres techniques ont également été développées en raison de l'augmentation de la teneur en nitrates des eaux brutes. Sont utilisées aujourd'hui dans certaines unités, la dénitrification au moyen de résines échangeuses d'ions qui permettent de remplacer l'ion nitrate par un autre ion sans danger, comme l'ion chlorure ou l'ion carbonate, ou la dénitrification biologique (utilisant des bactéries) qui permet de transformer l'ion nitrate en azote gazeux [15].

Si tous ces procédés permettent bel et bien d'améliorer significativement la qualité des eaux brutes, l'usage de réactifs chimiques ne va pas sans poser certaines difficultés. C'est le cas par exemple de l'usage du chlore comme désinfectant, longtemps considéré pourtant comme une véritable panacée. En effet, en réagissant avec certaines molécules organiques, le chlore peut voir sa concentration dans l'eau diminuer rapidement sur le réseau de distribution, ce qui peut favoriser le développement de micro-organismes. Par ailleurs, ces réactions conduisent à la formation de produits dont certains sont suspectés de toxicité pour l'homme. Ils font d'ailleurs l'objet de normes spécifiques dans la dernière directive européenne sur la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Les atouts du chlore demeurent néanmoins réels, puisqu'il constitue toujours la meilleure garantie de préservation de la qualité microbiologique de l'eau durant son transport, de l'usine de traitement jusqu'aux habitations. L'idéal serait bien sûr de pouvoir traiter l'eau sans avoir recours à des réactifs chimiques : c'est ce que permettent en partie aujourd'hui les procédés de filtration sur membranes.

De nouvelles techniques, très performantes ont ainsi pu voir récemment le jour. Ces techniques dites de séparation par membranes constituent une mini-révolution dans le domaine du traitement de l'eau. Leur principe consiste non plus à éliminer chimiquement les micropolluants mais à les extraire physiquement. Elles présentent en effet le très gros avantage de n'utiliser aucun réactif chimique, sauf pour leur entretien. Très fiables, elles permettent de traiter des eaux très polluées et de produire une eau très pure, sans goût désagréables ni mauvaises odeurs, et de qualité constante, quelles que soient les variations de qualité de l'eau à traiter. Elles commencent depuis peu à être utilisées à grande échelle au niveau industriel. Le seul inconvénient de ces nouveaux traitements est leur coût élevé.

Le principe d'action de ces membranes est simple puisqu'il consiste ni plus ni moins en

un filtrage mécanique. Mais quel filtrage !

II.2.5. L'ultrafiltration

Dans ce procédé, la membrane est constituée de milliers de fibres très fines, rassemblées à l'intérieur d'une gaine rigide. Les parois de chacune de ces fibres sont percées d'une multitude de pores microscopiques dont la taille est de l'ordre de 0.01 micromètre.

L'eau à traiter circule sous pression à l'intérieur des fibres et passe à travers les pores. De toutes les substances contenues dans l'eau, seules peuvent traverser les parois des fibres celles dont l'encombrement est inférieur à la taille des pores.

L'eau ainsi filtrée est récupérée à l'intérieur de la gaine. Les substances à l'encombrement trop important restent dans les fibres où elles sont lessivées par l'eau non filtrée.

Côté entretien, un lavage régulier avec de l'eau propre circulant en sens inverse permet d'éviter aux pores de se colmater et un nettoyage chimique des membranes doit être effectué de temps en temps.

L'ultrafiltration permet d'éliminer toutes les particules en suspension, les bactéries et les virus, ainsi que les plus grosses molécules organiques. Mais certains pesticides et certaines molécules responsables de goûts et d'odeurs, de plus faible encombrement, ne sont pas retenus. Pour pallier cet inconvénient, du charbon actif en poudre est mélangé à l'eau à traiter. Ces substances s'adsorbent sur les grains de charbon lesquels, trop gros pour passer à travers les pores, sont retenus par les membranes.

Utilisé comme traitement d'affinage, ce procédé permet d'éliminer goûts et odeurs, et de réduire notablement l'usage des désinfectants chimiques, la concentration en substances organiques susceptibles de réagir avec eux ayant elle-même diminué [15].

II.2.6. La nano-filtration

Son principe est très semblable à celui de l'ultrafiltration, la différence essentielle étant que la membrane de nano-filtration offre une porosité dix fois plus faible, de l'ordre de 0.001 micromètre. Constituée de trois couches de matériaux différents, elle est enroulée autour d'un tube central. Injectée sous pression, l'eau à traiter traverse la membrane et ressort filtré par le tube central.

La nano-filtration permet de retenir tous les polluants dissous, qu'ils soient biologiques, organiques ou minéraux et quelle que soit leur concentration, sans avoir besoin d'utiliser l'adsorption sur charbon actif. Elle permet, elle aussi, de diminuer notablement l'usage du chlore. Son seul inconvénient technique est que l'eau produite est tellement pure qu'il est nécessaire de la reminéraliser. [15]

II.2.7. La neutralisation

La neutralisation est une méthode de dosage des bases et des acides. Elle a pour but de 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 hydroxydes ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration.

Si les métaux lourds se présentent à l'état complexe, il faut avant la neutralisation; détruire les complexes métalliques, par oxydation ou par réduction [16].

II.2.8. La précipitation chimique

Cette méthode consiste en une précipitation des hydroxydes métalliques par de la chaux ou la carbonate de soude.

L'opération dépend principalement du pH de la solution qui doit être réglé à une valeur optimale, cette valeur varie de 7 à 10,5; le pH peut prendre des valeurs différentes suivants le réactif utilisé [15].

II.2.9. L'échange d'ions

Ce phénomène est un processus d'échange pendant le quel les ions associés à l'adsorbant solide sont échangés avec des ions présent en solution.

L'échange d'ions comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives. Les matériaux d'échange d'ions sont des substances granuleuses insolubles, capables d'échanger réversiblement leurs ions mobiles contre des ions de même charge.

L'une des premières applications pratiques des échangeurs d'ions a porté sur l'adoucissement de l'eau et l'extraction de métaux des solutions très diluées.

On peut récupérer non seulement des métaux nobles, mais encore des métaux toxiques comme le nickel et le cadmium.

L'échange d'ions est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace pour l'élimination des ions métalliques dans l'eau [16].

II.2.10. L'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé qui permet de purifier l'eau, par passage sous pression, l'eau passe à travers la membrane semi-perméable du milieu concentré vers le milieu dilué.

Cette membrane arrête les micropolluants selon leur dimension moléculaire. L'emploi de cette méthode dépend beaucoup de la dureté et la pollution de l'eau. Son domaine d'application le plus important est le dessalement de l'eau de mer.

Ce procédé a été encore utilisé dans le traitement des eaux usées des ateliers de galvanoplastie, des effluents de papeteries et dans la fabrication de laques.

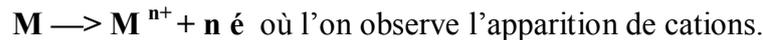
L'osmose inverse présente l'avantage d'une faible consommation de réactifs chimiques [16].

II.2.11. L'électrolyse

Ce procédé repose sur l'oxydation des espèces chimiques, la cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant: une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par intermédiaire des réactions d'oxydoréduction.

Réaction d'oxydation à l'anode:



Réaction de réduction à la cathode :



En générale, l'électrolyse s'utilise pour le traitement des eaux à fortes concentration en métaux [5].

II.2.12. Electro dialyse

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration à travers des membranes sélectives, sous l'influence d'un champ électrique.

Ainsi seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique, et seuls les cations peuvent traverser une membrane cationique [16].

II.2.13. La biosorption

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

externe de la biomasse (parois cellulaires).

La biosorption est largement utilisée pour l'élimination des polluants organiques et / ou minéraux [14].

II.3. Conclusion

Afin de répondre à la sévérité croissante des normes, aux volumes toujours plus grands d'eau à traiter, et à la pollution grandissante des réserves, d'importants efforts de recherche ont été consentis au cours des dernières décennies. Les études portent notamment sur les procédés de traitement des eaux ainsi que sur les techniques d'analyse et la mise au point d'instruments de surveillance automatique.

Chapitre III :
La biosorption des métaux
lourds

III.1. Introduction

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

III.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 les cations métalliques. [17]

III.3. Avantages et domaines d'application

Les principaux avantages de biosorption par rapport aux méthodes classiques de traitement comprennent [31]:

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

C'est à cause de ces avantage l'utilisation de la biosorption semble intéressante dans les domaines d'applications suivants [17] :

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

III.4. Mécanismes de la biosorption

Les mécanismes de biosorption sont divers et ne sont pas actuellement entièrement compris à cause de la structure complexe des microorganismes utilisés à la biosorption parmi les mécanismes [32] :

- 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 [33].
- 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 [34].
- 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.

Par exemple dans le cas de la biosorption d'uranium sur la biomasse *Rhizopus arrhizus* (champignon), deux hypothèses ont été formulées [2]:

a. Cas du *Rhizopus arrhizus* / uranium ou la biosorption fait intervenir trois processus

- ❖ Processus A: formation d'un complexe entre l'uranium et la chaîne de chitine de la paroi cellulaire du champignon, les groupements aminés et carboxyliques de la chitine sont supposés être le site actif de la coordination de l'uranium.
- ❖ Processus B : adsorption de l'uranium sur la paroi.
- ❖ Processus C : hydrolyse de la complexe chitine / uranium formé durant le processus A.

b. La deuxième hypothèse est donnée dans le cas du système *Rhizopus arrhizus* / thorium, elle fait intervenir deux processus :

- ❖ Processus A : formation d'un complexe entre le thorium et les groupements aminés et carboxyliques de la chitine présent dans la paroi cellulaire.
- ❖ Processus B : adsorption du thorium hydrolyse sur la couche extérieure de la paroi cellulaire du champignon.

Les sites actifs de la paroi des champignons sont: L'aminé de la chitine, la chitosane, les polysaccharides et les protéines.

III.5. Facteurs influençant la biosorption

Bien que, il y ait beaucoup de variables qui peuvent influencer le biosorption en 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.

III.5.1. 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 [18]. 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 [19, 20, 21].

III.5.2. 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. [18]

III.5.3. 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 [28, 29].

III.5.4. 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.

III.6. Classification de la biomasse

La biomasse utilisée dans la biosorption est généralement appartient à l'une des classes suivantes :

III.6.1. 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. [35]

III.6.2. Les algues

Les algues sont des organismes végétaux, généralement aquatiques, pratiquant la photosynthèse, telles que les fucus (algues pluricellulaires) et les diatomées (algues unicellulaires). [35]

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

III.6.3. 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. [35]

III.7. Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption

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

III.7.1. 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 [36].

III.7.2. 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 [36].

III.8. Description de la biomasse « *Pleurotus Mutilus* »

- Le règne : fungi
- Classe : basidiomycètes
- Ordre : tricholomatales
- Famille : *Pleurotus*

- Espèce : *Pleurotus Mutilus*



Figure III.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. [35]

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.

III.8.1. Morphologie de *Pleurotus Mutilus* [36]

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.

III.8.2 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 [38].

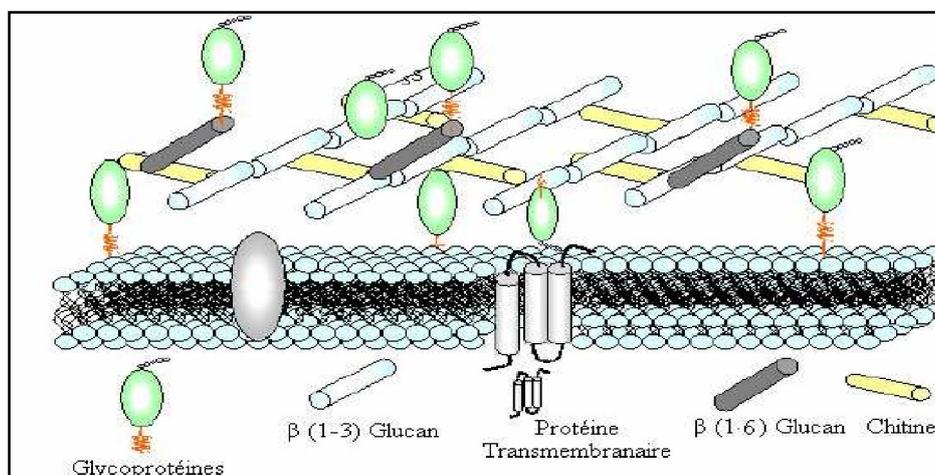


Figure III.2 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique.

III.8.1.1 Structure de la chitine et le chitosane

La *chitine* est un polysaccharide, de structure linéaire. C'est un polymère de *N-acétyl-glucosamine* (*N-acétyl-D-glucose-2-aminé*) reliés entre eux par une liaison du type β -1,4 (Voir la figure ci-dessous), on le retrouve chez certains animaux particulièrement les crustacés, 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 *glycane*s) sont une forme de glucides appelés dans le langage courant les sucres. La figure (III.3) montre la structure de la *chitine* et de la *chitosane* [38].

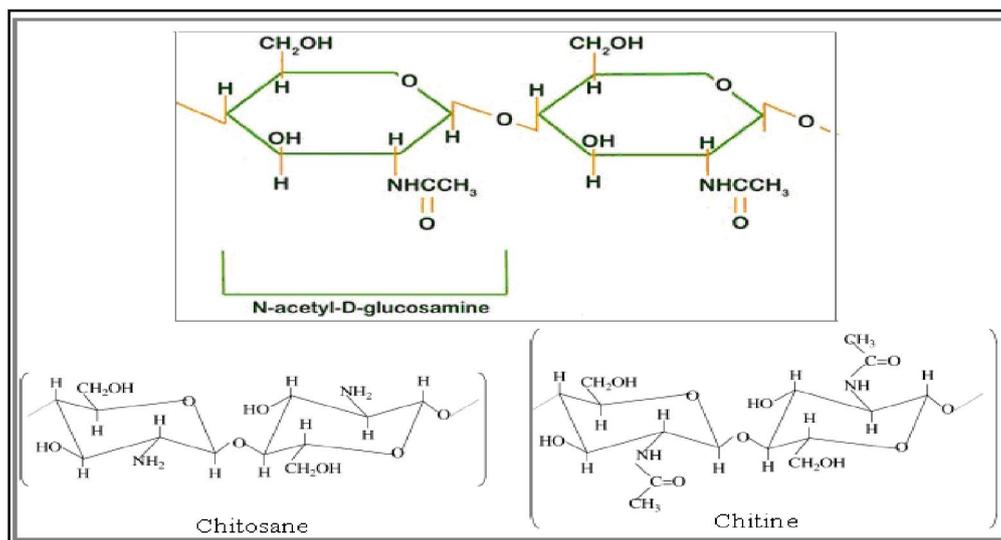


Figure III.3 : Structure de la chitine et de la chitosane.

III.8.1.2 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.

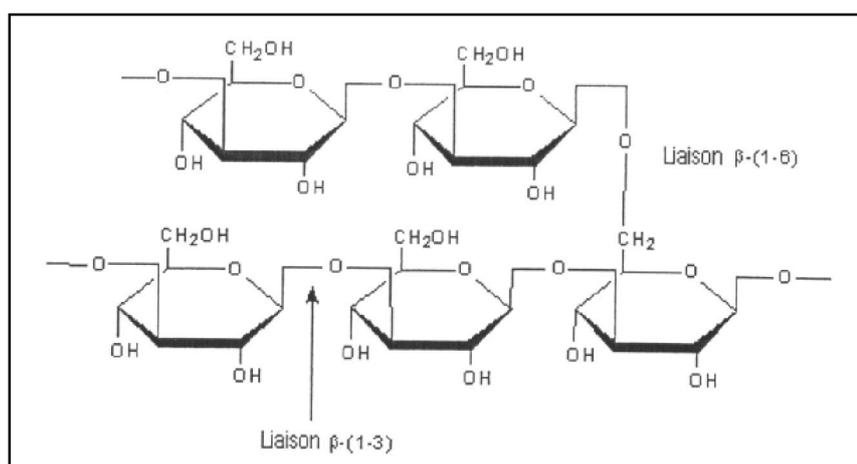


Figure III.4 : Structure du β - glucane.

III.8.1.3. 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 $C_n(H_2O)_n$, ce qui explique qu'ils sont également nommés hydrates de carbone.

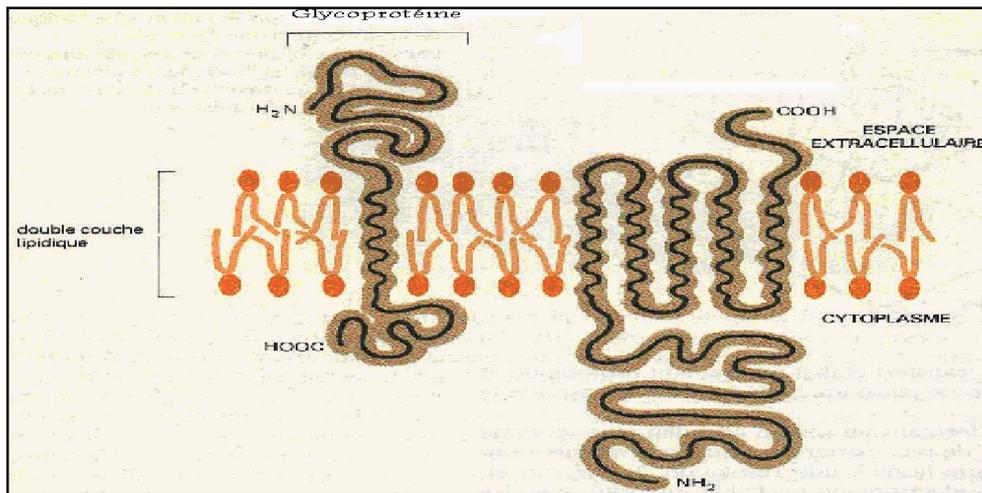


Figure III.5 : Structure du Glycoprotéine.

Chapitre IV :
Généralités sur l'adsorption

IV.1. Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [39].

IV.2. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce phénomène exothermique est dû à l'existence de forces d'interactions entre le solide et les molécules. La nature de ces interactions diffère selon le couple adsorbat/adsorbant [39].

IV.3. Types d'adsorption

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

IV.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière [40,41].

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par :

$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Ces forces mises en jeu se résument en :

- Forces de dispersion de London (ou forces de Van Der Waals), qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en $1/r^6$
- Forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en $1/r^6$
- Forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en $1/r^6$.

- d. Forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances [42].

IV.3.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât.

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

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

➤ La Comparaison entre l'adsorption physique et chimique

Tableau IV.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique [39].

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

IV.3.3. Autres types d'adsorption

❖ *L'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. [43]

❖ *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, 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 différents niveaux tout le long de la colonne. [44]

IV.4. Isothermes d'adsorption

IV.4.1. Les différents types d'isothermes

Les processus d'adsorption se décrivent au moyen d'isothermes d'adsorption reliant la quantité q_e adsorbée sur la phase solide (mg/g) aux conditions d'adsorption (P, T). On distingue six types d'isothermes [42]:

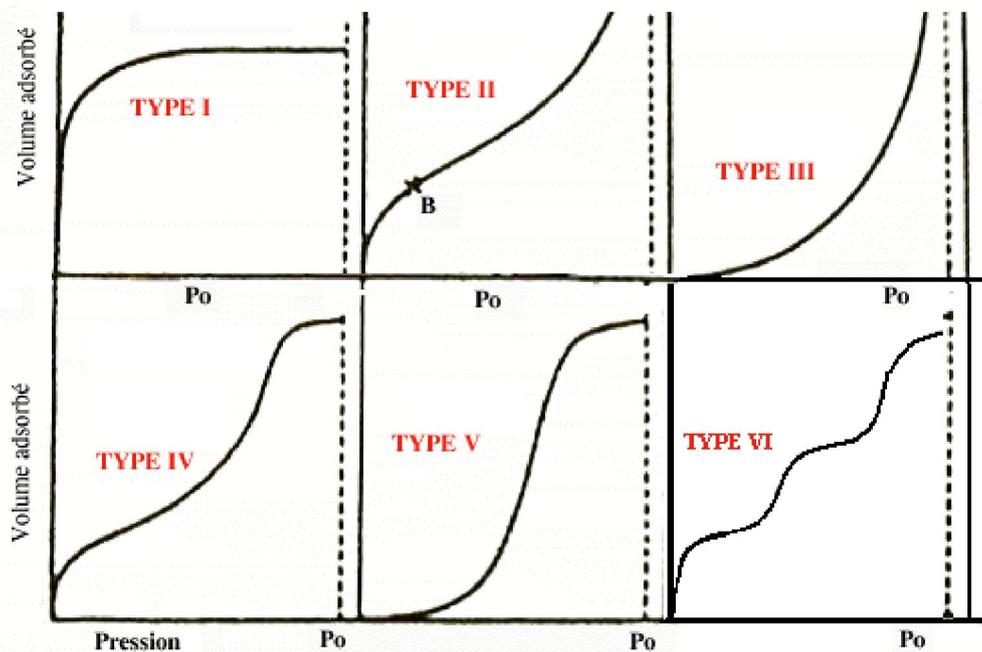


Figure IV.1 : Différents types de courbes isothermes d'adsorption [4].

- ❖ *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.
- ❖ *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 + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

- ❖ **Les isothermes de type III :** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé, et des interactions adsorbant-adsorbé 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).
- ❖ **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 [45,46].
- ❖ **Les isothermes de type V :** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbés. 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.
- ❖ **Les isothermes de type VI :** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

IV.4.2. Adsorption en monocouche

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche mono-moléculaire d'adsorbé. C'est le cas de l'isotherme de type I.

IV.4.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de **Langmuir** [39] est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

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

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

$$q_e = \frac{q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

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

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

b : Constante de *Langmuir* (relative à l'énergie d'adsorption).

La linéarisation de l'équation (Eq.II.2) nous permet de l'écrire la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq. IV. 3})$$

À l'aide de cette équation nous pouvons déduire la capacité d'adsorption maximale q_m , ainsi que la constante de distribution $K_D = \frac{1}{b}$

IV.4.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de *Freundlich* [9] est semi-empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption, est s'écrit :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. IV. 4})$$

Ou :

K_F : Constante de *Freundlich* liée à la capacité d'adsorption ;

n : Constante qui exprime l'intensité d'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface;

Si :

$\frac{1}{n} = 1$: La partition entre les deux phases est indépendante de la concentration ;

$\frac{1}{n} < 1$: L'isotherme correspond à un type-L (isotherme de *Langmuir*) ;

$\frac{1}{n} > 1$: Cela relève des fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

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

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{Eq. IV. 5})$$

Ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption. Il est limité aux milieux dilués et prend en compte les interactions adsorbat-adsorbant.

IV.4.2.3. Les Modèles de type Langmuir-Freundlich

Chern et Wu (2001) rapportent que les isothermes d'adsorption mono-composée peuvent être classées en deux grands groupes [48]:

1. Les isothermes ayant deux paramètres caractéristiques, tels que les modèles de *Langmuir* et *Freundlich* ;
2. Les modèles de type *Langmuir-Freundlich* qui résultent de la combinaison de *Langmuir-Freundlich*. Ces derniers présentent trois paramètres caractéristiques du phénomène d'adsorption, qui tiennent compte de la capacité maximale d'adsorption, de la constante caractéristique, de l'équilibre d'adsorption, et d'un paramètre de dissociation.

Selon *Chern et Wu (2001)*, les modèles à trois paramètres permettent en générale une meilleure description du processus d'adsorption. La formule générale des isothermes de type *Langmuir-Freundlich* s'écrit [48]:

$$q_e = \frac{K_{LF} * C_e^{LF}}{1 + a_{LF} * C_e^{LF}} \quad (\text{Eq. IV. 6})$$

Les modèles mathématiques listés dans le Tableau(II.2) constituent des exemples d'isothermes de type *Langmuir-Freundlich*. Pour certains valeurs comprises entre 0 et 1, attribuées aux paramètres caractéristiques, les modèles de type *Langmuir-Freundlich* peuvent être réduits soit au modèle de *Langmuir*, soit au modèle de *Freundlich*. A titre d'exemple, si $m=1$, les équations de *Fritz-Schluender*, *Radke-Prausnitz*, *Toth et Stips* sont réduites au modèle de *Langmuir* ; si $s=0$, le modèle *UNILAN* est réduit au modèle de *Langmuir* ; pour des concentrations élevées en phase liquide, les équations de *Fritz-Schluender*, *Radke-Prausnitz* sont réduites au modèle de *Freundlich* ; enfin, si $\beta=1$, l'équation de *Redlich-Peterson* est réduite au modèle de *Langmuir* [46].

Tableau IV.2 : Modèles d'adsorption mono-composée de type Langmuir-Freundlich [48].

Modèle	Équation	Paramètres	Référence
Fritz-Schluender	$q_e = \frac{KNC_e}{1 + NC_e^m}$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{NC_e}{1 + NC_e^m}$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
Toth	$q_e = \frac{NC_e}{(\frac{1}{K} + C_e^m)^{\frac{1}{m}}}$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
UNILAN	$q_e = \frac{KNC_e}{1 + NC_e^m}$	K, N, s	Chern et Wu (2001)
Stips	$q_e = \frac{N}{2s} \ln\left(\frac{1 + KC_e^s}{1 + KC_e^{-s}}\right)$	K, N, m	Chern et Wu (2001)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	K_R, a_R, β	Pagnanelli et al. (2001)

IV.5. Mécanismes d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface du solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [51] :

- ❖ 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.

IV.6. 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 [52].

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.

Quatre étapes peuvent être citées et appliquées à la récupération du fer et du manganèse :

- Étape 1. Transfert du métal de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule de biomasse,
- Étape 2. Transfert du métal du film vers la surface de la particule,
- Étape 3. Transfert du métal de la surface de la particule vers les sites à l'intérieur de la particule,
- Étape 4. Fixation de l'ion métallique sur les sites activés par des mécanismes de complexation, d'adsorption et de précipitation.

IV.6.1. Constante de la vitesse d'adsorption

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, les cinétiques obtenues ont été analysé en utilisant deux modèles différents de cinétique. Le modèle du premier ordre de *Lagergreen* [53].

Le modèle du deuxième ordre proposée par *Ho et Mc Kay* [54], *Aksu* [55]. L'équation différentielle qui décrit la vitesse d'adsorption est :

$$V_t = \frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^n \quad (\text{Eq. IV. 7})$$

Où :

V_t : Vitesse d'adsorption (m/s)

n : L'ordre de la réaction d'adsorption,

k : Constante de vitesse d'adsorption,

q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre (mg/g),

q_t : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'instant t (mg/g).

Si l'ordre égal à 1, c'est-à-dire ($n = 1$) l'équation (Eq.II.12) s'écrira comme suit:

$$V_t = \frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t] \quad (\text{Eq. IV. 8})$$

En l'intégrant entre l'instant initial et un instant t on arrive à l'expression de la cinétique proposée par *Lagergreen* [15]. Cette cinétique est généralement exprimée par la relation suivante :

$$\text{Log}_{10} \left[\frac{q_e}{(q_e - q)} \right] = \frac{k_1}{2,3} t \quad (\text{Eq. IV. 9})$$

Où

k_1 : Constante de la vitesse d'adsorption du premier ordre (s^{-1})

Si l'ordre $n = 2$, l'équation différentielle du second ordre est exprimée selon *Ho et Mc Kay* [16], *Aksu* [17] à partir de la relation suivante :

$$V_t = \frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^2 \quad (\text{Eq. IV. 10})$$

L'intégration de l'équation (Eq. II.15) entre l'instant $t=0$, $q_0=0$ et l'instant t donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q)} = k_2 t + \frac{1}{q_e} \quad (\text{Eq. IV. 11})$$

Où

k_2 : Constante de vitesse de biosorption du second ordre ($g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$).

Pour déterminer l'ordre d'une réaction, on trace la courbe $q_t = f(t)$.

Si l'on obtient une courbe quelconque, on peut tracer $\text{Ln}(q_t) = f(t)$, si celle-ci est une droite, la réaction est d'ordre 1, car on a alors $\text{Ln}(q_t) = at + b$,

Dans le cas contraire, on trace $1/q_t = f(t)$, s'il s'agit d'une droite, la réaction est d'ordre 2 ; si non, la réaction est d'ordre différent de 1 et 2, cela ne rentrant pas dans le cadre de notre étude. Dans les deux cas précédents, les deux courbes nous permettent de déterminer la constante de vitesse k .

IV.6.2. Modèle de transfert de matière externe

Le modèle proposé par *WEBER et MORRIS* [56] a été choisi. Ce modèle repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

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

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

$$\frac{dq}{dt} = \beta A(C - C_s) \quad (\text{Eq. IV. 12})$$

Avec :

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

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

A : La surface spécifique par unité de masse du biosorbant ($m^2 \cdot g^{-1}$)

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

Et on a :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{C_b} \quad (\text{Eq. IV. 13})$$

q : La quantité en métal adsorbé par gramme de biosorbant (g/g)

C_0 : La concentration initiale du soluté dans une solution (g.m⁻³)

C_b : La concentration de la biomasse (g.m⁻³)

En dérivant l'équation (Eq.II.18) et en utilisant l'équation (Eq.II.17) on aboutira à :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta S(C - C_s) \quad (\text{Eq. IV. 14})$$

Ou :

S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m⁻¹). Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{6C_b}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (\text{Eq. IV. 15})$$

d_p : Le diamètre de la particule (m),

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

Lorsque : $t \rightarrow 0 \Leftrightarrow C_s \rightarrow 0$ et $C = C_0$, l'équation (Eq.II.19) devient :

$$\left[\frac{dC}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta S C_0 \quad (\text{Eq. IV. 16})$$

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

IV.6.3. Modèle de transfert de matière intra particulaire

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

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

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

$$q = K_w \sqrt{t} \quad (\text{Eq. IV. 17})$$

q : La quantité en (mg) du métal adsorbé par (g) de biosorbant (mg/g),

K_w : Coefficient de diffusion global dans la particule solide (mg.g⁻¹.s^{-1/2}).

D_w : Coefficient de diffusion intra particulaire (m²/s),

En suite on remplace le K_w dans l'équation suivante :

$$K_w = \frac{12q_e}{d_p} \sqrt{\frac{D_w}{\pi}} \quad (\text{Eq. IV. 18})$$

Si la courbe $q = f(\sqrt{t})$ est linéaire et passe par l'origine. La diffusion intra particulaire sera l'étape déterminante de la vitesse d'adsorption. [56]

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

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

Ce modèle est donné par l'équation ci-dessous :

$$-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 \cdot D_U \cdot t}{2,3d_p^2} \quad (\text{Eq. IV. 19})$$

D_U : Le coefficient de diffusion intra particulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

IV.7. Facteurs influençant l'adsorption

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

a. 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 amines, et les hydroxydes en général. [58]

➤ Les adsorbants non polaires :

On peut citer le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires. [58]

b. Le type d'adsorbant

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

- La surface spécifique ;
- Le volume des pores et leurs distributions.
- Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

c. 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.

d. Orientation des molécules adsorbées

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

e. 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. [59]

f. Les facteurs physiques**➤ L'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 [52].

➤ La température :

Comme dans la majorité des cas l'adsorption est exothermique, l'élévation de température défavorise le phénomène. [59].

IV.8. La désorption

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse. On peut envisager les différents modes de désorption [60]

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

IV.9. Principaux types d'absorbants

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants :

a. Le Charbon actif

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Après traitement le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 500 à 1000 m²/g avec des pores de 10 à 60 Å, une faible densité apparente (0,5kg/l) et surtout deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur. [61]

b. Gel de silice

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m², dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbonés. [61]

c. Alumine activée

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500m² avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides. [61]

d. Argiles activées (ou terres décolorantes)

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenu d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales sentent ce type d'adsorbant. [61]

e. Tamis moléculaires

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille des minéraux connue sous le nom de *zéolithes*. Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de SiO₄ et d'AlO₄, reliés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5Å pour les filtres moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11Å pour ceux « type X ». Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaînes linéaire et hydrocarbures à chaînes ramifiés ou des hydrocarbures cycliques. [61]

IV.10. Domaines d'application

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir : [61]

- ❖ La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- ❖ La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- ❖ Sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

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).

Partie pratique

Chapitre V :
Caractérisation du
biosorbant

V.1 Introduction

Afin d'avoir une meilleure interprétation des résultats expérimentaux une caractérisation de la biomasse est importante. L'objectif de cette caractérisation est la détermination des différents paramètres qui nous permettent de définir leurs propriétés intrinsèques qui ont une relation avec les phénomènes d'adsorption.

L'ensemble des résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques de la *Pleurotus Mutilus* brute sont présentés dans le tableau (V.1) :

Tableau V.1 Caractéristiques physiques du biosorbant

Paramètres	Biomasse brute
Granulométrie (μm)	250-315
Humidité (% massique)	4,2
ρ app (g/cm^3)	0,57
ρ réelle (g/cm^3)	1,03
Surface spécifique (m^2/g)	0,147

V.2 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 [51]. 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 mole/l). Ces solutions ont été maintenues sous agitation pendant 2 heures. Ensuite différents volumes 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 .

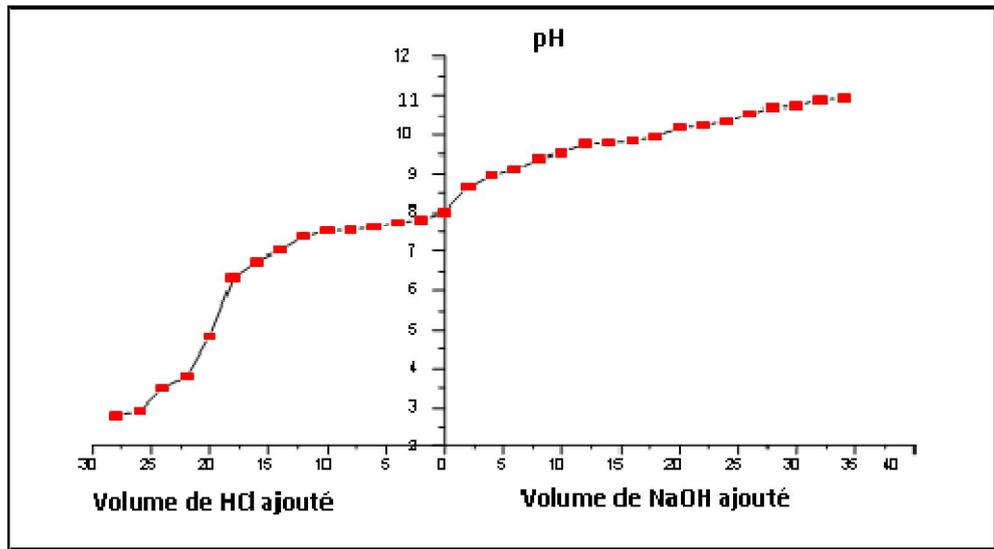


Figure V.1 Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et de NaOH ajoutés

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

V.3 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 [51]:

$$Charge \left(\frac{C}{m^2} \right) = F \times \frac{[C_a] - [C_b] + [OH^-] - [H_3O^+]}{S \cdot [C_{biomasse}]} \quad (Eq. V. 1)$$

Avec :

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

$[H_3O^+]$: Concentration des ions hydronium dans la solution (mol/l)

S: Surface spécifique (m^2/g)

F: Constante de Faraday (C/mol)

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

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

$$C_a = \frac{0,1 \times V_{HCl}}{V_{total}} \quad (Eq. V. 2)$$

C_b : Concentration de la base (mol/l)

$$C_b = \frac{0,1 \times V_{NaOH}}{V_{total}} \quad (Eq. V.2)$$

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

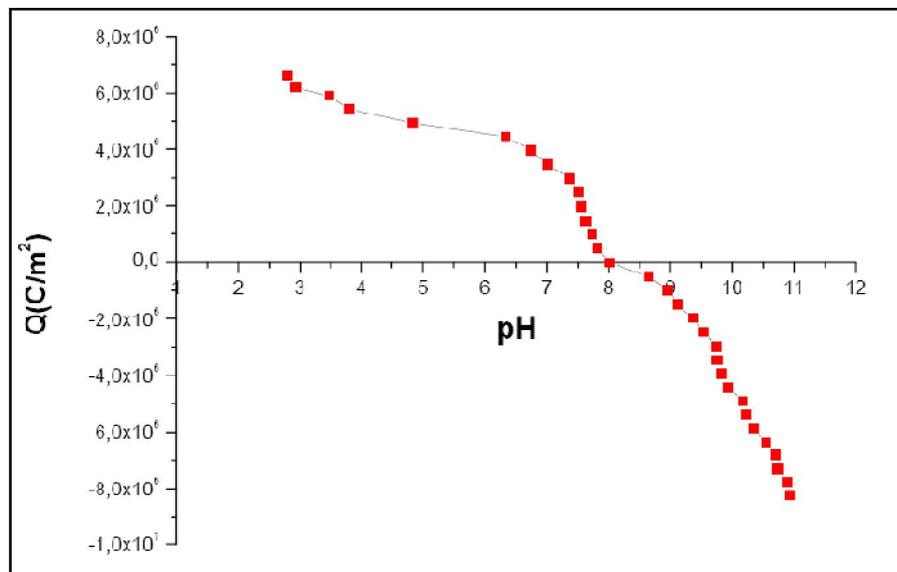


Figure V.2 : Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH

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.4 Détermination des caractéristiques structurales

V.4.1 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).

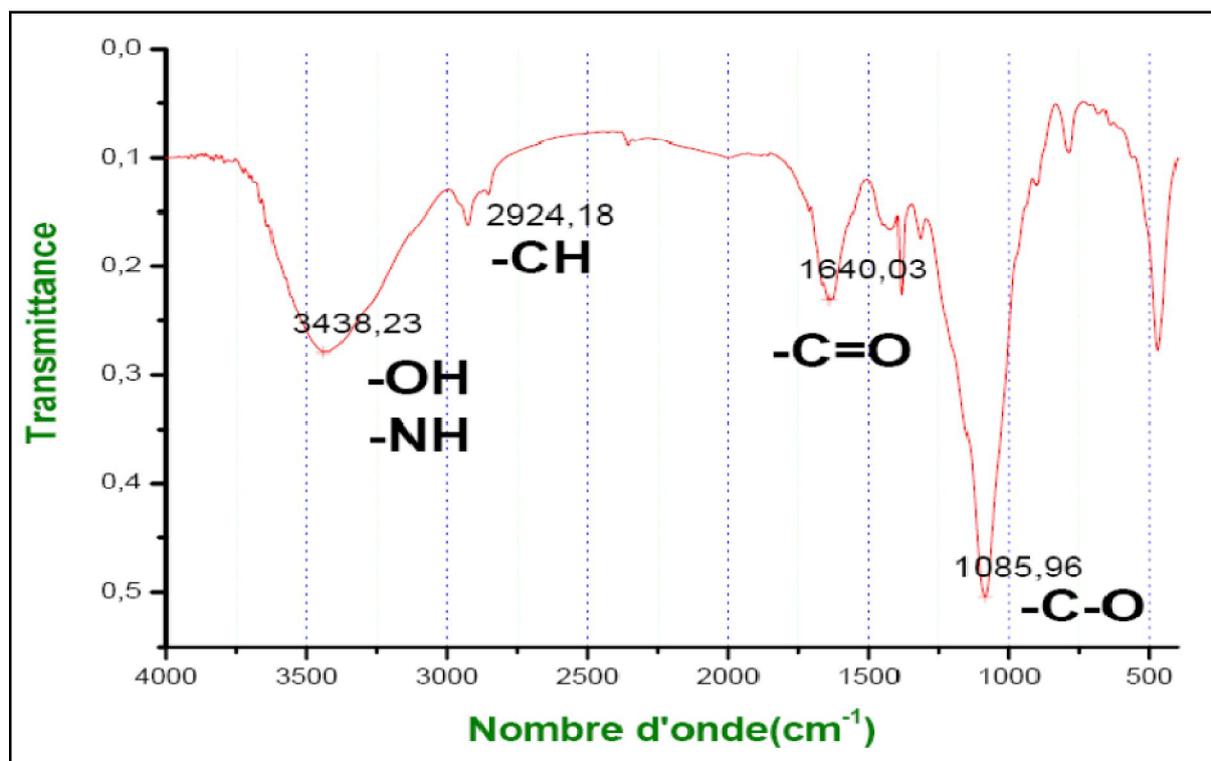


Figure V.3 Spectre infrarouge de la biomasse *Pleurotus Mutilus*

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.4.2 Analyse structurale par spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse de la matière minérale. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique. 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 (%).

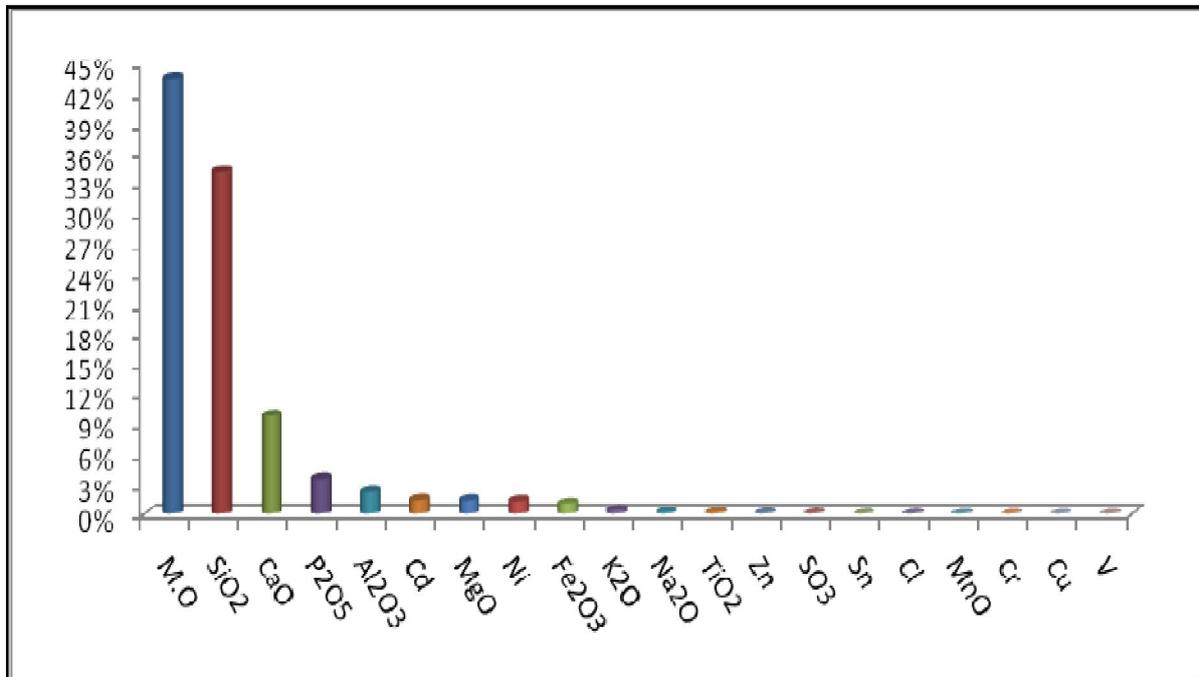


Figure V.4 Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X

Chapitre VI :
Résultats et discussions

VI.1. Introduction

Cette étude a pour but d'étudier la décontamination d'une eau chargée en ions métalliques à savoir le Fe^{3+} et le Mn^{2+} par une biomasse *Pleurotus Mutilus*.

Nous allons étudier l'influence de certains paramètres à savoir :

- ❖ Le temps de contact
- ❖ Le pH initial
- ❖ La concentration initiale d'ions métalliques en solution

VI.2. Produits utilisés

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

- ❖ HCl 37 % ;
- ❖ NaOH 99 % ;

VI.3. Matériels utilisés

VI.3.1. Appareillage

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

- ❖ pH mètre de type HANNA pH 211 avec une électrode combinée en verre.
- ❖ Un agitateur magnétique.
- ❖ Une balance analytique de précision de 10^{-3} g.

Les concentrations des métaux à l'équilibre ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique à des longueurs d'ondes de 302,1nm et 403,1nm pour le Fer et le Manganèse respectivement.

VI.3.2. Verrerie

- ❖ Des erlenmeyers de (0,5 litre, 1 litres)
- ❖ Des fioles de 1000ml ; 500ml ; 250 ml et 100ml
- ❖ Des pipettes graduées (10ml ; 20ml et 25ml)
- ❖ Des béchers (100, 250, 500ml.)
- ❖ Des entonnoirs.

VI .4. Préparation d'une solution de mélange métallique (Fe^{3+} , Mn^{2+}) à 50 mg/l

Les solutions d'ions métalliques Fe^{3+} et Mn^{2+} ont été préparé à partir des sels cités dans le tableau VI.1

Tableau VI.1. Solutions utilisées pour la biosorption

Nom	Poids moléculaire	Formule chimique	Pureté
Trichlorure de fer six fois hydraté	270, 345	$\text{Fe Cl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	99%
Di chlorure de manganèse deux fois hydraté	161,938	$\text{Mncl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	99%

Les propriétés physicochimiques du Fer et de Manganèse sont citées dans le tableau VI.2 :

Tableau VI.2. Propriétés chimique du fer et de manganèse.

Nom	Poids moléculaires	Symbole	Valence
Fer	55,845	Fe	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
Manganèse	54,938	Mn	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$

VI .5. Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique consiste à mesurer la quantité de métaux adsorbés par la biomasse en fonction du temps.

Des petites quantités sont prélevées à des intervalles réguliers, ensuite diluées avec de l'eau distillée jusqu'à 20 ml. Le pH est maintenu constant par l'ajout d'HCl (2N), ou NaOH (2N).

La quantité adsorbée 'q' est calculée à partir de l'équation (Eq. IV.18) :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{C_b}$$

VI. 5.1. Etude cinétique de la biosorption des ions de Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

L'expérience a été faite dans les conditions suivantes :

- ❖ Concentration initiale en ion métallique $C_0 = 50\text{mg/l}$
- ❖ Concentration en biosorbant $C_b = 3 \text{ mg/l}$
- ❖ Température 20°C
- ❖ Volume de la solution 500ml
- ❖ Vitesse d'agitation 250 tr /min
- ❖ pH=2.

L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur la figure VI.1

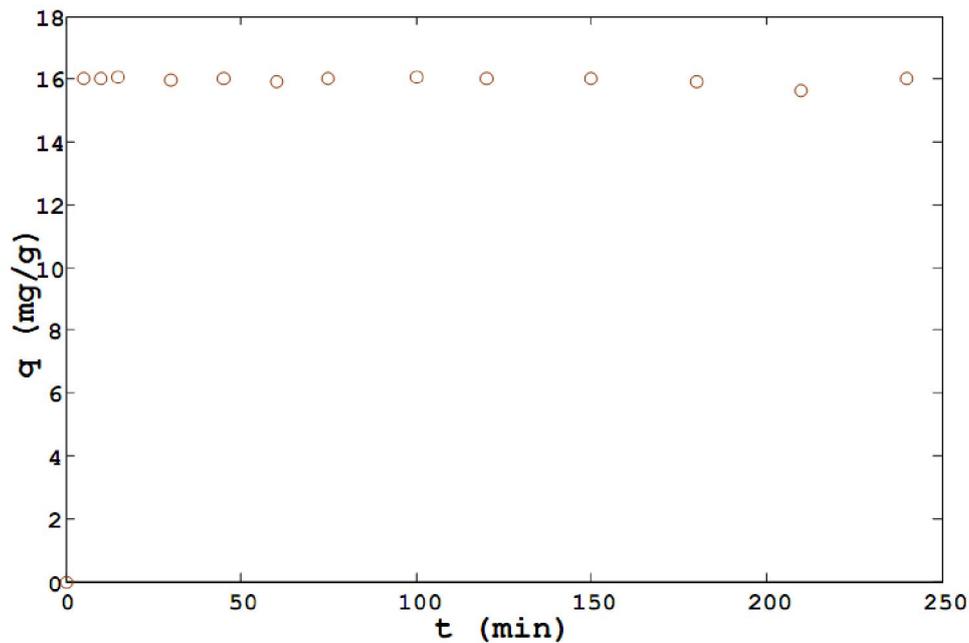


Figure VI.1 : Etude cinétique de la biosorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

D'après la figure VI.1, nous constatons qu'après un temps d'équilibre de 15min la quantité maximale des ions Fe^{3+} adsorbées est de l'ordre de 16.08 mg Fe^{3+} /g de biomasse

VI. 5.2. Etude cinétique de la biosorption des ions de Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

L'expérience a été faite dans les conditions suivantes :

- ❖ Concentration initiale en ion métallique $C_0 = 50\text{mg/l}$
- ❖ Concentration en biosorbant $C_b = 3\text{ mg/l}$
- ❖ Température 20°C
- ❖ Volume de la solution 500ml
- ❖ Vitesse d'agitation 250 tr /min
- ❖ pH=8,5.

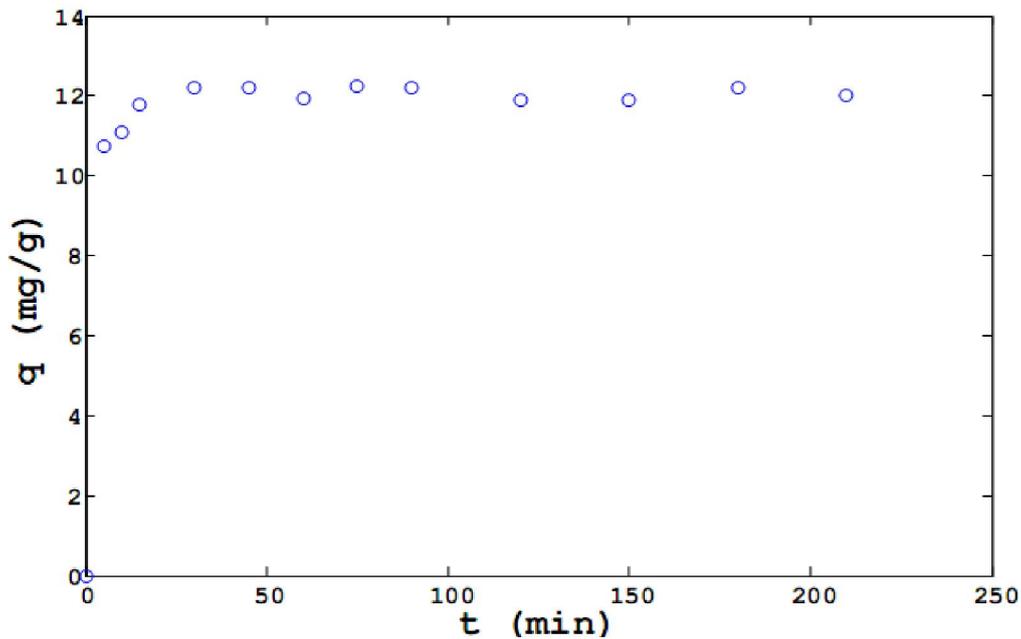


Figure VI.2 : Etude cinétique de la biosorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

D'après la figure VI.2, nous constatons qu'après un temps d'équilibre de 30min la quantité maximale des ions Mn^{2+} adsorbées est de l'ordre de 12.2 mg Mn^{2+} /g de biomasse

VI. 5.3. Etude cinétique de la biosorption simultanée des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

L'expérience a été faite dans les conditions suivantes :

- ❖ Concentration initiale en ion métallique $C_0 = 50\text{mg/l}$
- ❖ Concentration en biosorbant $C_b = 3\text{ mg/l}$
- ❖ Température 20°C
- ❖ Volume de la solution 500ml
- ❖ Vitesse d'agitation 250 tr /min
- ❖ $\text{pH}=2$.

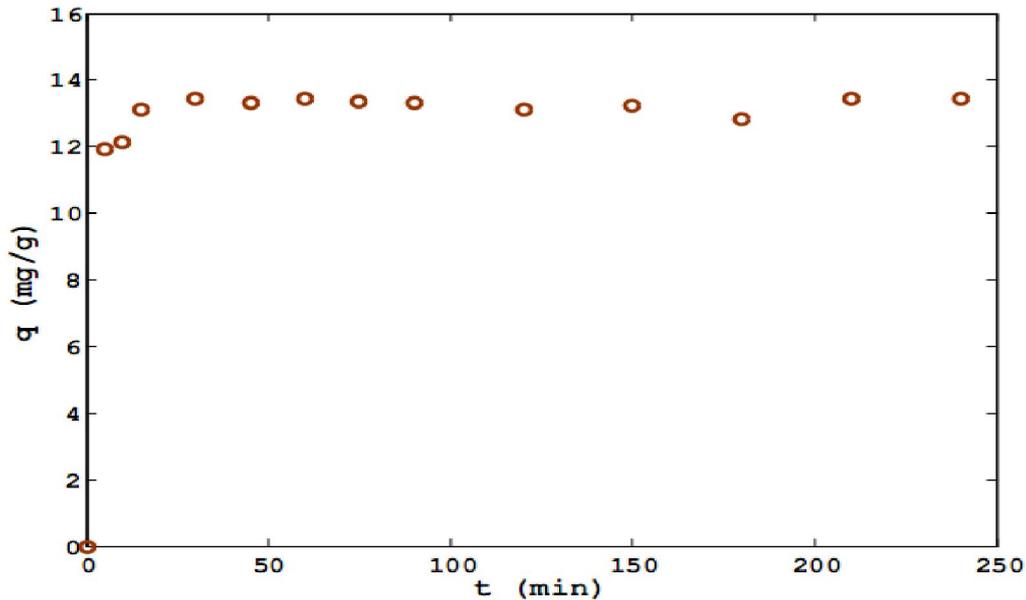


Figure VI.3 : Etude cinétique de la biosorption des ions Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

D'après la figure VI.3, nous constatons qu'après un temps d'équilibre de 30min la quantité maximale des ions Fe^{3+} adsorbées est de l'ordre de 13.43 mg Fe^{3+} /g de biomasse

Les groupements fonctionnels présents sur les parois de la biomasse à savoir les groupements $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_2$ sont responsable de la fixation des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} . 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.5.4. Estimation du coefficient de transfert de matière externe (diffusion du film)

Le coefficient de transfert de matière externe β est déterminé par le modèle de résistance de transfert de matière externe (Eq IV.19) qui consiste à tracer C/C_0 en fonction du temps.

La pente de la droite à l'origine (lorsque $t \rightarrow 0$) $\alpha = -\beta S$ permet de déterminer la valeur du coefficient globale de diffusion externe (β).

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

Avec : $C_b = 3 \frac{g}{l}$, $d_p = 282,5 \mu m$, $\rho_{app} = 0,57 \frac{g}{cm^3}$

AN: $S = 111,78 m^{-1}$

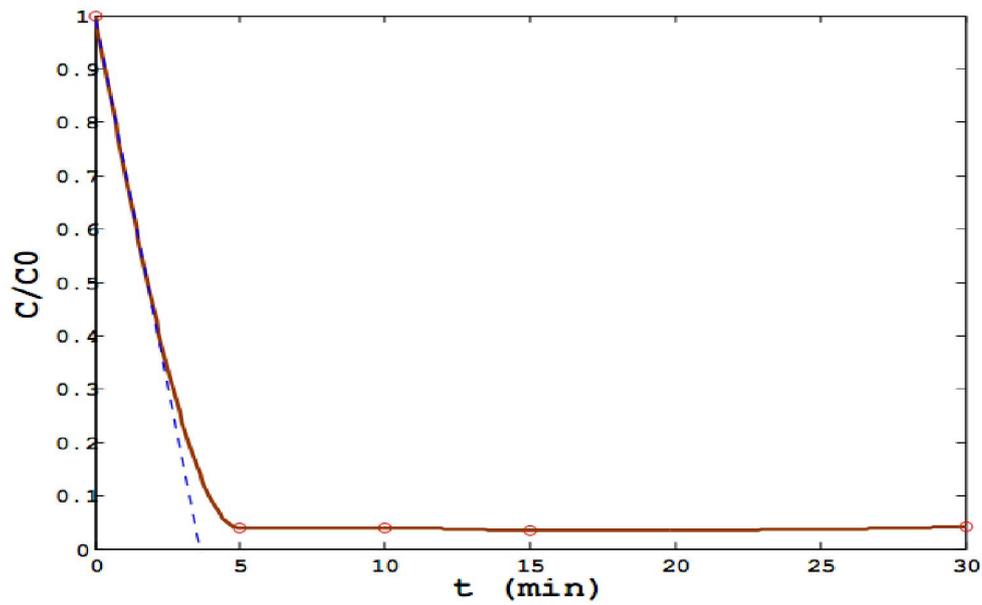


Figure VI.4. Variation de $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

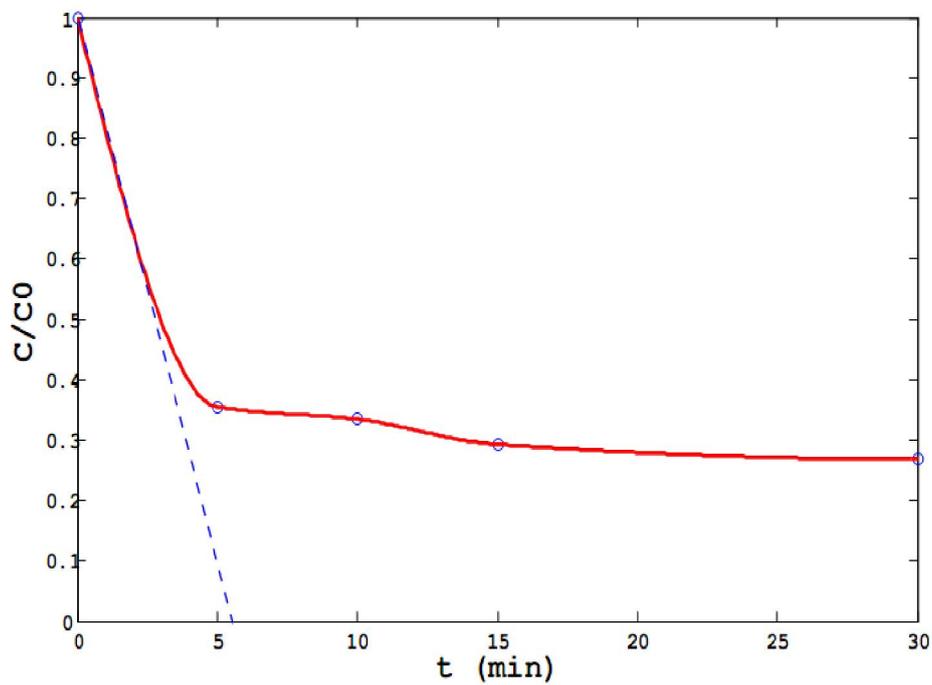


Figure VI.5. Variation de $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

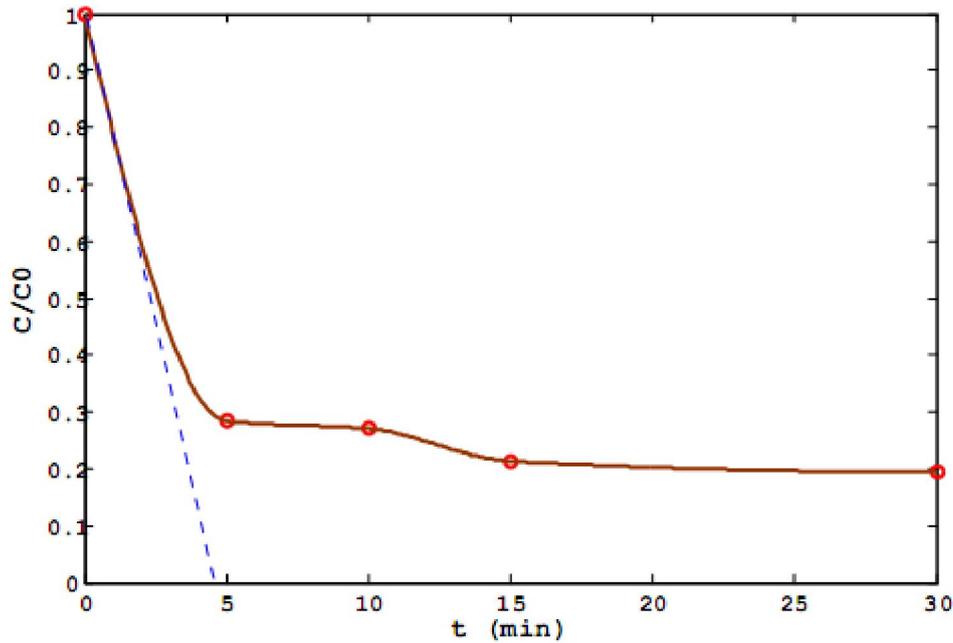


Figure VI.6. Variation de $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} d'un mélange de Fe^{3+} et de Mn^{2+} par la biomasse *Pleurotus Mutilus*

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.2 ci-dessous.

Tableau VI.3 : Valeurs du coefficient de transfert de matière externe.

	Fer seul	Manganèse seul	Fer en mélange	Manganèse en mélange
β (m/s)	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-5}$	Pas d'adsorption

VI.5.5. Estimation du coefficient de transfert intra-particulaire

Pour estimer le coefficient de diffusion interne, nous avons fait l'hypothèse que la résistance au transfert de matière externe est négligeable.

VI.5.5.1. Modèle de Weber et Morris

Pour calculer le coefficient de diffusion interne par le modèle de Weber et Morris [18], on trace d'abord $q = f(\sqrt{t})$, la pente à l'origine nous donne K_w

En remplaçant K_w dans l'équation (Eq. IV. 23) $K_w = \frac{12q_e}{d_p} \sqrt{\frac{D_w}{\pi}}$, nous obtenant la valeur du coefficient de diffusion interne D_w

Les valeurs de K_w et D_w trouvées sont indiquées sur le tableau VI.3

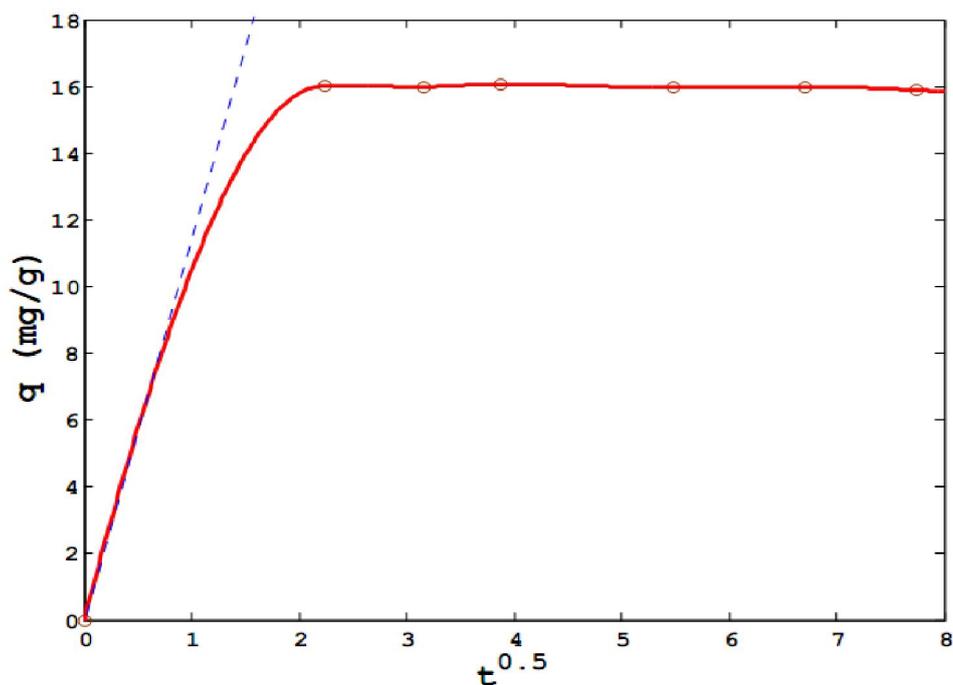


Figure VI.7. Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle de WEBER et MORRIS dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

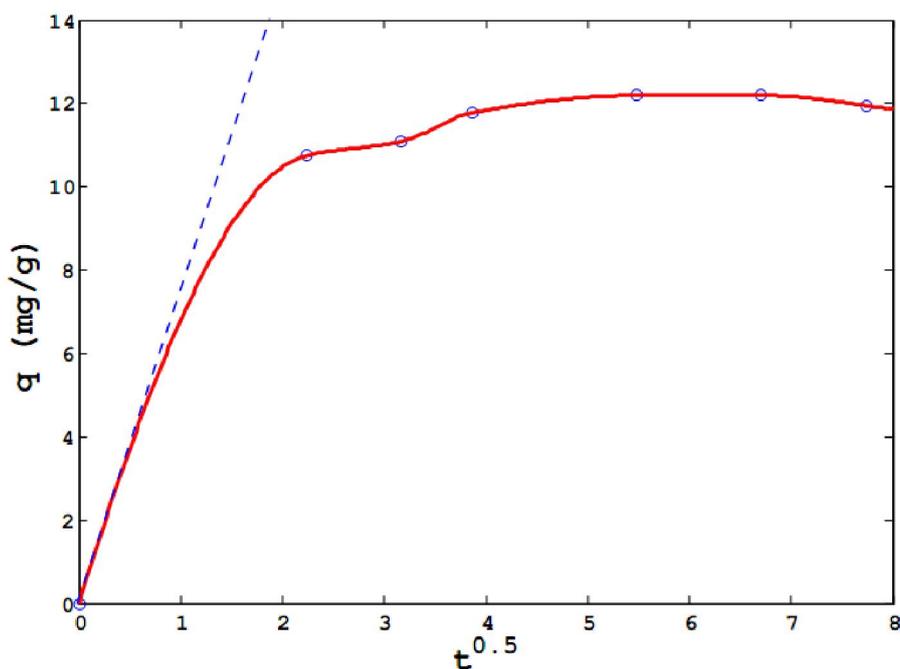


Figure VI.8. Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle de WEBER et MORRIS dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

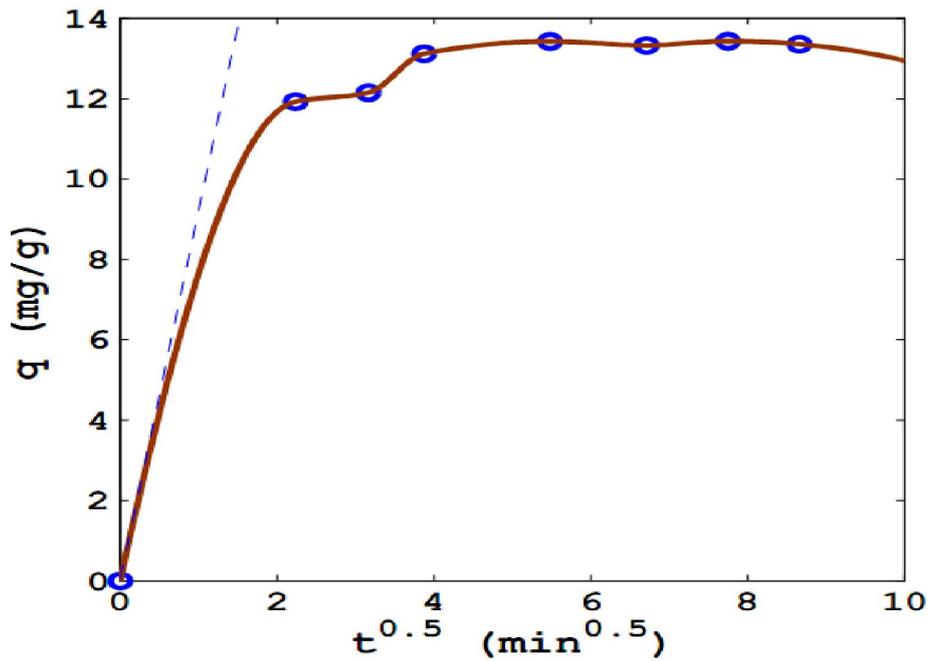


Figure VI.9. Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle de WEBER et MORRIS dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} d'un mélange de Fe^{3+} et de Mn^{2+} par la biomasse *Pleurotus Mutilus*

VI.5.5.2. Modèle d'URANO et TACHIKAWA

Le coefficient de diffusion interne peut être calculé par un autre modèle, c'est celui d'Urano et Tachikawa [19], en traçant $\log_{10}(1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps.

La valeur de D_U sera calculer à partir de la pente $p = \frac{4\pi^2 * D_U}{2.3 * d_p^2}$. Les résultats sont indiqués sur

le tableau VI.3

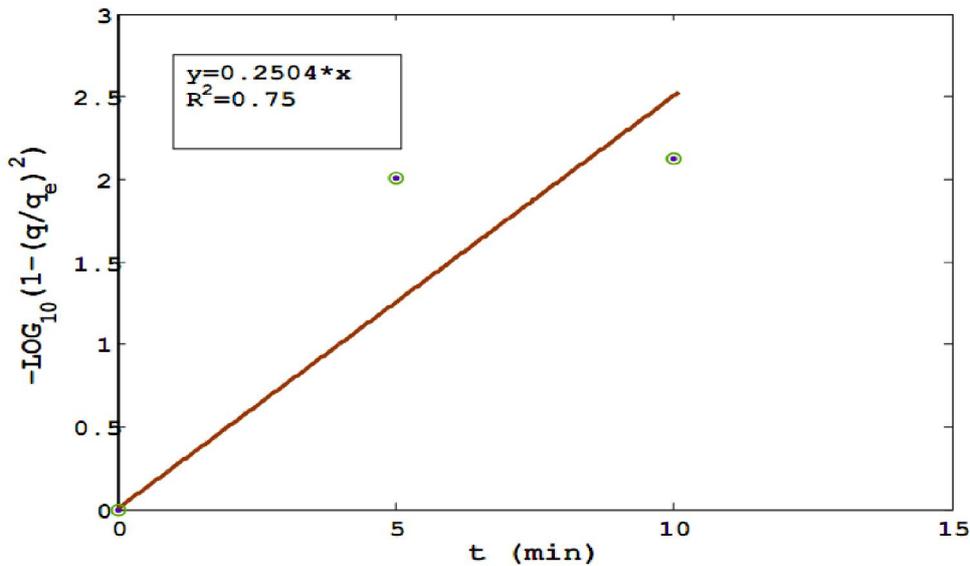


Figure VI.10 : Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle d'URANO et TACHIKAWA dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

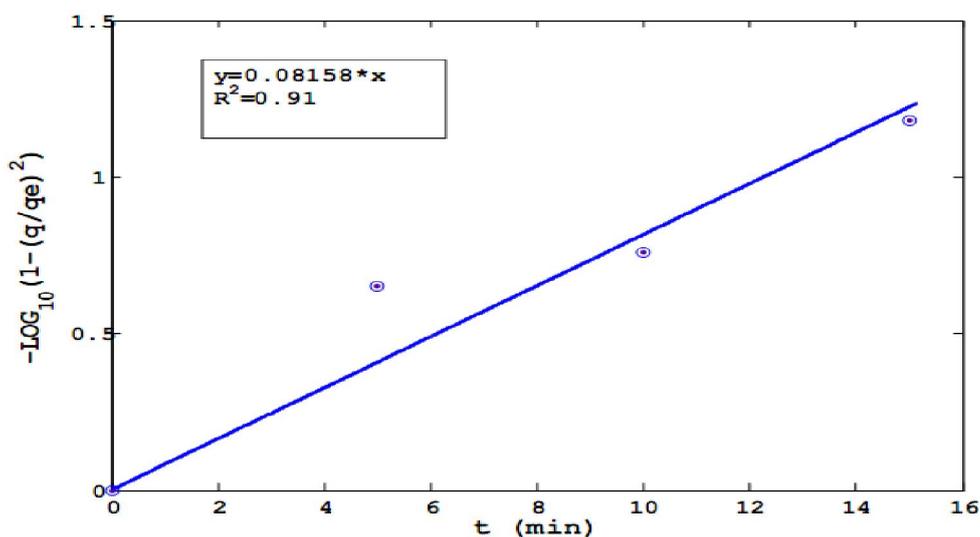


Figure VI.11: Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle d'URANO et TACHIKAWA dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

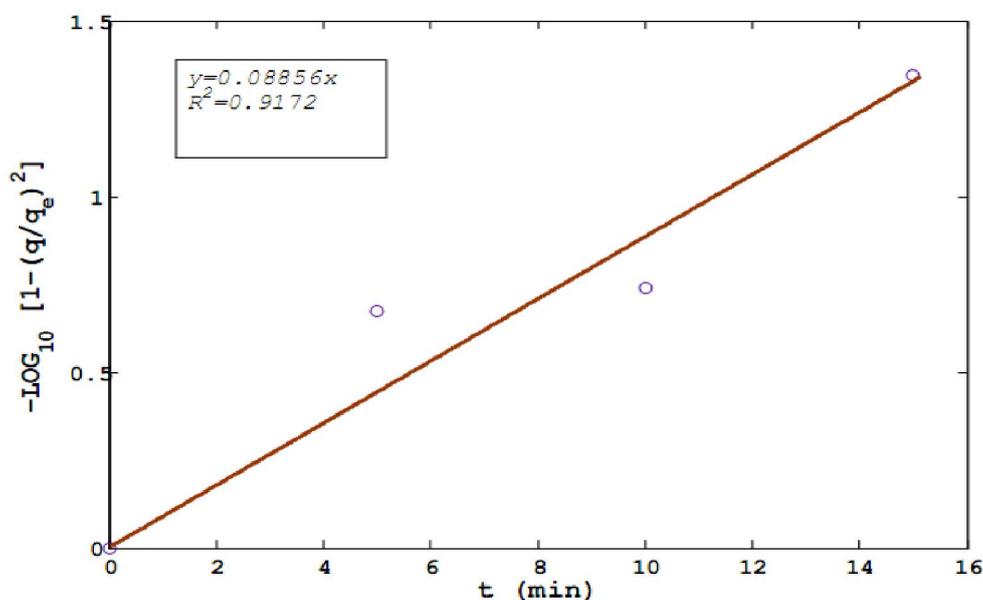


Figure VI.12 : Détermination du coefficient de diffusion intra-particulaire par le modèle d'URANO et TACHIKAWA pour le fer en mélange

Les coefficients de transfert de matière interne calculés par les deux modèles (Weber & Morris, et Urano & Tachikawa) sont résumés sur le tableau suivant :

Tableau VI.4 : Coefficient de transfert intra-particulaire par les modèles de Weber & Morris, et Urano & Tachikawa.

	Fer seul	Manganèse seul	Fer en mélange	Manganèse en mélange
$K_w \left(\frac{mg}{g * s^{0.5}} \right)$	1,452	0,971	1.189	Pas d'adsorption
$D_w \left(\frac{m^2}{s} \right)$	$14,19 * 10^{-12}$	$11,02 * 10^{-12}$	$13,64 * 10^{-12}$	Pas d'adsorption
$D_U \left(\frac{m^2}{s} \right)$	$19,40 * 10^{-12}$	$6,32 * 10^{-12}$	$6,86 * 10^{-12}$	Pas d'adsorption

Nous pouvons dire, d'après les résultats du tableau VI.2, et tableau VI.3, que le coefficient de diffusion externe est plus grand que le coefficient de diffusion interne, et par conséquent nous pouvons négliger la diffusion intra-particulaire

VI.6. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption

VI.6.1. Effet du pH

Le pH est l'un des facteurs cruciaux affectant le processus de biosorption vu que le nombre d' H^+ dans la solution influe directement sur la biosorption. Afin d'observer cet effet une série d'expériences a été réalisée dans lesquelles le pH varie de 2 jusqu'à 10.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- ❖ Diamètre moyen des particules de biomasse $d_{moy} = 282,5 \mu m$
- ❖ Concentration en biomasse $C_B = 3 g/l$
- ❖ Concentration initiale en ions métalliques $C_0 = 50 mg/l$
- ❖ Vitesse d'agitation $W = 250 trs/min$
- ❖ Température $T = 20^\circ C$
- ❖ Durée d'agitation $t = 2h$
- ❖ **pH initial** **varie de 2 à 10**

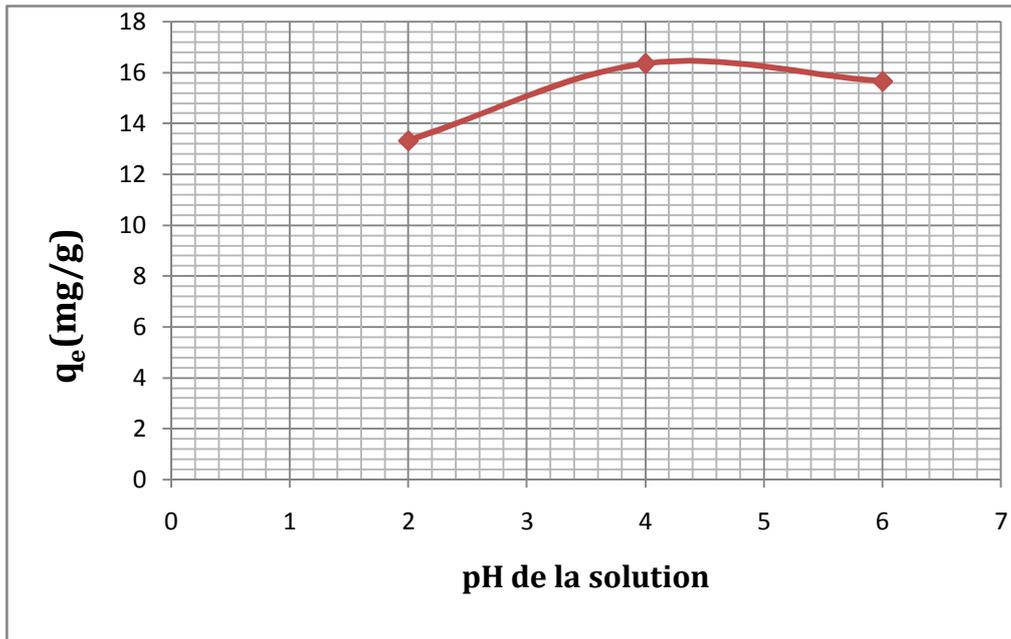


Figure VI.13. Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

A partir de cette figure nous constatons que la quantité éliminée augmente avec le pH. Au-delà de pH de 2,5 l'élimination des ions Fe^{3+} est due principalement au phénomène de précipitation.

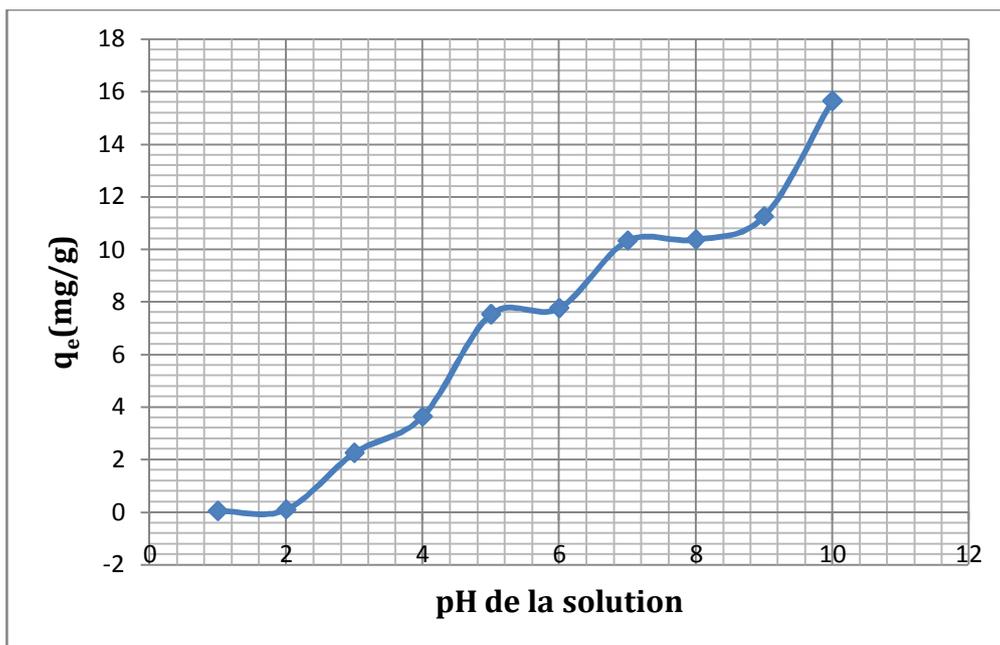


Figure VI.14. Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

Les résultats fournis par le graphique VI.14 montrent que la quantité adsorbée augmente avec le pH, au-delà de 9,2 l'élimination est due principalement à la précipitation.

L'augmentation de la capacité d'adsorption des ions Mn^{2+} est due à l'attraction électrostatique entre les ions Mn^{2+} et les groupements $-COO^-$.

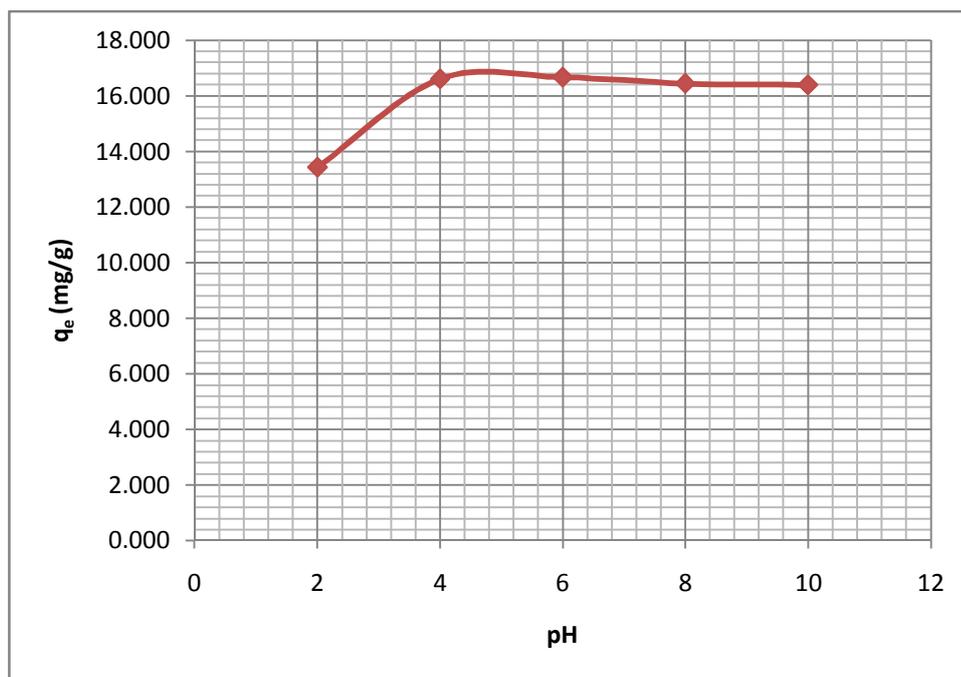


Figure VI.15. Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

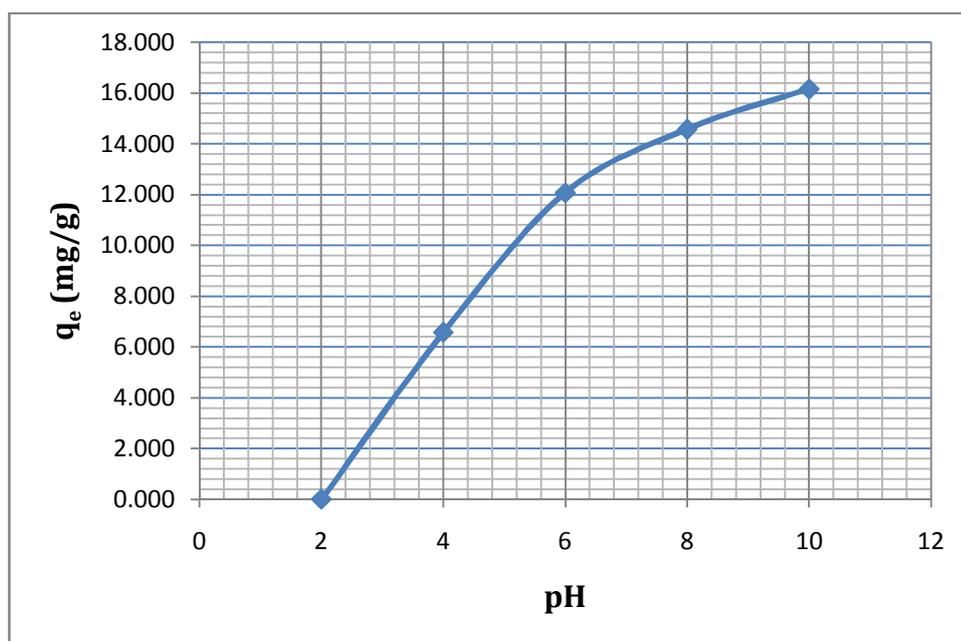


Figure VI.16. Influence du pH dans le cas de l'adsorption des ions Mn^{2+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

On constate que les quantités maximales adsorbées ou éliminées ($q_e = 16.66$; $q_e = 16.15$ pour le Fe^{3+} et le Mn^{2+} respectivement) ont été obtenues respectivement à des pH de l'ordre de (4 et 10).

VI.6.2. Effet de la concentration initiale des métaux

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale des métaux sur la biosorption des expériences dans lesquelles la concentration initiale varie de 5 à 1000 $mg\ l^{-1}$ ont été effectuées.

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

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

VI.6.2.1. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Fe^{3+}

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

❖ Diamètre moyen des particules de biomasse	$d_{moy} = 282,5\ \mu m$
❖ Température	$T = 20^\circ C$
❖ Durée d'agitation	$t = 2h$
❖ Concentration en biomasse	$C_B = 3g/l$
❖ Vitesse d'agitation	$W = 250\ trs/min$
❖ pH	$pH = 2$
❖ Concentration initiale en ions métalliques	$C_0 = 0\ \text{à}\ 1000\ mg/l$

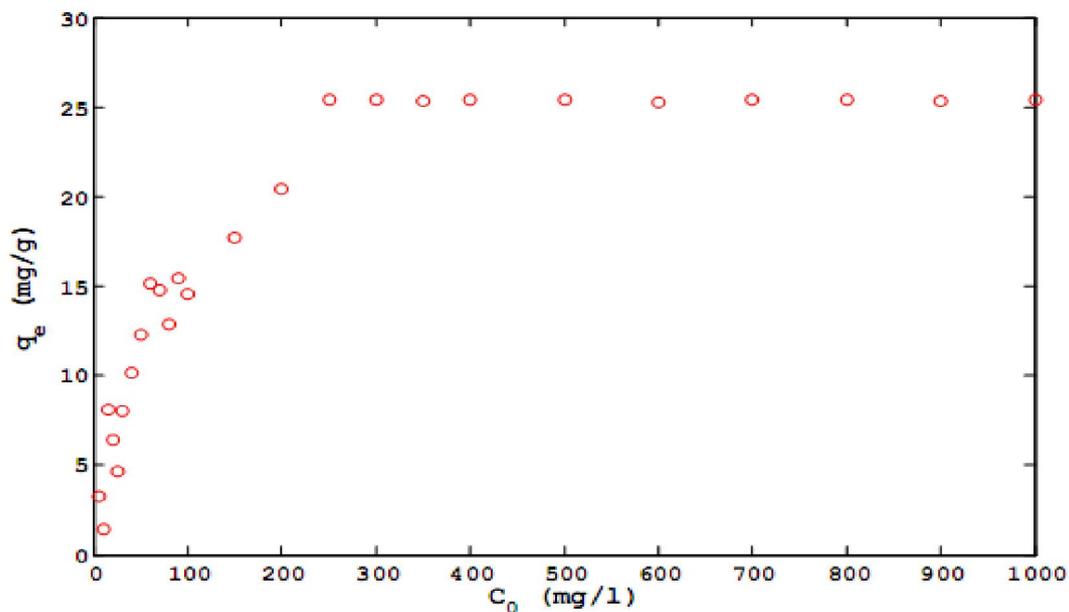


Figure VI.17 : Influence de la concentration initiale des ions Fe^{3+} sur la capacité d'adsorption de la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

VI.6.2.2. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Mn^{2+}

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

❖ Diamètre moyen des particules de biomasse	$d_{moy} = 282,5 \mu m$
❖ Température	$T = 20^{\circ}C$
❖ Durée d'agitation	$t = 2h$
❖ Concentration en biomasse	$C_B = 3g/l$
❖ Vitesse d'agitation	$W = 250 \text{ trs/min}$
❖ pH	$pH = 8,5$
❖ Concentration initiale en ions métalliques	$C_0 = 0 \text{ à } 1000 \text{ mg/l}$

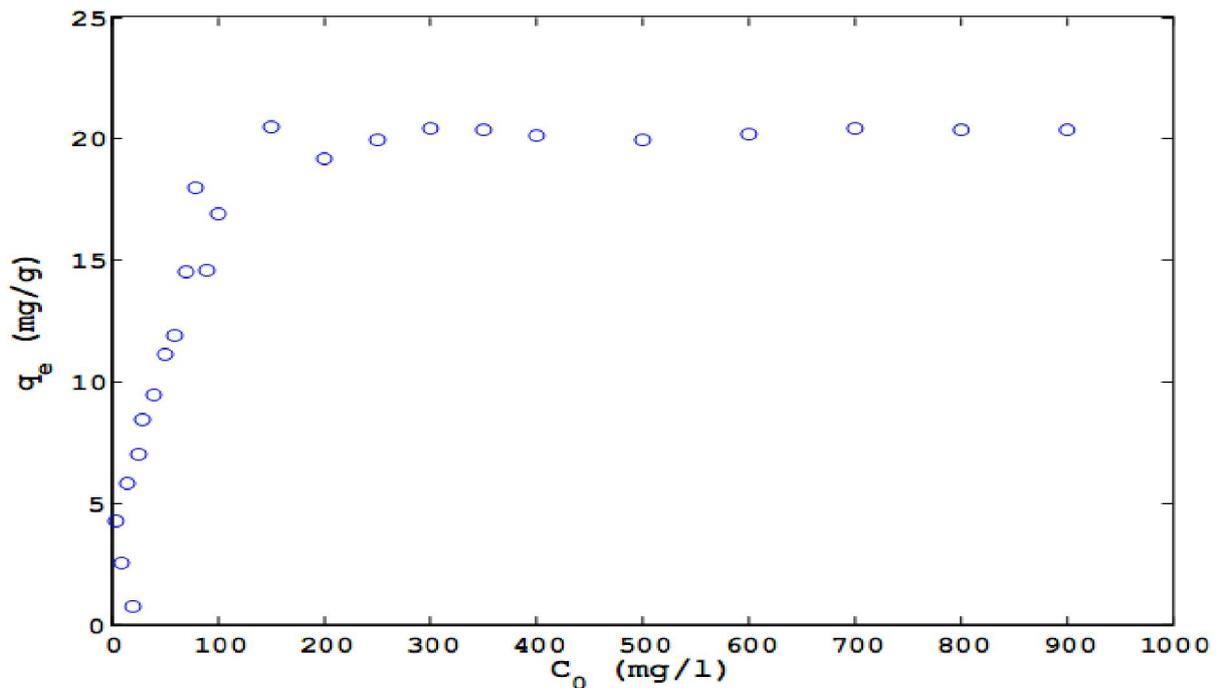


Figure VI.18 : Influence de la concentration initiale des ions Mn^{2+} sur la capacité d'adsorption de la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

VI.6.2.3. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Fe^{3+} en mélange

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

❖ Diamètre moyen des particules de biomasse	$d_{moy} = 282,5 \mu m$
❖ Température	$T = 20^{\circ}C$
❖ Durée d'agitation	$t = 2h$
❖ Concentration en biomasse	$C_B = 3g/l$
❖ Vitesse d'agitation	$W = 250 \text{ trs/min}$
❖ pH	$pH = 2$
❖ Concentration initiale en ions métalliques	$C_0 = 0 \text{ à } 1000 \text{ mg/l}$

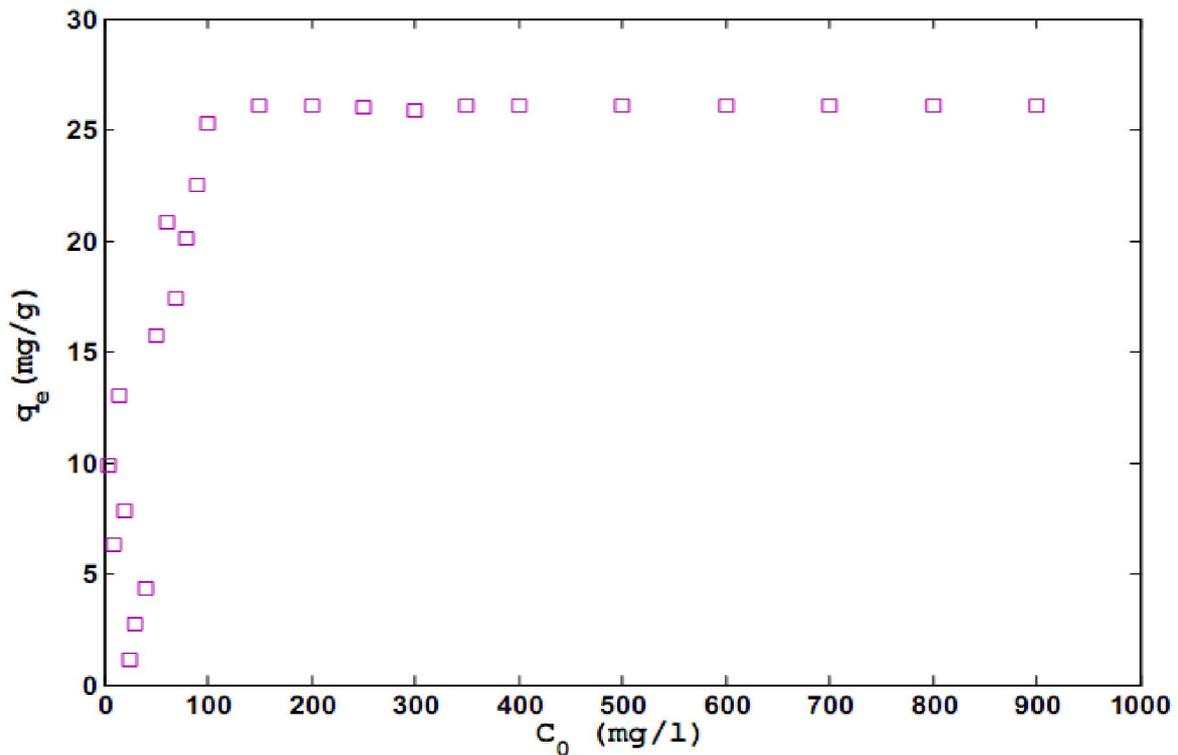


Figure VI.19 : Influence de la concentration initiale des ions Fe^{3+} en mélange sur la capacité d'adsorption de la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

On constate d'après ces figures (Figure VI.15, Figure VI.16, Figure VI.17, Figure VI.18) que la capacité de biosorption de la biomasse augmente avec l'augmentation de la concentration en ions métallique jusqu'à atteindre les concentrations de (250mg/l, 150mg/l, 150mg/l) respectivement pour le Fer seul, Manganèse seul et Fer en mélange, au delà de ces concentrations la capacité de biosorption reste constante.

VI.7. Isotherme d'adsorption

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption des ions métalliques Fe^{3+} et Mn^{2+} par la biomasse, on a représenté la variation de la quantité du fer et du Manganèse adsorbés par gramme de biomasse q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l).

L'ensemble des résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :

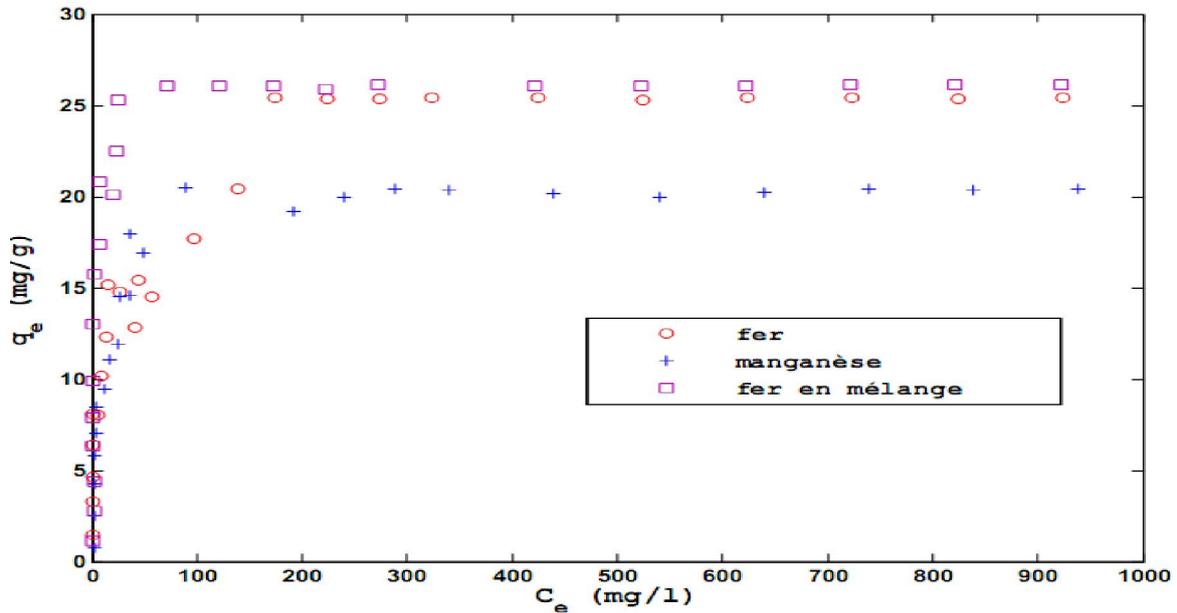


Figure VI.20 : Données d'équilibre relative à l'adsorption des ions Fe^{3+} , Mn^{2+} , et Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

Les courbes obtenues montrent bien que les isothermes sont de type I. Deux empiriques peuvent être testés pour ce type d'adsorption en l'occurrence les modèles de Langmuir et Freundlich. Ce type d'isotherme est caractérisé par une adsorption en monocouche.

VI.7.1. Modèle de Langmuir

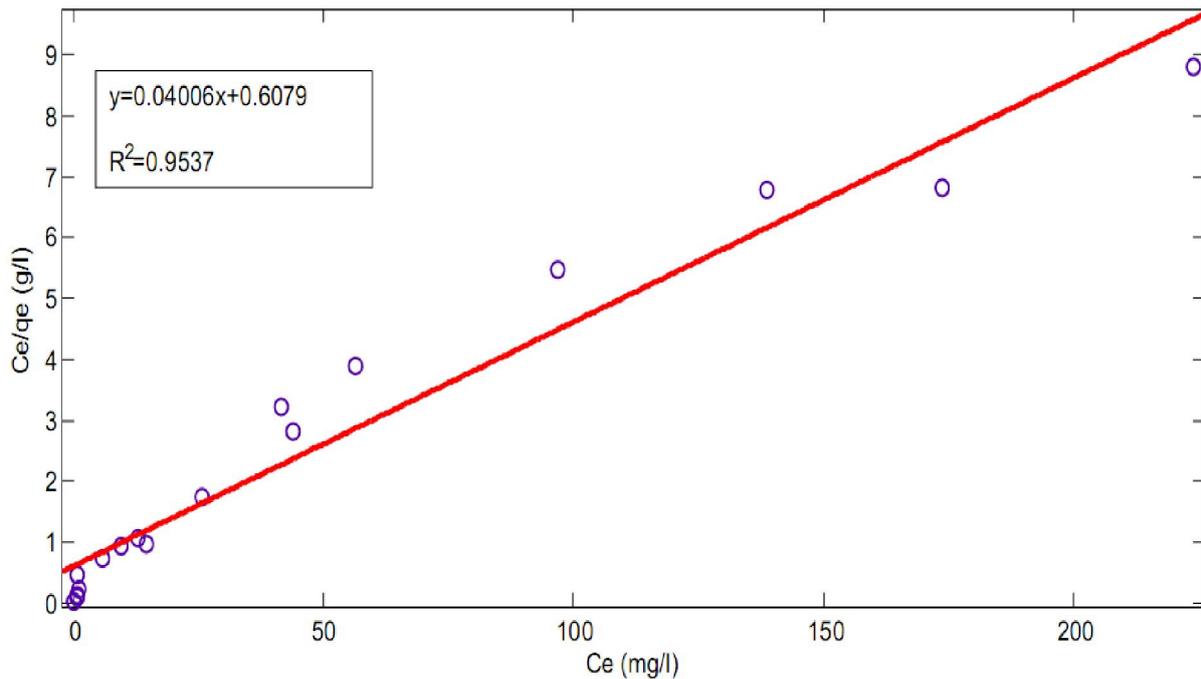


Figure VI.21. Application du modèle de *Langmuir* dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

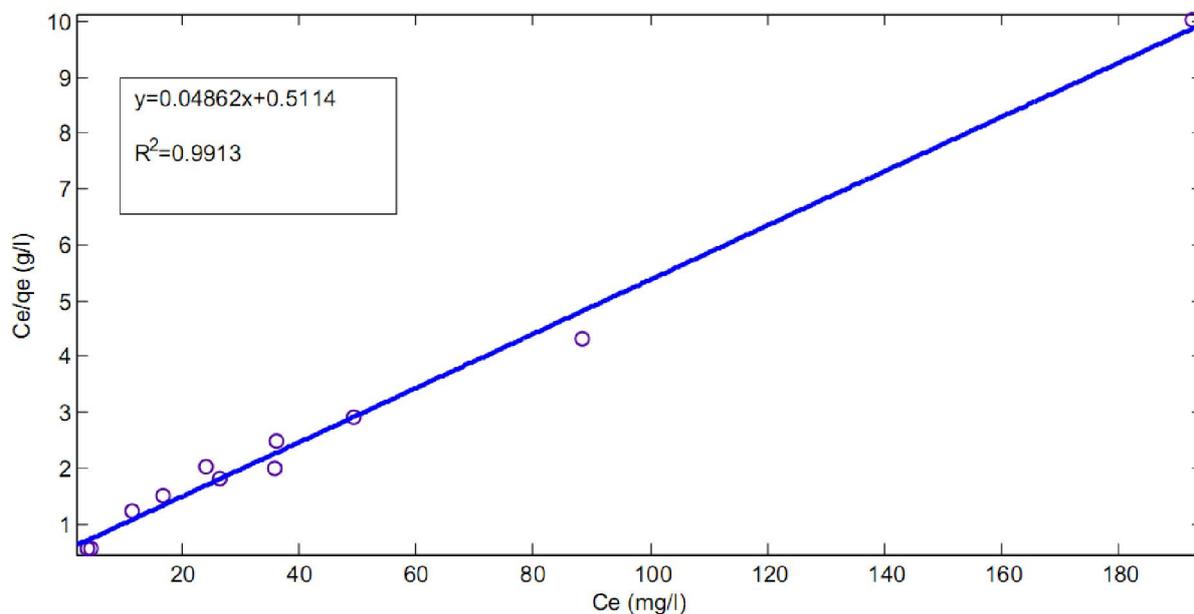


Figure VI.22. Application du modèle de *Langmuir* dans le cas d'adsorption du Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

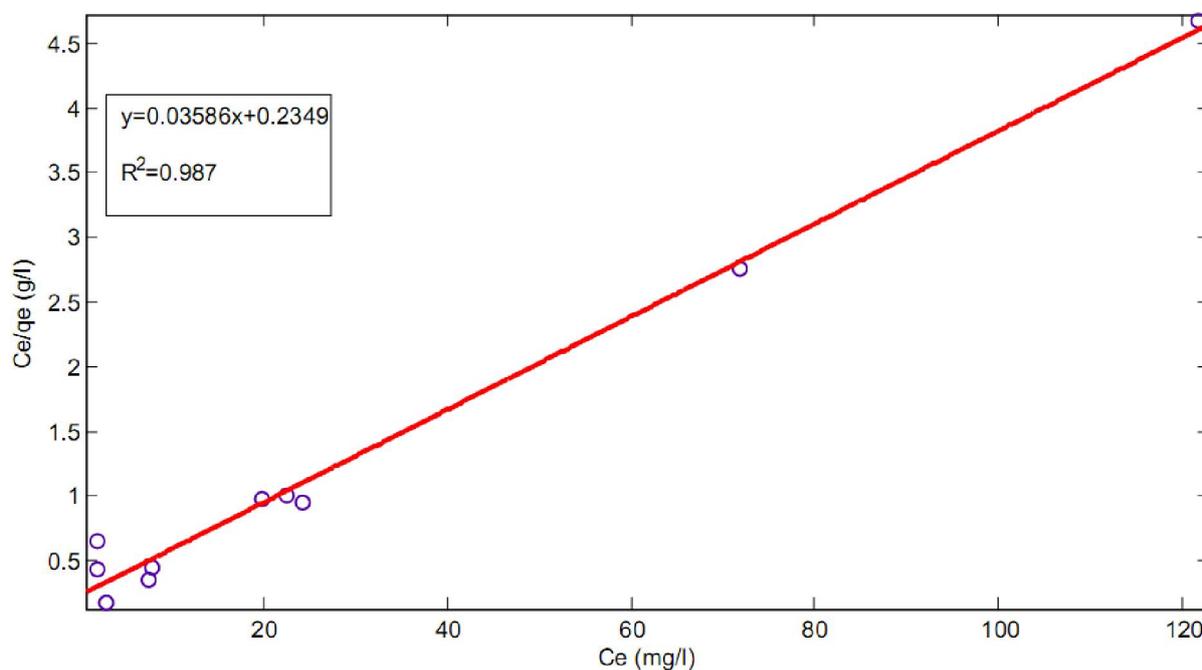


Figure VI.23. Application du modèle de *Langmuir* dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*

Tableau VI.5 : Valeurs des paramètres du modèle de *Langmuir*

	R^2	$b \left(\frac{l}{mg} \right)$	$q_{max} \left(\frac{gm}{g} \right)$	$K_D = \frac{1}{b} \left(\frac{mg}{l} \right)$
Fe^{3+}	0.9537	0.066	24.96	15.151
Mn^{2+}	0.9913	0.095	20.57	10.526
Fe^{3+} en mélange	0.987	0.153	27.89	6.535

VI.7.2. Modèle de Freundlich

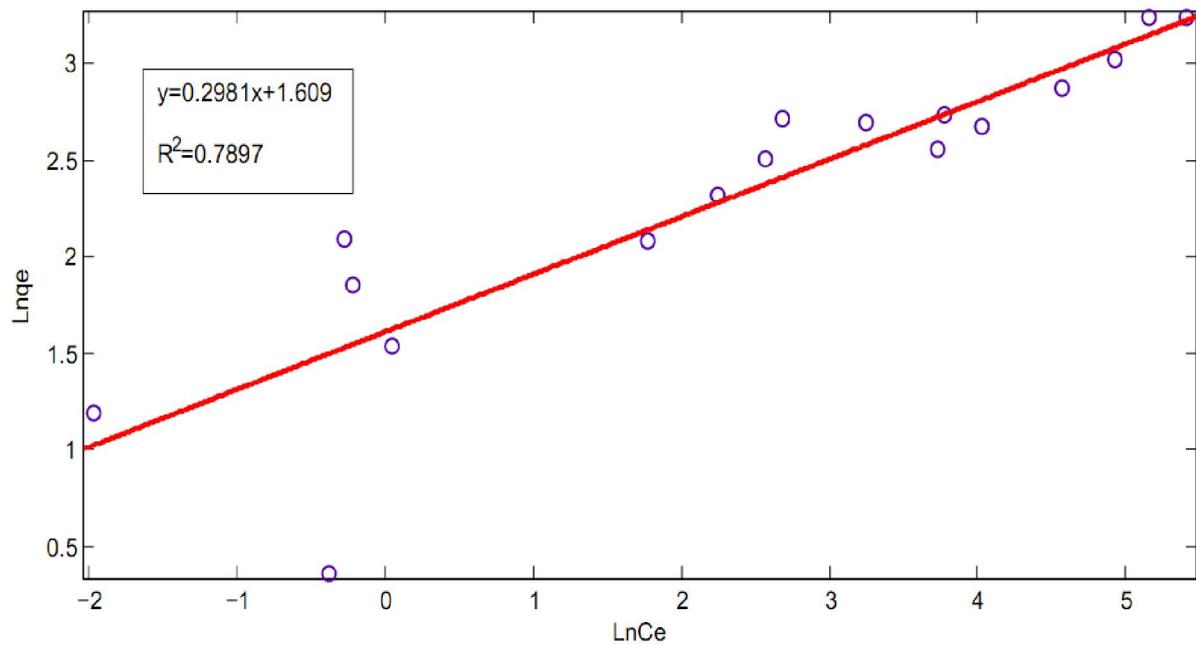


Figure VI.24. Application du modèle de *Freundlich* dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

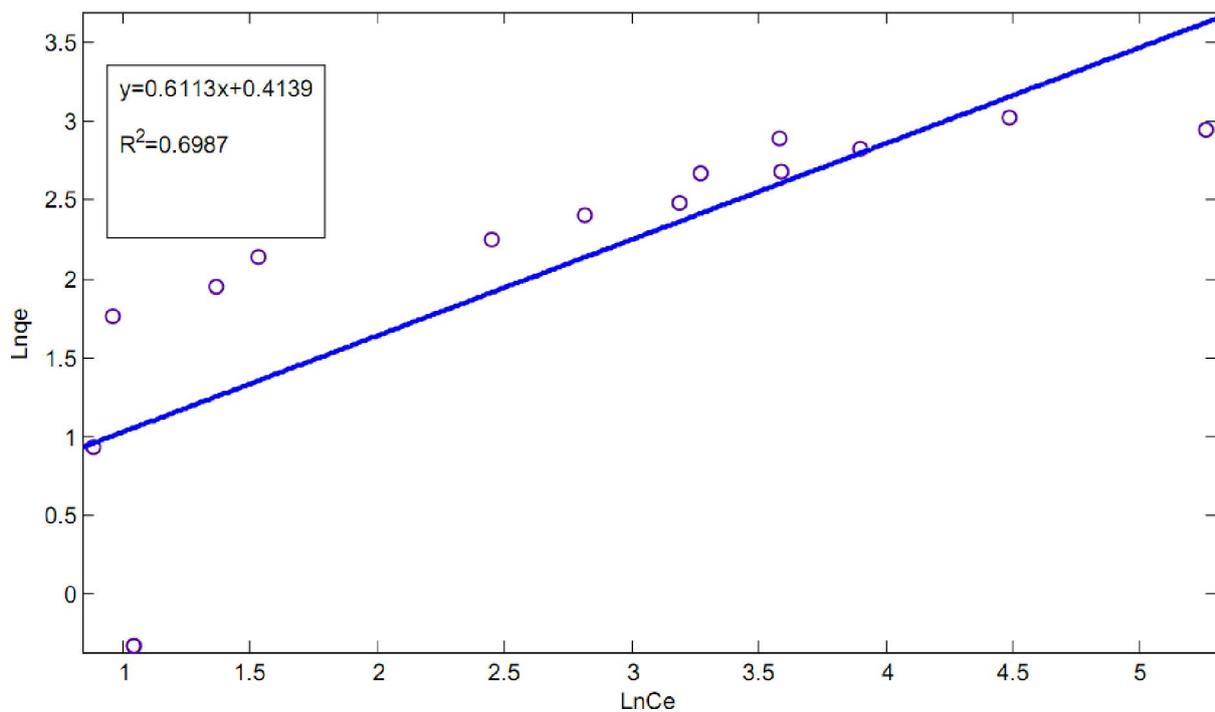


Figure VI.25. Application du modèle de *Freundlich* dans le cas d'adsorption du Mn^{2+} sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

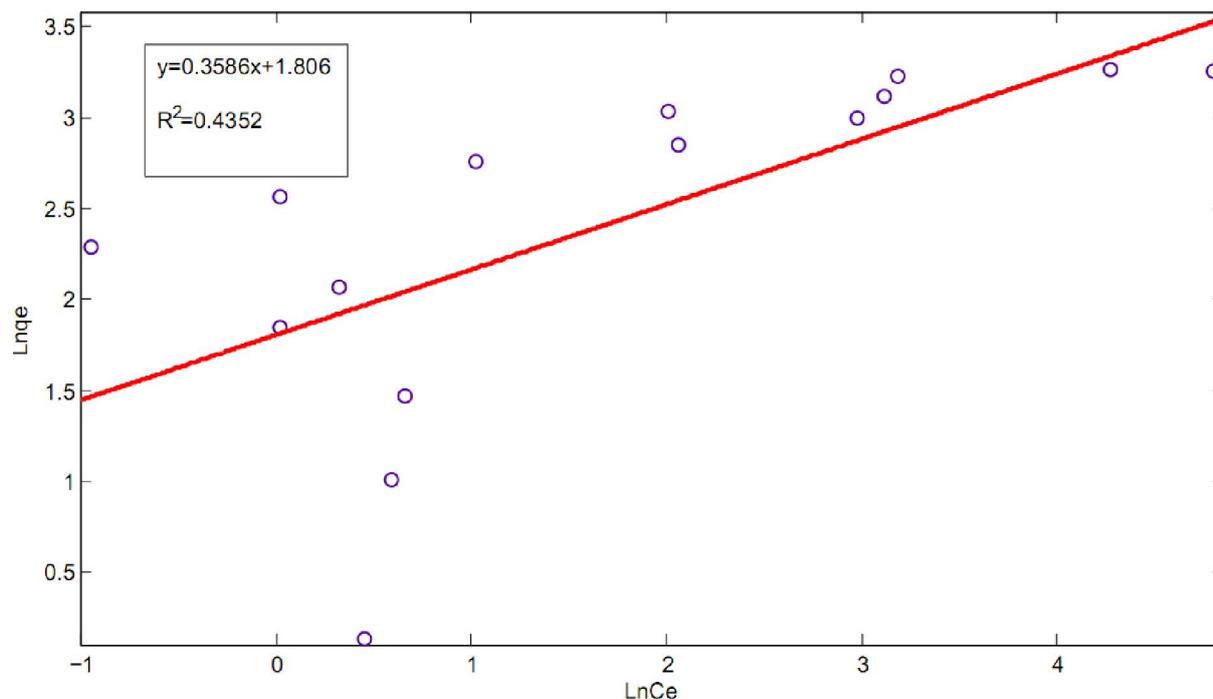


Figure VI.26. Application du modèle de *Freundlich* dans le cas d'adsorption du Fe^{3+} en mélange sur la biomasse *Pleurotus Mutilus*.

Tableau VI.6 : Valeurs des paramètres du modèle de *Freundlich*

	R^2	K_F	n
Fe^{3+}	0,7897	5,00	3,35
Mn^{2+}	0,6987	1,51	1,64
Fe^{3+} en mélange	0,4352	6,09	2,79

L'analyse des résultats montre le modèle de *Langmuir* permet de décrire l'équilibre d'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} ($R^2 > 0,9$).

Conclusion

Conclusion générale

Ce projet consiste à étudier la capacité d'adsorption en batch de la biomasse *Pleurotus Mutilus* vis-à-vis des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} issus d'une solution aqueuse synthétique. La biomasse *Pleurotus Mutilus* provient à partir du complexe SAIDAL (Médéa) de fabrication d'antibiotiques à caractère vétérinaire.

Les différentes analyses spectroscopiques et chimiques de la biomasse ont montré que notre biomasse est dotée de deux types de sites fonctionnels présents sur la surface à savoir les groupements ($-COOH$) et ($-NH_2$), ces derniers sont les instigateurs des forces responsables (attraction électrostatique et échange d'ions) de l'adsorption des deux métaux en question.

Les expériences ont été faites sous des conditions bien spécifiques avec une concentration en biosorbant de 3g/l, une vitesse d'agitation de 250trs/mn et une température de 20°C. L'ensemble des résultats obtenus montre que les meilleures conditions des essais de biosorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} correspondent simultanément aux valeurs du pH 2 et 8,5. Dans ces conditions les capacités maximales d'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} sont respectivement de l'ordre de 26 mg/g et de 20 mg/g.

La cinétique de l'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} n'est ni du premier ordre, ni du second ordre.

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

Le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire les données d'équilibre relatives à l'adsorption des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} .

Annexes

Annexe I : quantité des ions métalliques adsorbée par la biomasse *Pleurotus Mutilus* en fonction du temps

t (min)	Quantité adsorbée q (mg/g)		
	Fer seul	Manganèse seul	Fer en mélange
0	0.00	0.00	0.00
5	16.02	10.75	11.93
10	16.00	11.09	12.15
15	16.08	11.79	13.12
30	15.97	12.20	13.43
45	16.00	12.20	13.33
60	15.90	11.95	13.44
75	16.00	12.23	13.36
90	16.04	12.19	13.32
120	16.00	11.89	13.12
150	16.03	11.91	13.23
180	15.90	12.20	12.85
210	15.64	12.03	13.44
240	16.00	12.30	13.43

Annexe II : Estimation du coefficient de transfert de matière externe β

t (min)	$\frac{C}{C_0}$		
	Fer seul	Manganèse seul	Fer en mélange
0	1.000	1.000	1.000
5	0.039	0.355	0.284
10	0.040	0.335	0.271
15	0.035	0.293	0.213
30	0.042	0.268	0.194
45	0.040	0.268	0.200
60	0.046	0.283	0.194
75	0.040	0.266	0.198
90	0.038	0.269	0.201
120	0.040	0.287	0.213
150	0.038	0.285	0.206
180	0.046	0.268	0.229
210	0.062	0.278	0.193
240	0.040	0.262	0.194

Annexe III : Influence du pH initiale sur la biosorption du Fer.

pH initiale	q (mg/g)
2	13.316
4	16.344
6	15.649

Annexe IV : Influence du pH initiale sur la biosorption du Manganèse.

pH initiale	q (mg/g)
1	0
2	0
3	2.249
4	3.631
5	7.527
6	7.762
7	10.327
8	10.371
9	11.251

Annexe V : Influence du pH initiale sur la biosorption du Fer et du Manganèse en mélange.

pH initiale	q (mg/g)	
	Fer	Manganèse
4	16.598	6.571
6	16.660	12.067
8	16.438	14.571
10	16.387	16.153

Annexe VI : Application du modèle de Langmuir

Fer seul			Manganèse seul			Fer en mélange		
$C_e (\frac{mg}{l})$	$q_e (\frac{mg}{g})$	$\frac{C_e}{q_e} (\frac{g}{l})$	$C_e (\frac{mg}{l})$	$q_e (\frac{mg}{g})$	$\frac{C_e}{q_e} (\frac{g}{l})$	$C_e (\frac{mg}{l})$	$q_e (\frac{mg}{g})$	$\frac{C_e}{q_e} (\frac{g}{l})$
0.14	3.287	0.043	2.253	4.249	3.966	0.387	9.871	0.039
0.687	1.438	0.478	2.420	2.527	0.958	1.020	6.327	0.161
0.760	8.080	0.094	2.607	5.798	0.450	1.020	12.993	0.079
0.807	6.398	0.126	2.847	0.718	3.966	1.373	7.876	0.174
1.053	4.649	0.227	3.933	7.022	0.560	1.567	1.144	1.369
5.867	8.044	0.729	4.633	8.456	0.548	1.800	2.733	0.659
9.420	10.193	0.924	11.567	9.478	1.220	1.927	4.358	0.442
13.067	12.311	1.061	16.707	11.098	1.505	2.767	15.744	0.176
14.600	15.133	0.965	24.267	11.911	2.037	7.480	20.840	0.359
25.740	14.753	1.745	26.433	14.522	1.820	7.867	17.378	0.453
41.453	12.849	3.226	36.047	17.984	2.004	19.693	20.102	0.980
43.747	15.418	2.837	36.247	14.584	2.485	22.527	22.491	1.002
56.407	14.531	3.882	49.293	16.902	2.916	24.133	25.289	0.954
96.933	17.689	5.480	88.500	20.500	4.317	71.800	26.067	2.754
138.733	20.422	6.793	192.490	19.170	10.041	121.820	26.060	4.675
173.750	25.417	6.836	240.060	19.980	12.015	171.850	26.050	6.597
223.860	25.380	8.820	288.770	20.410	14.148	222.300	25.900	8.583
273.950	25.350	10.807	338.860	20.380	16.627	271.670	26.110	10.405
323.770	25.410	12.742	439.550	20.150	21.814	421.730	26.090	16.164
423.830	25.390	16.693	540.150	19.950	27.075	521.730	26.090	19.997
524.130	25.290	20.725	639.400	20.200	31.653	621.700	26.100	23.820
623.770	25.410	24.548	738.650	20.450	36.120	721.670	26.110	27.640
723.800	25.400	28.496	838.950	20.350	41.226	821.670	26.110	31.470
823.950	25.350	32.503	938.800	20.400	46.020	921.670	26.110	35.300
923.770	25.410	36.355	-	-	-	-	-	-

Annexe VII : Application du modèle de *Freundlich*

Fer seul		Manganèse seul		Fer en mélange	
$Ln C_e$	$Ln q_e$	$Ln C_e$	$Ln q_e$	$Ln C_e$	$Ln q_e$
-1.967	1.190	1.046	-0.332	-0.950	2.290
-0.376	0.363	0.884	0.927	0.020	1.845
-0.274	2.089	0.958	1.757	0.020	2.564
-0.215	1.856	1.046	-0.332	0.317	2.064
0.052	1.537	1.369	1.949	0.449	0.135
1.769	2.085	1.533	2.135	0.588	1.006
2.243	2.322	2.448	2.249	0.656	1.472
2.570	2.510	2.816	2.407	1.018	2.756
2.681	2.717	3.189	2.477	2.012	3.037
3.248	2.691	3.275	2.676	2.063	2.855
3.725	2.553	3.585	2.890	2.980	3.001
3.778	2.735	3.590	2.680	3.115	3.113
4.033	2.676	3.898	2.827	3.184	3.230
4.574	2.873	4.483	3.020	4.274	3.261
4.932	3.017	5.260	2.953	4.803	3.260
5.158	3.235	5.481	2.995	5.147	3.260
5.411	3.234	5.666	3.016	5.404	3.254
5.613	3.233	5.826	3.015	5.605	3.262
5.780	3.235	6.086	3.003	6.044	3.262
6.049	3.234	6.292	2.993	6.257	3.262
6.262	3.230	6.461	3.006	6.432	3.262
6.436	3.235	6.605	3.018	6.582	3.262
6.584	3.235	6.732	3.013	6.711	3.262
6.714	3.233	6.845	3.016	6.826	3.262
6.828	3.235	-	-	-	-

Annexe VIII : Influence de la concentration initiale des ions métalliques

$C_0 \left(\frac{mg}{l}\right)$	Fer seul ($\tau\%$)	Manganèse seul ($\tau\%$)	Fer en mélange ($\tau\%$)	Manganèse en mélange ($\tau\%$)
5	86.267	43.067	68.667	0
10	98.600	75.800	82.000	0
15	92.978	84.978	87.156	0
20	95.967	86.967	94.900	0
25	96.960	84.267	94.507	0
30	80.444	84.556	98.711	0
40	76.450	71.083	97.450	0
50	73.867	66.587	94.467	0
60	75.667	59.556	86.889	0
70	63.229	62.238	89.314	6.781
80	48.183	54.692	75.383	5.250
90	51.393	59.948	74.970	3.333
100	43.593	50.707	75.867	0
150	35.378	41.000	52.133	2.711
200	30.633		39.090	4.200
250	30.500	23.004	31.260	3.480
300	25.380	19.980	25.900	2.900
350	21.729	17.494	22.380	2.400
400	19.058	15.285	-	-
500	15.234	12.090	15.654	1.680
600	12.645	9.975	13.045	1.450
700	10.890	8.657	11.186	1.200
800	9.525	7.669	9.791	1.050
900	8.450	6.783	8.703	0.933
1000	7.623	6.120	7.833	0.840

Bibliographie

- [1]. <http://citepa.org>
- [2]. **Prof. Barbara Obrebska-Starkel – Jagiellonian** : Publication scientifique : University Cracow / Poland - 2003-06-20
- [3]. **Dr. Marek Nowosad** : Publication scientifique: Maria Curie-Sklodowska University - Lublin / Poland 16-06-2000
- [5]. Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement (CCMRE).
Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Préparé par le groupe de travail sur les recommandations pour la qualité de l'eau, mars (1987).
- [6]. Publication scientifique : Énergie, Mines et Ressources Canada. Manganese. Canadian minerals yearbook 1985
- [7]. Encyclopédie Wikipédia, INSEE, ADEME
- [8]. Water treatment solutions LENNTECH
- [9]. Site web: www.sc-hc.gc.ca « Santé CANADA »
- [10]. Site web : www.scribd.com « Traitement Des Eaux Usées »
- [11]. Publication scientifique : Afrique Contemporaine, 2003, L'eau l'enjeu vital pour l'Afrique, n°205, printemps.
- [12]. <http://wikipedia.org>
- [13]. <http://h2o.net>
- [14]. Site web : www.crdp.ac-grenoble.fr/edition/.../eau/.../LA_QUALITE.pdf
- [15]. Site web : www.scribd.com
- [16]. <http://cieau.com>
- [17]. **W. J. Masschelein**, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, traduit de l'anglais par Chevolet. H, Edition Cebedoc SPRL Liege, 1996.
- [18]. **J. Ferguson and B. Bubela**, Chem. Geol. 13, 163-186 (1974).
- [19]. **B. Greene, R. McPherson and D.W. Darnall**, "Algal sorbents for selective metal ion recovery," Metals speciation, separation and recovery, J.W. Patterson and R. Pasino (Editors), Lewis, Chelsea, MI, 1987, pp. 315-338.
- [20]. **G.J. Ramelow, D. Fralick and Y. Zhao**, Microbios 72, 81-93 (1992).
- [21]. **B. Greene, M. Hosea, R. McPherson, M. Henzl, M.D. Alexander and D.W. Darnall**, Environ. Sci. Technol. 20, 6, 627-632 (1986).
- [22]. **B. Greene, M.T. Henzl, J.M. Hosea and D.W. Darnall**, Biotechnol. Bioeng. 28, 764 (1986).
- [23]. **J.M. Tobin, D.G. Cooper and R.J. Neufeld**, Appl. Envir. Microbiol. 47, 821-824 (1984).

- [24]. **I. Aldor, E. Fourest and B. Volesky**, *Can. J. Chem. Eng.* 73, 516-522 (1995).
- [25]. **N. Kuyucak and B. Volesky**, *Biotechnol. Bioeng.* 33, 7, 815-822 (1989).
- [26]. **C.F.J. Baes and R.E. Mesmer**, *The hydrolysis of cations*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1976, pp. 397-419.
- [27]. **W. Stumm and J.J. Morgan**, *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1970, pp. 238-299.
- [28]. **M. Tsezos**, "Engineering aspects of metal binding by biomass," *Microbial mineral recovery*, H.L. Ehrlich and C.L. Brierley, McGraw-Hill, New York, 1990, pp.325-340.
- [29]. **H. May**, "Biosorption by industrial microbial biomass," McGill University, Montreal, Canada, 1984.
- [30]. J.M. Smith, *Chemical engineering kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1981, pp. 310-322.
- [31]. **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, p. 262–268 (2006)
- [32]. **B.Volesky**, «Detoxification of metal bearing effluents: biosorption for the next century» *Hydrometallurgy*59,(2001).
- [33]. **N.Kuyucak,B.Volesky**, « Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions» *Biotechnol Lett*,(1988).
- [34]. **C.Ercole,Feglio,L.Toro,G.Ficara,A.Lepidi**, « Immobilization of microbial cells for metal adsorption and desorption », *Mineral Bioprocessing II*. Snowboard, Utah, (1994).
- [35]. **M.O.BENABDERRAHMANE**, « biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus) » projet de fin d'étude, ENP 2006.
- [36]. **D.Gaujous**, « La pollution des milieux aquatiques »,Ed Lavoisier, France, (1995).
- [37]. www.Lyon-sud.univ-lyon.fr/bacterio/cours/*Basel.1.html
- [38]. **G. Mc Kay**, the adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model, *Chemical Engineering Science*, (1984), vol. 39, p.129-138
- [39]. **S. E. Chitour**, « Physico chimie des surfaces » Ed. OPU, 1992.
- [40]. **T. Deschamps**, M. Benzaazoua, B. Bussiere, T. Belem, M. Mbonimpa. «Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels ». *La revue en sciences de l'environnement*, Vol.7, No2, Septembre, Canada, (2006).
- [41]. **H. Hawari, C.N. Mulliga**. «Biosorption of lead (II), Cadmium (II), copper (II) and Nickel (II) by anaerobic granular biomass», *Bioresource Technol*, 97. p 692–700 (2005)
- [42]. **Mohammed Abdelbassat SLASLI**, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale » UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL, le 3 décembre 2002,

- [43]. **N.MOUSSAOUI, A.BENMOUNAH** «contribution à l'étude de la biosorption de produits organique phénolet 4-nitrophénolet», PFE, USTHB
- [44]. www.ecoroute.uqcn.qc.ca/envir/sante/4_pv7.htm
- [45]. **F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; J. Chem. Soc. Faraday Trans ;** 90 , 3689, (1994).
- [46]. **F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno-**
- [47]. **D. M Ruthven**, « principales of adsorption and adsorption processes », Ed.Wiley, NewYork, (1984).
- [48]. **Osnick JOSEPH**, «Étude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles Haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués »
- [49]. **N.BOUDRIES**« biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycelienne », thèse Magister,ENP,1997
- [50]. **G. Limousin, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa** "Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement", Applied Geochemistry, vol. 22, pp.294-275, 2007.
- [51]. **P SCHWEITZER** « Hand book of separation technique for chemical engineering ».New York. Ed Mc. Graw-hill, 1979.
- [52]. **C.Chitour**, « Chimie des surface, introduction à la catalyse », Ed.OPU, Alger (1981).
- [53]. **LAGERGREN. S, SVENSKA.B.K** Ventempskapaka Handl, Vol. 24, 1898.
- [54]. **HO, Y. S., MAC KAY, G** « Pseudo- second order model for sorption process».Process Biochemistry, 34, 451, 1983.
- [55]. **AKSU, Z** «Equilibrium and kinetics modelling of cadmium (II) biosorption by *C.vulgaris* in batch system: effect of temperature. Separation and Purification». Technology, 21, 285-294, 2001.
- [56]. **W.J.WEBER, J.C.MORRIS**. Advances in water pollution research ind, Proc.Int.Conc.Onwater pollution Sym p,2,231-266-162, 1992.
- [57]. **K.URANO, H. TACHIKAWA** « Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant », Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1887-1899, 1991.
- [58]. **F.MEINK**«Les eaux résiduaires industrielles», Ed.masson, Paris 1997
- [59]. **J.Fripiat**, « Chimie physique des phénomènes de surface, Application aux oxydes et aux silicates », Ed. Masson, Paris, (1971).
- [60]. **F.E EDELINE** « L'épuration physico- chimiques des eaux » Ed. Lavoisier, Paris (1992).
- [61]. **Emilian KOLLER** : «Aide mémoire Génie chimique » Edition DUNOD, Paris, 2001.