

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie

Chimique

Thème :

BIOSORPTION DU NICKEL PAR LA BIOMASSE

Pleurotusmutilus

Proposé par :

Mr: A.SELATNIA

Réalisé par :

Mr: BOUAZIZ Abdelhak

PROMOTION : Juin 2009

Composition du Jury :

Mr E. H. BENYOUSSEF

Mme F. SOUABI

Mme S. HADDOUM

Mr A. SELATNIA

Président

Examinatrice

Examinatrice

Promoteur

Résumé

Le but de cette étude est de trouver les conditions optimales de décontamination d'une eau chargée en ion métallique (Ni^{2+}) par la biomasse morte *Pleurotusmutilus*.

Plusieurs paramètres opératoires ont été variés pour déterminer les conditions optimales de biosorption comme le pH, concentration initiale en ion Ni^{2+} , concentration en biomasse...

Deux modèles d'adsorption ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour déterminer l'isotherme d'adsorption.

Mots clés : Biosorption, nickel, *Pleurotusmutilus*, eaux métallifères.

Abstract

The goal of this study is to find the optimal conditions of decontamination of water charged in metal ion (Ni^{2+}) by the dead biomass *Pleurotus mutilus*.

Several operational parameters were varied to determine the optimum conditions for biosorption like the pH, initial concentration in ion Ni^{2+} , concentration in biomass...

Two models of adsorption were applied to the experimental results to determine the isotherm of adsorption.

Key words: Biosorption, nickel, *Pleurotus mutilus*, metalliferous water.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إيجاد الشروط المثلى لإزالة الشوارد المعدنية (Ni^{2+}) بالمادة الحيوية *Pleurotus mutilus* من المياه الملوثة.

تم تغيير عدة خصائص لإيجاد الشروط المثلى للإدمصاص الحيوي مثل pH، التركيز الابتدائي لشوارد (Ni^{2+})، تركيز المادة الحية...

نموذجان للإدمصاص قد تم تطبيقهما للنتائج التجريبية لإيجاد إيزوحراري الإدمصاص.

كلمات مفتاحية : إدمصاص حيوي، نيكيل، *Pleurotus mutilus*، مياه معدنية.

A mes grands-mères. A ma mère,

A la mémoire de Aïssa,

A ma famille, mes profs, mes amis.

Remerciements

Je remercie DIEU Tout Puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la force pour finir ce travail.

Je tiens à adresser mes remerciements à :

Mon promoteur, Monsieur SELATNIA, Professeur au Département Génie Chimique à l'Ecole National Polytechnique, de m'avoir encadré et appris le sens de la responsabilité et surtout pour les connaissances qu'il m'a inculqués durant la période de ma formation.

Monsieur BENYOUSSEF, 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 m'ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer ce travail.

Tous les enseignants du département de Génie Chimique.

Tous ceux, de près ou de loin, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Introduction générale	1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les métaux lourds

I.1 Introduction	2
I.2 Définition des métaux lourds	2
I.3 Les propriétés physico-chimiques du nickel	3
I.4 Domaine d'utilisation du nickel	3
I.5 Les sources de pollution des eaux par les métaux lourds.....	4
I.5.a Les sources naturelles.....	4
I.5.b Les anthropiques	4
I.6 Les sources de pollution de l'eau par le nickel	4
I.7 Les effets biologiques du nickel.....	5
I.8 Norme de rejets dans les eaux résiduaires.....	6
I.9 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	7
I.10 Forme des métaux lourds dans les eaux	8
I.11 Conclusion.....	9

Chapitre II : Les différentes techniques de traitement des effluents industriels

II.1 Introduction.....	10
II.2 Techniques biologiques de traitement des effluents	10
II.3 Les méthodes classiques	10
II.3.1 L'échange d'ions.....	10
II.3.2 La précipitation chimique	12
II.3.3 La neutralisation.....	12
II.3.4 La flottation.....	12
II.3.5 La floculation-coagulation	13
II.3.6 L'osmose inverse.....	13
II.4 Les méthodes électrochimique.....	13
II.4.1 L'électrolyse	13
II.4.2 L'électrodialyse.....	14
II.4.3 L'électrolyse-électrodialyse	14
II.5 L'adsorption.....	14
II.6 La biosorption	14
II.7 Conclusion	15

Chapitre III : La biosorption des métaux lourds

III.1 Introduction	16
III.2 Définition de la biosorption.....	16
III.3 Domaines d'application de la biosorption	16
III.4 Les avantages de la biosorption.....	16
III.5 Les biosorbants	17
III.5.1 Sources et provenances des biosorbants	17
III.5.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants	17
III.6 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption.....	18
III.6.1 Les cellules vivantes.....	18
III.6.2 Les cellules mortes	18
III.7 Biosorption des métaux lourds	18
III.8 Mécanisme de la biosorption des métaux lourds.....	19
III.9 Classification des biomasses	19
III.9.1 Les bactéries	19
III.9.2 Les algues	20
III.9.3 Les champignons	20
III.10 Description de la biomasse <i>Pleurotusmutilus</i>	20
III.10.1 Morphologie de <i>Pleurotusmutilus</i>	21
III.10.2 Taxonomie	21
III.10.3 Composition de la paroi cellulaire.....	21
III.10.4 Structure de <i>la chitine</i> et <i>la chitosane</i>	22
III.10.5 Structure du glucane	23
III.10.6 Structure du Glycoprotéines	23

Chapitre IV : Généralités sur l'adsorption

IV.1 Introduction	25
IV.2 Définitions de l'adsorption.....	25
IV.2.1 Physisorption	25
IV.2.2 Chimisorption.....	25
IV.3 Les facteurs influençant l'adsorption	26
IV.4 La désorption.....	27
IV.5 Domaine d'application de l'adsorption	27
IV.6 Cinétique d'adsorption	27
IV.6.1 Modèle de transfert de matière externe	27
IV.6.2 Le modèle de diffusion intraparticulaire	28
IV.7 L'isotherme d'adsorption	29
IV.7.1 Modèle de Langmuir	31
IV.7.2 Modèle de Freundlich.....	32
IV.7.3 Modèle de Radke et Prausnitz	32

Partie expérimentale

Chapitre V : Caractérisation du biosorbant

V.1 Introduction	33
V.2 Titrage potentiométrique	33
V.3 Charge globale de la biomasse	34
V.4 Détermination des caractéristiques structurales.....	35

V.4.1 Analyse par spectres Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse.....	35
V.4.2 Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X	37

Chapitre VI : Etude de biosorption du Ni²⁺ sur la biomasse *Pleurotusmutilus*

VI.1 Introduction	38
VI.2 Etude de la cinétique d'adsorption	38
VI.3 Etude du transfert de matière.....	39
VI.3.1 Estimation du coefficient de transfert de matière externe β	39
VI.3.2 Estimation du coefficient de transfert de matière intraparticulaire	39
VI.4 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption.....	40
VI.4.1 Effet du pH	40
VI.4.2 Effet de la concentration en biomasse	41
VI.4.3 Effet de la vitesse d'agitation	42
VI.4.4 Effet de la granulométrie du biosorbant	44
VI.4.5 Effet de la concentration initiale du métal.....	45
VI.5 Etude de l'isotherme d'adsorption	46
Conclusion générale.....	49
Bibliographie.....	III
Annexe	VII
Pour plus de lecture.....	XI

Liste des figures

Figure III.1 Aspect morphologique du *Pleurotusmutilus*

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 Les différents types d'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 (*Pleurotusmutilus*)

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

Figure VI.1 Capacité de biosorption du Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotusmutilus*

Figure VI.2 Influence du pH de la solution sur la biosorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotusmutilus*

Figure VI.3 Effet de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination du Ni^{2+}

Figure VI.4 Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption des ions Ni^{2+}

Figure VI.5 Influence de la granulométrie sur la capacité de biosorption des ions Ni^{2+}

Figure VI.6 Influence de la concentration initiale du Ni^{+} sur la capacité de biosorption

Figure VI.7 Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse

Liste des tableaux

Tableau I.1 Les propriétés physico-chimiques du nickel

Tableau I.2 Normes de rejet pour l'Algérie

Tableau I.3 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

Tableau I.4 Formes de quelques métaux lourds dans les eaux

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

Tableau V.1 Caractéristiques physiques du biosorbant

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

Tableau VI.1 Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir

Tableau VI.2 Valeurs des paramètres du modèle de Freundlich

Introduction générale

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

Il est donc nécessaire de traiter les rejets d'eaux usées susceptible de contenir des métaux lourds afin d'obtenir une eau épurée qui répond aux normes de rejet édictées par les législations et pouvant par la suite être évacuées dans la nature ou bien recyclées.

La nécessité de réduire ces rejets fait appel à des techniques de traitements telles que la précipitation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'adsorption, qui ont pour inconvénient majeur d'être des méthodes relativement coûteuses.

Devant le besoin d'un matériau plus performant, économique et ne produisant pas de sous-produit, l'utilisation de la biomasse pour l'élimination des métaux lourds dissous dans l'eau consiste une alternative aux procédés classiques. Plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires pour remplacer les charbons actifs, les zéolithes et d'autres adsorbants par des biomasses.

Dans la première partie théorique, nous présenterons une description de la biomasse *Pleurotusmutilus* et des rappels théoriques sur l'adsorption.

La seconde partie du travail concerne l'étude expérimentale et se porte sur :

- La caractérisation structurale du biosorbant utilisé
- L'étude de la cinétique d'adsorption en système batch
- L'influence des différents paramètres opératoires sur l'absorption des métaux lourds.
- L'étude des isothermes d'adsorption, en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur la pollution par les métaux lourds

I.1 Introduction

Vu le danger qu'engendre le rejet anarchique des résidus toxiques, comme les métaux lourds dans l'environnement et qui conduit à l'apparition des risques majeurs vis-à-vis de l'homme, de la faune et flore. Les traitements physico-chimiques ont été utilisés pour la décontamination de la biosphère de ces produits toxiques.

La décontamination de l'eau des résidus toxiques et surtout des métaux lourds a été le but de nombreux œuvres des chercheurs dès le XIX^{ème} siècle à ce jour.

I.2 Définition des métaux lourds

Ce sont les métaux qui possèdent une masse spécifique généralement supérieure à 5.0 g/cm³. Leurs numéro atomique est élevé, supérieure à celui du sodium Z=11 [1].

Les métaux lourds peuvent être classés selon trois grands groupes [2] :

- Métaux toxiques, comme (Hg, Pb, Cd, Zn, Cu, As, Co, Sn, Fe...)
- Métaux précieux, (Pd, Pt, Au, Ag, Ru...)
- Radio Nuclides, (U, Th, Ra, Am...)

Certain métaux peuvent être essentiels à la vie à très faibles doses (oligo-élément: le sodium le magnésium et le calcium ...), car ils sont impliqués dans le métabolisme cellulaire, mais ils sont tous potentiellement toxiques à forte concentration. Les métaux non essentiels à la vie sont : le nickel, le cadmium, le mercure et le plomb [2].

Le nickel est un élément naturel présent dans certains minerais dont les plus connus sont les sulfure (pantalandite NiFeS₂, chalcopirite CuFeS₂, pyrolite Fe₇S₈, les oxydes, les silicates et les arsenicaux).

Il se présente comme un mélange de cinq isotopes stables avec les masses atomiques relatives de 58, 60, 61, 62, 64.

I.3 Les propriétés physico-chimiques du nickel

Tableau I.1 Les propriétés physico-chimiques du nickel [3]

Symbole chimique	Ni
Aspect	Métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile
Masse atomique	58,71 g/mole
Numéro atomique	28
Température de fusion	1453 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Masse volumique (20°C)	7,52 g/cm ³
Densité	8,9
Solubilité	Soluble dans l'acide nitrique dilué et ne réagit pas avec les bases
Minerais d'origine	Météorites
Rayon atomique	1,51 Angstrom

I.4 Domaine d'utilisation du nickel

Le nickel trouve une large gamme d'utilisation dans le domaine industriel [4].

- Une grande partie de la consommation du nickel sert à la production des alliages avec le cuivre, le fer, le magnésium, le zinc et le chrome.

Les alliages de nickel ont une grande résistance à la corrosion. Ils sont utilisés dans les circuits d'eau de mer entre autre dans les unités de dessalement d'eau de mer.

- Il est utilisé dans la fabrication de pièce de monnaie.
- On utilise le nickel dans d'autres domaines tel que :
 - Revêtement électrolytique ou chimique.
 - La préparation des catalyseurs utilisés pour l'oxydation et la réduction des produits organiques.
 - La production des mailles de céramique et de verre.
 - La production des batteries nickel-cadmium.

I.5 Les sources de pollution des eaux par les métaux lourds

I.5.a Les sources naturelles

Les métaux lourds se retrouvent dans tout compartiment de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et dans les sédiments océaniques.

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

- Lors de l'exploitation des mines.
- Lors de l'érosion qui transporte les métaux vers le sol, les eaux de surface et les sédiments.
- Lors des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuellement dans le monde près de 800 à 1400 tonnes de nickel.

Une fois en circulation, les métaux lourds se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan [5].

I.5.b Les anthropiques

Avec le développement rapide de l'industrie (mines, traitement de surface, industrie des fertilisants et des pesticides et les industries métallurgiques), la photographie, les industries électroniques, les industries aérospatiales et les installations de l'énergie atomique, les eaux chargées en métaux lourds sont directement ou indirectement déchargées dans l'environnement, ce qui produit un risque réel à la flore et la faune dans le milieu récepteur.

Avec l'avènement de l'ère industriel et le développement de certains secteurs industriels, la pollution, particulièrement par les métaux lourds est devenue l'un des problèmes fondamentaux de notre civilisation contemporaine [5].

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

Les principales sources de rejet de nickel dans l'eau résiduaire industrielles sont représentées par l'industrie métallurgique, notamment les opérations de revêtement faisant intervenir le nickel [6].

On trouve également le nickel en moindre importance dans les eaux résiduaires des raffineries d'argent, de fabrication d'acier, de fonderies, et dans l'industrie de fabrication de peinture [7].

I.7 Les effets biologiques du nickel

L'effet biologique du nickel pour l'homme

L'intégration quotidienne du nickel à partir de l'alimentation et la boisson est estimée être de 300 à 600 µg/jour pour un adulte.

Certains aliments peuvent contribuer de manière importante à l'apport du nickel à l'organisme : thé, bière, café, qui peuvent contenir jusqu'à 100 µg/ 100g, d'autre part les plats et les ustensiles de cuisines en alliage contenant du nickel peuvent augmenter l'apport du nickel à l'organisme.

La toxicité du nickel se manifeste plutôt lorsqu'il est administré par injection ou lorsqu'il est pris à grande quantité.

Le seul produit du nickel considéré comme toxique est le carbonyle du nickel.

De nombreux cas d'empoisonnement par inhalation de ce produit ayant été reportés chez les ouvriers de l'industrie du nickel.

- L'inhalation accidentelle de carbonyle du nickel cause généralement des effets toxiques aigus en deux étapes :
 - 1- Symptômes immédiats (maux de tête, vertiges, nausées, vomissement, insomnie) qui persistent quelques heures.
 - 2- Symptômes à retardements (serrement thoracique, toux non productive, perturbation visuelle, faiblesse, lassitude).
- L'inhalation accidentelle de particules métalliques du nickel peut causer une pneumonie. Par exemple un soudeur est mort d'un syndrome de détresse respiratoire aigu après avoir inhaler des fumées de fines particules produites par le procédé de soudure métallique à arc.
- Une des causes les plus fréquentes de la dermatite de contact dans le monde entier est l'allergie aux alliages et aux composés de nickel [8].
- La sensibilisation cutanée se produit fréquemment suite à des expositions aux pièces de monnaie contenant du nickel.

- Le nickel s'accumule dans la muqueuse nasale chez les ouvriers exposés. Sa concentration est proportionnelles à la durée de l'exposition, puisque sa demi-vie biologique est de trois ans et demi, sa concentration demeure élevée même après cessation de l'exposition ce qui peut provoquer un cancer de l'appareil respiratoire [9].

Effet biologique vis-à-vis des organismes marins

La toxicité du nickel pour les organismes marins est considéré comme faible. Cette toxicité devient significative pour des concentrations qui varient entre 0,03 et 0,107 mg/l chez les mollusques d'eau de mer. Pour la variation des concentrations de 0,73 mg/l cause une réduction significative de la production des œufs [10].

I.8 Norme de rejets dans les eaux résiduaires

Le tableau ci-dessous représente la réglementation algérienne concernant les normes de rejets dans les effluents industriels [11]:

Tableau I.2 Normes de rejet pour l'Algérie

Paramètre	Unités	valeurs maximales
Température	°C	30
pH		5,5 à 8,5
MES	mg/l	30
Phosphates	""	02
Cyanures	""	0,1
Aluminium	""	5
Cadmium	""	0,2
Chrome Cr (III)	""	3,0
Chrome Cr (VI)	""	0,1
Fer	""	5
Manganèse	""	1
Mercure	""	0,01
Nickel	""	5
Plomb	""	1

Paramètre	Unités	valeurs maximales
Cuivre	mg/l	3
Zinc	""	5
Huiles et graisses	""	20
Hydrocarbures	""	20
Phénols	""	0,5
Solvants organiques	""	20
Chlore actif	""	1,0
PCB	""	0,001
Détergents	""	2
Tensioactifs anioniques	""	10

I.9 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau (I.3), qui présente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Tableau I.3 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable [12]

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.10 Forme des métaux lourds dans les eaux

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

- Colloïdal
- Soluble
- En suspension

Le tableau (I.4) indique les différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux lourds dans les eaux [13].

Tableau I.4 Formes de quelques métaux lourds dans les eaux [13]

Métaux lourds	Symbole chimique	Formes des métaux dans les eaux	
Cadmium	Cd	-Cd en suspension	
		-Cd dissous	-Sous forme ionique
			-Sous forme complexe
Chrome	Cr	-Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)	
		-Cr dissous	$-\text{Cr}^{+6}$
			$-\text{Cr}^{+3}$
Plomb	Pb	-Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
		-Pb dissous (Pb^{+2})	
Cuivre	Cu	-Cu en suspension	
		-Cu dissous	-Sous forme ionique Cu^{+2} essentiellement mais possibilité de Cu^{+1}
			-Sous forme complexe
Etain	Sn	-Sn en suspension (oxyde, ...)	
		-Organostannique	
		-Sn dissous Sn^{+2} , Sn^{+4}	
Nickel	Ni	-Ni en suspension [$\text{Ni}(\text{OH})_2$, cyanure de Ni, carbonate]	
		-Ni dissous	-Ni ionique Ni^{+2}
			-Ni complexe (cyanuré, EDTA,...)

I.11 Conclusion

Les métaux lourds sont des composés toxiques qui peuvent être accumulés toute au long de la chaîne alimentaire. Notant que dans les effluents industriels basiques, les métaux lourds se retrouvent sous forme combinée (complexe, hydroxydes).

Chapitre II

Les différentes techniques de traitement des effluents industriels

II.1 Introduction

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

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

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

II.2 Techniques biologiques de traitement des effluents

Les procédés d'épuration à boues activées consistent à l'utilisation d'un réacteur aérobie où des microorganismes dispersés dans un liquide aéré, sous forme de petits amas appelés « bioflocs ». Cette biomasse est composée de protozoaires, bactéries, algues, champignons et métazoaires.

Cette biomasse est utilisée pour la dégradation de la pollution organique biodégradable. Les procédés à boues activées sont à la fois économiques, et ne génèrent pas des composés toxiques [14].

Les éléments métalliques peuvent être aussi éliminés par le traitement biologique, les boues activées peuvent éliminer une concentration de l'ordre de 80% du nickel présent dans l'eau au bout de 10 heures de contact [15].

II.3 Les méthodes classiques

Parmi ces méthodes on peut citer :

II.3.1 L'échange d'ions

Un échangeur d'ion est un solide comportant des groupements ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeable avec

d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible [16].

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

En 1949, Mc Burney parvient à synthétiser des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrénique. Ces hauts polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs. Ils ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle *les résines échangeuses d'ions*, dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'avoir une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges. Un développement considérable des applications de ces résines échangeuses d'ion a de ce fait vu le jour [17].

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

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

- L'élimination des substances indésirables telles que les cyanures et les sels minéraux.
- Le traitement des eaux de rinçage, des eaux de galvanoplastie en vue de la récupération d'acide chromique et d'eau déminéralisée [18].
- Dans le cas des métaux présents à l'état de complexe ou hydroxyde, la récupération doit se faire dans le premier cas par échange d'anions et dans le second cas par échange de cations [19].
- L'utilisation d'une résine fortement acide est préconisée pour l'élimination du zinc.

Les échangeurs d'ions peuvent être régénérés et permettent de récupérer les métaux lourds. Cependant leur emploi est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique [20].

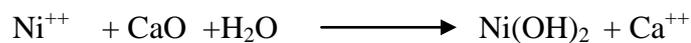
L'échange d'ion peut être appliqué comme traitement final ou comme procédé de récupération. C'est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace. Quant à l'élimination des éléments métalliques de l'eau par ce procédé, il est possible de récupérer les métaux retenus sur les résines, ce qui présente un avantage économique non négligeable [19].

II.3.2 La précipitation chimique

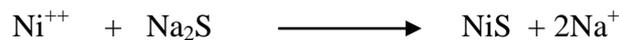
La précipitation chimique conduit, à la suite d'une réaction chimique à la formation de complexe insoluble qui peut par la suite être éliminé par une technique de séparation appropriée telle que la filtration.

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

La formation des hydroxydes métalliques nécessite un pH alcalin de l'ordre de 10 [19].



Le nickel peut être précipité sous forme de sulfure par addition de sulfure de sodium ou en présence de gaz sulfureux suivant la réaction :



II.3.3 La neutralisation

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

- Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7,5 et 8,5).
- De transformer les métaux lourds en composés insolubles sous forme d'hydroxyde ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration [21].

Si les métaux lourds se présentent à l'état d'ions complexes, il faut avant la neutralisation, détruire les complexes métalliques par oxydation (cyanure) ou par réduction (acide chromique) [22].

II.3.4 La flottation

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

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

Ces particules considérées hydrophobes se fixent sur les bulles d'air pouvant être transporté du bas en haut dans une couche d'écume. Parmi les matières flottables, nous

pouvant citer : les fibres de celluloses, les boues activées, les bactéries spores isolées, les protéines de poissons, les algues et le charbon actif et non actif [23].

II.3.5 La floculation-coagulation

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

II.3.6 L'osmose inverse

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

En appliquant sur le compartiment qui contient la solution la plus concentrée, une pression suffisamment forte, on inverse le phénomène : l'eau passe à travers la membrane semi-perméable du milieu concentré vers le milieu dilué, la membrane ne laissant pas passer les minéraux [21].

II.4 Les méthodes électrochimiques

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

II.4.1 L'électrolyse

C'est une méthode de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse se compose de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode et une cathode [24].

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



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

II.4.2 L'électrodialyse

C'est une opération qui se réalise dans un électrodialyseur qui fait appliquer un champ électrique pour forcer le transfert des ions.

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

- A l'anode : l'oxydation qui génère des ions H^+ compense l'arrivée des anions à travers la membrane.
- A la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions OH^- compense le départ des anions [24].

II.4.3 L'électrolyse-électrodialyse

On l'appelle aussi « électro-électrolyse », elle compte les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse entre deux électrodes [24].

II.5 L'adsorption

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

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

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs qui sont doués de propriétés adsorbantes efficaces. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisés dans les traitements industriels (purification et récupération de solvants, décoloration, récupération des métaux lourds tels que le nickel, le zinc, le chrome ...). Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés [25].

II.6 La biosorption

La biosorption signifie la rétention des polluants par une biomasse vivante ou non vivante avec un mécanisme passif (indépendant du métabolisme). Le terme biosorption est utilisé pour indiquer les variétés de mécanismes intervenant dans le procédé d'élimination des

polluants (adsorption physique et chimique, interaction électrostatique, échange ionique, complexation et micro précipitation) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires) [26].

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

II.7 Conclusion

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

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

Chapitre III

La biosorption des métaux lourds

III.1 Introduction

Les parois de nombreux micro-organismes; morts ou vivants, tels que les bactéries, les algues, constituent des capteurs efficaces pour des cations en solution aqueuse [27]. Les métaux lourds, sont extrêmement préoccupants pour l'environnement peuvent être piégés efficacement par ces micro-organismes.

Ces dernières années, plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin d'utiliser des adsorbants tels que les champignons, algues et bactéries pour traiter les eaux faiblement chargées en métaux lourds.

III.2 Définition de la biosorption

La biosorption est le terme général utilisé pour décrire la propriété que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons,..) à capter les ions métalliques (Pb, Cr, Cu, Ni,..), des composés organiques ou inorganiques et des radionucléides (uranium, thorium,..) à leur surface par complexation ou par échange d'ions [28].

III.3 Domaines d'application de la biosorption

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

L'utilisation de la biosorption semble intéressante dans les domaines d'applications suivants [28] :

- 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 Les avantages de la biosorption

- Une capacité d'adsorption des ions métallique même à faible concentration.
- Une capacité d'adsorption sélective d'un métal en laissant les autres métaux en solution.

- Une réutilisation de biosorbant plusieurs fois après la régénération.
- La disponibilité de biosorbant soit gratuitement ou en bon marché.
- La biomasse peut être obtenue par fermentation industrielle et en grande quantité [28].

III.5 Les biosorbants

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

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

III.5.1 Sources et provenances des biosorbants

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

Ces matériaux ont généralement [27] :

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

Les divers biosorbants sont [27] :

- obtenues gratuitement à partir des déchets industriels,
- disponibles dans la nature en quantités importantes,
- cultivées car elles ont une croissance rapide,
- conçues à partir d'autres microorganismes.

III.5.2 Avantages de l'utilisation des biosorbants

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont [27] :

- un coût très bas (généralement récupérés à partir des déchets),
- des taux d'élimination élevés,
- une sélectivité remarquable,
- une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,

- ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- ne produisant pas de déchets notables.

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

- une meilleure capacité d'adsorption,
- une insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- stockables à l'état sec,
- ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- possibilité des recyclages multiples sans dégradation.

III.6 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption

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

III.6.1 Les cellules vivantes

Dans les procédés qui utilisent des biomasses actives pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire, et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale. L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes, est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques, et cela limite leurs capacités. On peut réduire cette sensibilité de différentes façons, mais le mieux est d'utiliser des cellules mortes [29].

III.6.2 Les cellules mortes

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent fixer les ions métalliques à l'état sec, et peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés [30].

III.7 Biosorption des métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants dangereux, qui peuvent être accumulés par les organismes vivants. Parmi les méthodes utilisées pour l'élimination de ces métaux, la

biosorption semble la plus avantageuse. Dans ce contexte, nous citons quelques travaux de recherches :

D. Feng et C. Aldrich [31] ont étudié l'élimination des métaux lourds par adsorption sur l'algue *Ecklonia maxima* en système batch. Les équilibres d'adsorption du Cu, Pb et du Cd peuvent être représentés par les isothermes de Langmuir et la capacité d'adsorption de l'algue sèche pour les ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} était d'approximativement de 85-94, de 227-243 et de 83,5 mg/g, respectivement.

Runping Han et al [32] ont étudié la biosorption dynamique des ions Cu^{2+} et le Pb^{2+} d'une solution aqueuse par la paille (*chaff*). L'effet des paramètres importants tels que la valeur du pH, le débit, la concentration des ions a été étudié. Le modèle de Thomas a été appliqué à l'adsorption des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} pour différentes conditions opératoires afin de déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne et d'écrire les courbes de percée.

III.8 Mécanisme de la biosorption des métaux lourds

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

Les interactions sont reliées par les processus d'échange ionique, complexation et adsorption [33].

III.9 Classification des biomasses

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

III.9.1 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.

Selatiniaetal [34] ont étudié la biosorption du Pb^{2+} par une biomasse morte *Streptomycesrimosus* (bactéries mycélienne) brute et traitée par NaOH, sous les conditions suivantes : la température ambiante, les granulométries de la biomasse entre 50 et 160 μm , temps moyen de contact de 3 heures, concentration en biomasse de 3 g/l et une vitesse

d'agitation de 250 tr/min. Dans ces conditions optimales, la capacité d'adsorption du Pb^{+2} a été estimée à 135 mg de Pb^{2+} /g de biomasse.

III.9.2 Les algues

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

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

Tamer Akaret Sibel Tunali [35] ont étudié la biosorption des ions Cd^{+2} et Cu^{+2} solutés par la biomasse de l'algue *Botrytis Cinerea*. Cette biomasse a présenté une capacité élevée de biosorption de Cd^{+2} ($17,03 \pm 0,76$ mg/g) et ($9,23 \pm 0,64$ mg/g) pour Cu^{+2} . Les données d'équilibre d'adsorption obtenues dans es conditions optimales ont été évaluées par des modèles d'isotherme de Freundlich et de Langmuir.

III.9.3 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.

Y. Bal et L. Bouamrane [36] ont étudié l'élimination des ions Cu^{+2} d'une solution aqueuse par la biomasse fongique *Pleurotus mutilus* dans un système en batch. Les conditions opératoires optimales de biosorption obtenues sont : un pH initial de 6, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, une quantité de biomasse de 100mg et une concentration des ions comprise entre 15 et 1000 mg/l. Cette biomasse a présenté une capacité de biosorption de Cd^{+2} de 7,03 mg/g.

III.10 Description de la biomasse *Pleurotus mutilus*

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

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

III.10.1 Morphologie de *Pleurotusmutilus*

Nous pouvons décrire la morphologie de cette espèce comme suit[37] :

- Chapeau 0,5-3cm, plan-convexe parfois à aspect pétaloïde.
- Marge ondulée 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.10.2 Taxonomie

- Le règne : fungi
- Classe: basidiomycètes
- Ordre : tricholomatales
- Famille : pleurotus
- Espèce : pleurotusmutilus



Figure III.1 Aspect morphologique du *Pleurotusmutilus*

III.10.3 Composition de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de la biosorption. La paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou chitosane (voir la figure III.2) ainsi des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques, et celui ce qui confirme bien que la paroi cellulaire de notre biomasse contient en effet une forte proportion de chitine et chitosane [37].

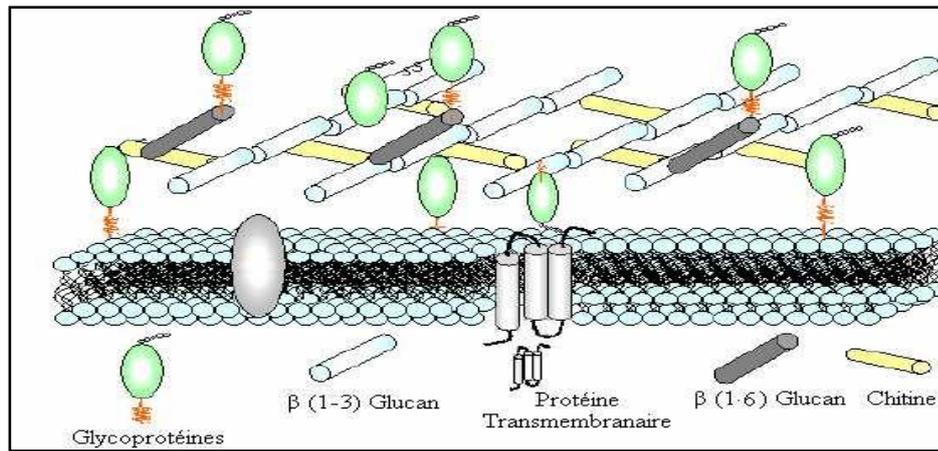


Figure III.2 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique

III.10.4 Structure de la chitine et la 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 III.3), il se trouve chez les animaux particulièrement les crustacées, chez les mollusques et les insectes.

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

Le *chitosane* est un polysaccharide composé de la distribution aléatoire de *D*-glucosamine liée en β -(1-4), les polysaccharides (parfois appelés *glycane*s) sont une forme de glucides appelés dans le langage courant des sucres, et la figure (III.3) montre la structure de la chitine et la chitosane [37].

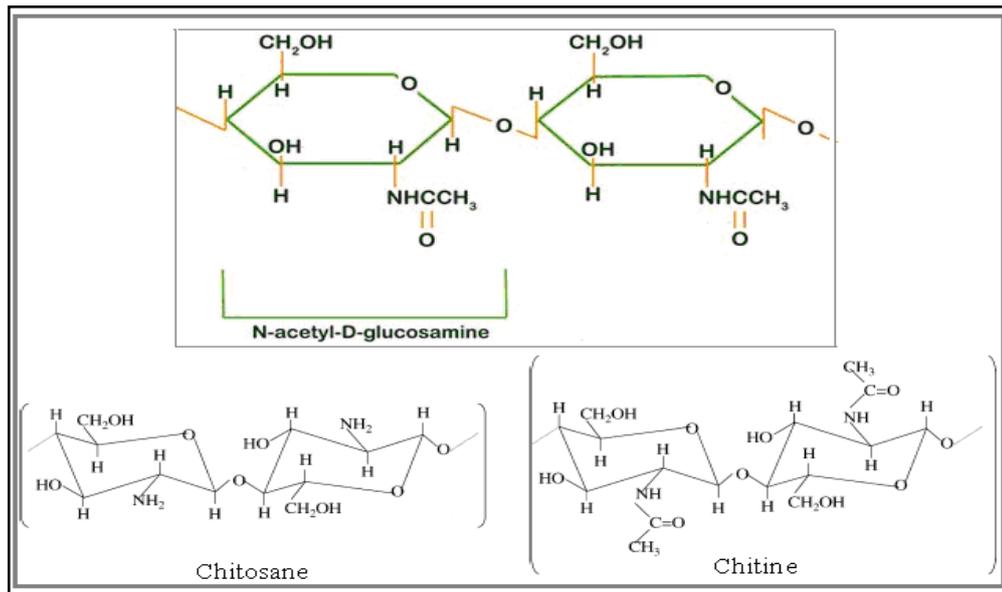


Figure III.3 Structure de la chitine et de lachitosane

III.10.5 Structure du glucane

La structure chimique du β - glucane change d'une mycètes à une autre. Sa structure contient des polysaccharides liés (1-3) au β - glucose, et un petit pourcentage liés en (1-6) au β - glucose [38].

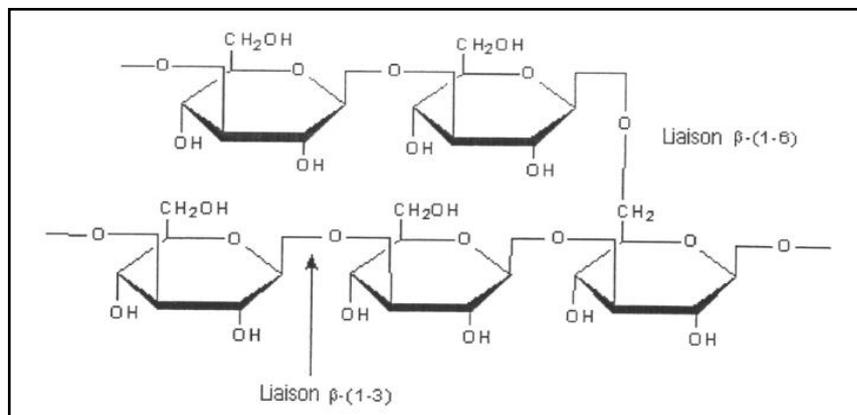


Figure III.4 Structure du β -glucane

III.10.6 Structure du Glycoprotéines

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

Les glucides famille de molécules dont la formule chimique brute est dans la plupart des cas $C_n(H_2O)_m$, ce qui explique qu'ils sont également nommés hydrates de carbone [37].

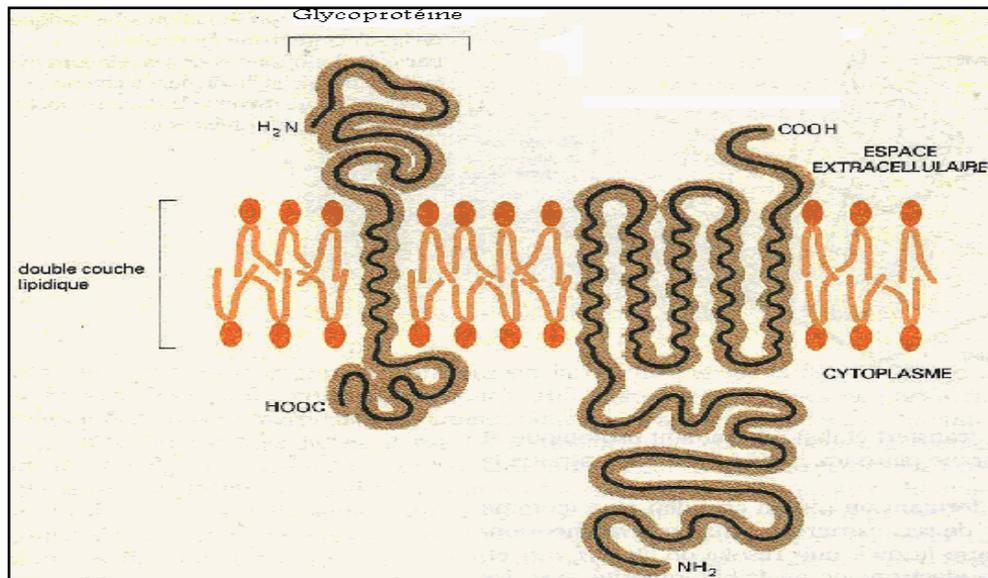


Figure III.5 Structure du Glycoprotéine

Chapitre IV

Généralités sur l'adsorption

IV.1 Introduction

L'adsorption représente une technique largement utilisée dans les procédés industriels. Parmi ces derniers nous citons la décoloration des huiles par le charbon actif, la désodorisation par la bentonite et le traitement des effluents contenant les métaux lourds par biosorption. L'adsorption est choisie pour son coût bas et son efficacité même à des faibles concentrations [39].

IV.2 Définitions de l'adsorption

L'adsorption signifie la rétention d'un soluté à l'interface entre un solide et un fluide. La concentration à cette interface est supérieure à celle qui est présentée dans la masse du fluide. L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique [40].

IV.2.1 Physisorption

Abréviation de physical adsorption en anglais, signifie que l'interaction entre l'adsorbât et le substrat est de nature Van Der Waals (interaction dipolaires). Ces interactions sont faibles mais interviennent à des longues distances, et l'énergie libérée lorsqu'une molécule est adsorbé est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation. Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol. C'est le cas de l'adsorption de H₂ sur une variété de matériaux [41]. La nature chimique d'une molécule adsorbée n'est pas modifiée.

IV.2.2 Chimisorption

Abréviation de chemical adsorption en anglais, dans ce cas les molécules ou les atomes adhèrent à la surface en formant une liaison chimique (généralement covalente) et tendent à se loger dans des sites pour lesquels le nombre de coordination avec le substrat est maximum, l'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle relative à la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol.

Tableau IV.1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[42]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

IV.3 Les facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'adsorption, parmi ces paramètres nous citons [43] :

➤ **La structure de l'adsorbât**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les pores de l'adsorbant.

➤ **Orientation des molécules adsorbées**

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

➤ **La nature de l'adsorbant :**

Généralement, un solide polaire adsorbe bien un autre corps polaire, il est de même pour les solides non polaires qui adsorbent préférentiellement les corps non polaires.

IV.4 La désorption

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse. On peut envisager les différents modes de désorption [44] :

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

IV.5 Domaine d'application de l'adsorption

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

- La décoloration des jus sucrés
- La purification des dives produits pétrolier
- La purification des graisses animales et végétales

IV.6 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permette une meilleure connaissance des phénomènes prédominants de l'adsorption.

IV.6.1 Modèle de transfert de matière externe

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite. Le modèle proposé par WEBER et MORRIS [45] a été choisi. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface (C_s) est négligeable à $t=0$ et par conséquent la diffusion intraparticulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est défini par la relation :

$$\frac{dq}{dt} = \beta \cdot A(C - C_s) \quad (\text{Eq.IV.1})$$

avec :

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

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

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

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

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})

Nous avons défini q comme étant égal à :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_b} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

En dérivant l'équation (IV-2) nous aboutissons à :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \cdot S(C - C_s) \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Avec :

S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1}). Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{6 \cdot C_b}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Où d_p : Le diamètre de la particule (m)

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

A $t \rightarrow 0$, $C_s \rightarrow 0$ et $C=C_0$, l'équation (IV-3) devient :

$$\frac{dC}{dt}_{t=0} = -\beta \cdot S \cdot C_0 \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Le terme $\beta \cdot S$ est déterminé à partir de la pente de la courbe (C/C_0) à $t \rightarrow 0$

IV.6.2 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle développé par Weber et Morris [45] peut être utilisé pour la détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire.

Ce modèle peut être représenté par la formule suivante :

$$q = K_w \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

Où :

q : La quantité en (mg) du métal adsorbée par (g) de biosorbant

t : Temps de contact en minute

K_w : Coefficient de diffusion global dans la particule solide ($\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1/2}$)

$$K_w = \left(\frac{12 \cdot q_e}{d_p} \right) \sqrt{\frac{D_w}{\pi}} \quad (\text{Eq.IV.7})$$

Où :

d_p : Diamètre de la particule (adsorbant) (mètre)

q_e : La quantité en (mg) du métal adsorbée par (g) de biosorbant à l'équilibre

D_w : Coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

La vitesse de diffusion intraparticulaire peut être calculée en traçant la capacité d'adsorption q (mg/g) en fonction du $t^{0.5}$.

Si la courbe précédente est linéaire et passe par l'origine. La diffusion intraparticulaire sera l'étape déterminante de la vitesse d'adsorption [45].

Le coefficient de diffusion est calculé en déterminant la pente de la courbe (q) en fonction du temps.

Une autre relation développée par URANO et TACHIKAWA [46] est proposée. La cinétique d'adsorption est modélisée par l'équation suivante :

$$-\log_{10} \left[1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 \cdot D_U \cdot t}{2,3 \cdot d_p^2} \quad (\text{Eq.IV.8})$$

Où :

D_U : est le coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

IV.7 L'isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont généralement déterminés par les capacités des adsorbants à fixer les différents constituants d'un mélange. Il est par conséquent essentiel de connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les équilibres d'adsorption sont regroupés en 5 grands types [47].

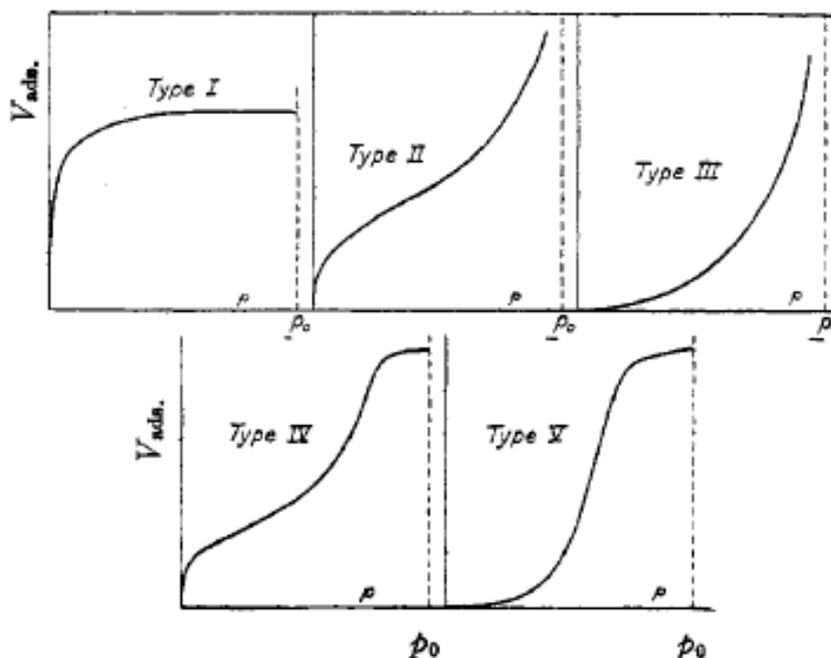


Figure IV.1 Les différents types d'isothermes d'adsorption

Les données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption.

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types :

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant une distribution large des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire (saturation).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Les isothermes de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible [47].

Isothermes en monocouches

L'adsorption en monocouche est généralement obtenue dans le cas où l'adsorption ne dépasse pas une seule couche d'adsorbat sur la surface d'adsorbant. C'est le cas de l'isotherme de type I.

IV.7.1 Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir [48].

$$n = \frac{n_s b C}{1 + b.C} \quad (\text{Eq.IV.9})$$

n : la quantité adsorbée à l'équilibre pour une concentration C .

C : la concentration d'adsorbat à l'équilibre.

n_s : la quantité d'adsorption maximale.

b : la constante de Langmuir.

On divisant sur la quantité d'adsorbant on obtient :

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (\text{Eq.IV.10})$$

Où q_{eq} et C_{eq} sont la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration en mg/l à l'équilibre, et q_{max} est la capacité d'adsorption maximale en mg/g.

Le paramètre b dépend de la température, il est proportionnel à la force d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par la relation (Eq IV-14) permet de déduire la capacité ultime q_{max} et la constante de distribution $K_D=1/b$:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (\text{Eq.IV.11})$$

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers d'une seule couche. Il est valable pour une surface d'adsorption énergiquement homogène.

IV.7.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle est l'un des plus utilisés il est valable dans le cas où la surface d'adsorbant est hétérogène avec une seule couche, l'équation de Freundlich est sous forme [49] :

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Eq.IV.12})$$

Où K_F : constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption.

n : constante qui exprime l'intensité d'adsorption.

On peut calculer les paramètres de Freundlich en traçant $\ln(q_{eq})$ en fonction de $\ln(C_{eq})$,

$$\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (\text{Eq.IV.13})$$

IV.7.3 Modèle de Radke et Prausnitz

L'expression de ce modèle est simple, il est écrit sous la forme [50]:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{aC_e} + \frac{1}{bC_e^\beta} \quad (\text{Eq.IV.14})$$

Où q : la capacité d'adsorption pour la concentration d'équilibre C_e .

C_e : la concentration d'adsorbé à l'équilibre.

a, b, β : des constantes liées au couple adsorbant/adsorbé.

Partie expérimentale

Chapitre V

Caractérisation de la biomasse *Pleurotus mutilus*

V.1 Introduction

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus de biosorption du nickel (Ni^{2+}) nécessite la caractérisation de la biomasse. L'objectif de cette caractérisation est la détermination des différents paramètres qui nous permettent de définir leurs propriétés intrinsèques qui ont une relation avec les phénomènes d'adsorption.

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

Tableau V.1 Caractéristiques physiques du biosorbant

Paramètres	Biomasse brute
Granulométrie (μm)	100-200
Humidité (% massique)	4,2
ρ_{app} (g/cm^3)	0,57
$\rho_{\text{réelle}}$ (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 volume de base ou d'acide (NaOH / HCl) de concentration (0,1 mole/l) sont ajoutés à ces solutions.

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

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

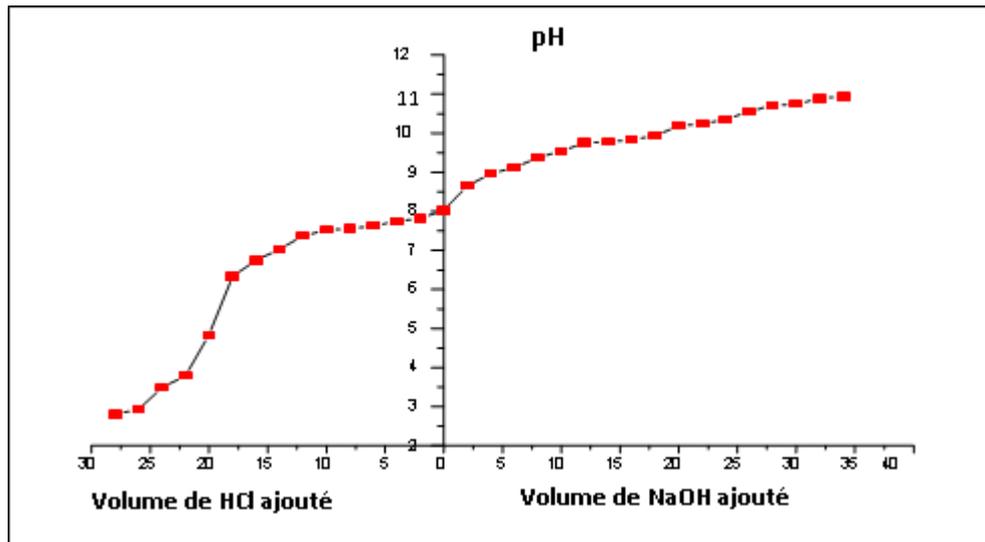


Figure V.1 Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et de NaOH ajoutés

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]:

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

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/mole)

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

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

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

c_b : Concentration de la base (mol/l)

$$C_b = \frac{0,1 \times V_{NaOH}}{V_{total}} \quad (\text{Eq.V.3})$$

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

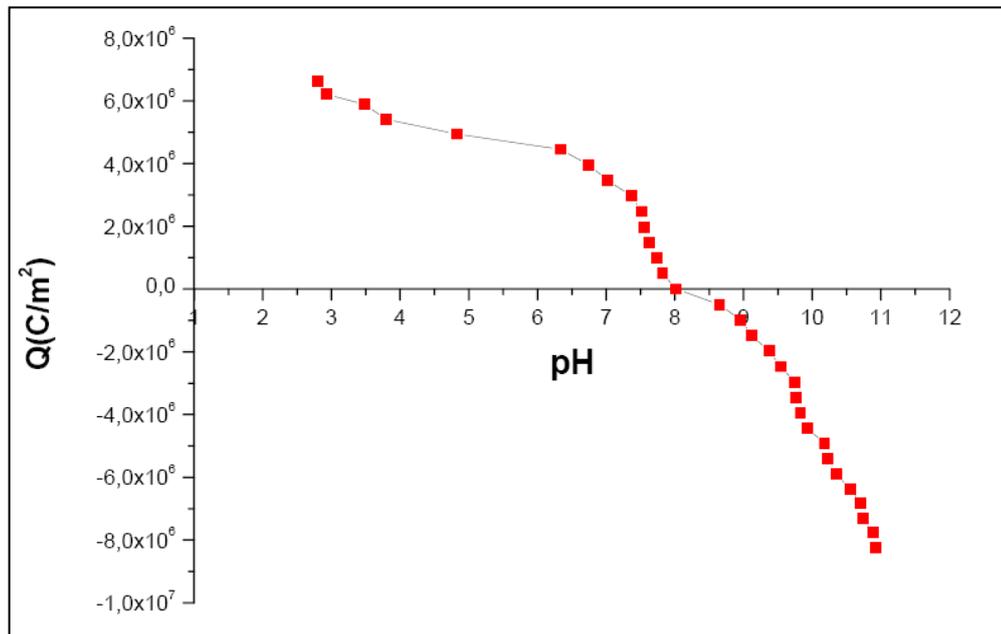


Figure V.2 Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH

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).

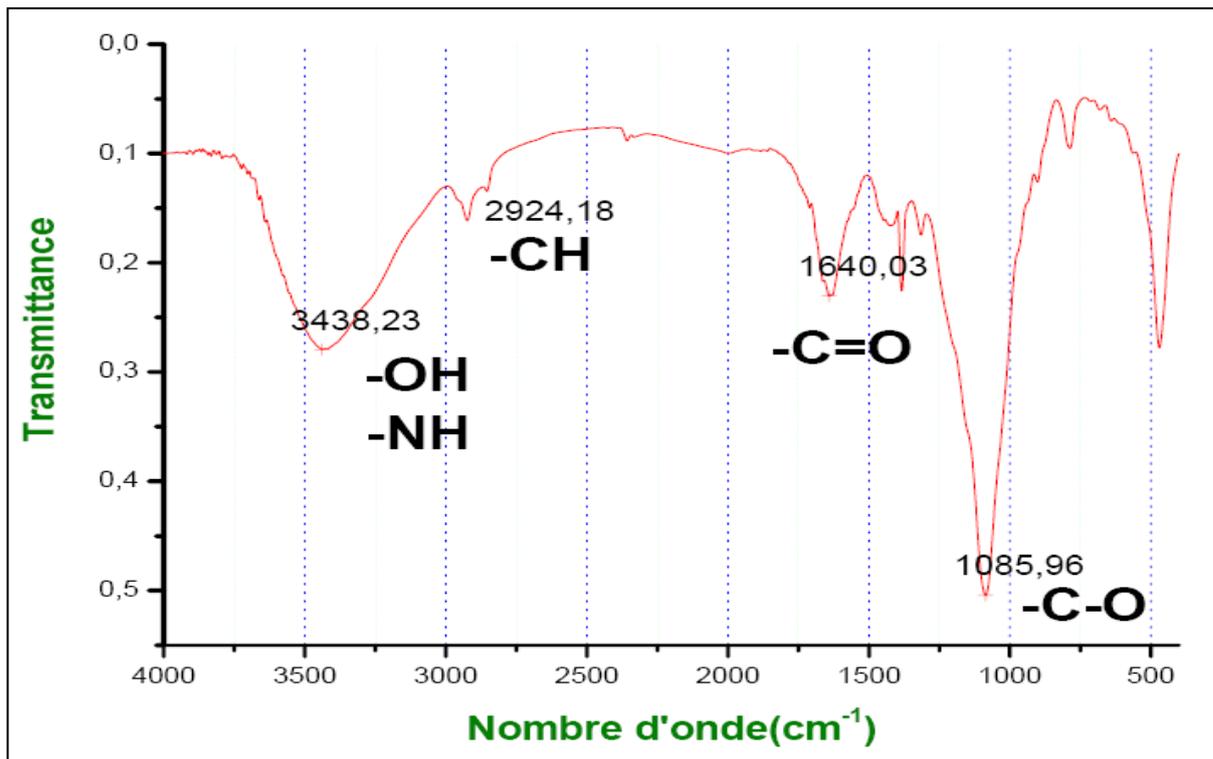


Figure V.3 Spectre infrarouge de la biomasse *Pleurotus mutilus*

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 (%).

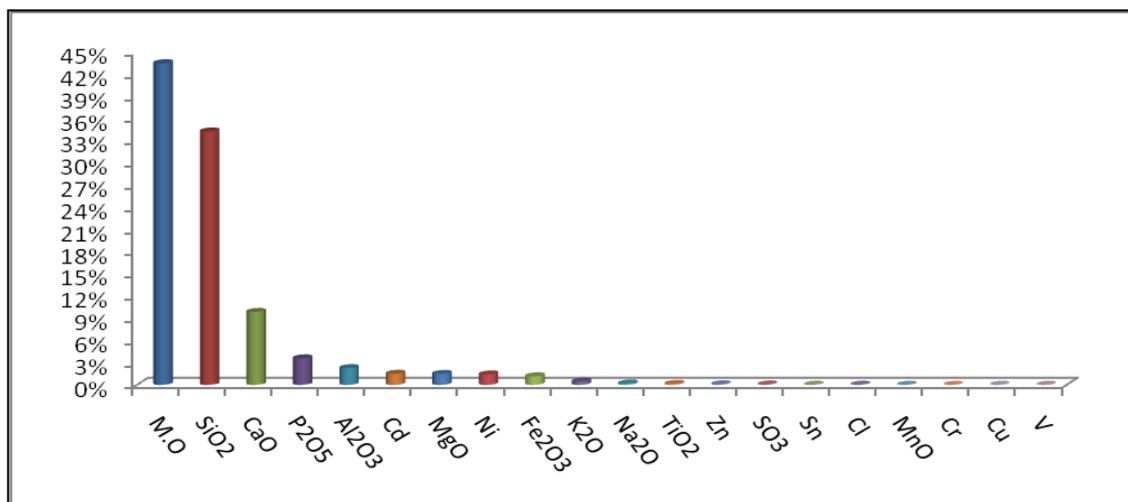


Figure V.4 Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X

Chapitre VI

Etude expérimentale
de biosorption du
nickel par la biomasse
Pleurotus mutilus

VI.1 Introduction

Le but de cette étude est de trouver les conditions optimales de décontamination d'une eau chargée en ion métallique (Ni^{2+}) par la biomasse morte *Pleurotus mutilus*.

Les expériences ont été réalisées au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département génie chimique de l'ENP où il a été mis en contact une solution contenant de Ni^{2+} et la biomasse à des concentrations bien déterminées. Cette suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant trois heures.

VI.2 Etude de la cinétique d'adsorption

Il est essentiel d'évaluer le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre, comme étape antérieure à l'étude de la cinétique de biosorption du nickel, ceci aidera à déterminer la nature du processus mis en jeu et servira également à évaluer le temps de séjour exigé pour le processus dynamique de biosorption.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- | | |
|--|-------------------------------|
| ➤ Granulométrie des particules de biomasse | $d = [100, 200] \mu m$ |
| ➤ Concentration en biomasse | $C_B = 10 \text{ g/l}$ |
| ➤ Concentration initiale en nickel | $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ |
| ➤ Vitesse d'agitation | $\omega = 250 \text{ tr/min}$ |
| ➤ pH initial | $pH_0 = 6$ |
| ➤ Température | $T = 20^\circ \text{ C}$ |

Une solution de 500 ml contenant l'ion Ni^{2+} est mise en contact avec 5 g de biosorbant, pendant du temps de 5 heures.

La quantité du nickel adsorbée par gramme de biosorbant q (mg/g) est déterminée par la relation suivante :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_b} \quad (\text{Eq.VI.1})$$

C : La concentration du soluté dans le liquide (mg/l)

C_0 : La concentration initiale du soluté dans une solution (mg/l)

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

Les résultats obtenus sont portés sur la figure (VI.1).

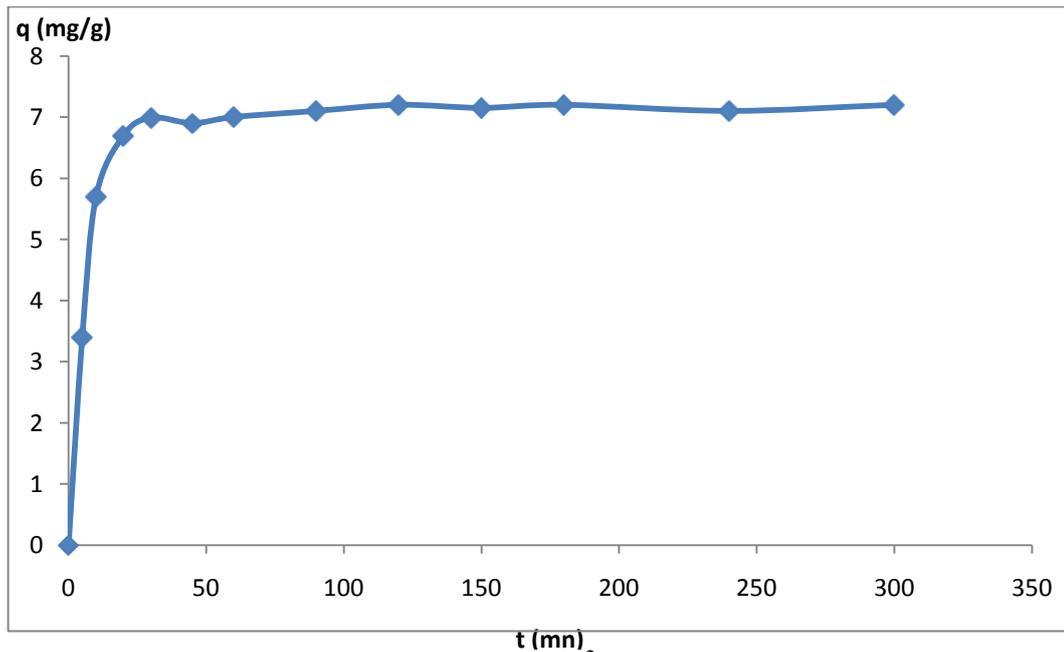


Figure VI.1 Capacité de biosorption du Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

A partir de ce graphe, on remarque que l'équilibre de fixation a été très rapide. Le processus de biosorption, a eu lieu en deux phases distinctes. L'adsorption des ions était très rapide au début de l'essai, puis augmente légèrement pour atteindre l'équilibre aux environs de 120 minutes.

Un temps de contacts de 3 heures est maintenu pour les expériences ultérieures.

VI.3 Etude du transfert de matière

VI.3.1 Estimation du coefficient de transfert de matière externe β

Le coefficient de transfert de matière externe β est déterminé par le modèle de transfert de matière externe qui consiste à tracer le rapport C/C_0 en fonction du temps.

La valeur du coefficient de transfert de matière est de : $2,4 \cdot 10^{-4}$ m/s.

VI.3.2 Estimation du coefficient de transfert de matière intraparticulaire

Le coefficient de transfert de matière intraparticulaire a été déterminé en utilisant le modèle de Weber et Morris et celui d'Urano et Tachikawa.

➤ **Modèle de Weber et Morris**

Pour l'application de ce modèle, on trace la capacité de biosorption q en fonction du $(t^{0,5})$. La pente de la droite ainsi obtenu permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire D_W du nickel.

La valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire D_W est égale à : $1,69.10^{-14}$ m²/s selon le modèle du Weber et Morris.

➤ **Modèle d'Urano et Tachikawa**

Le coefficient de diffusion intraparticulaire D_U est déterminé par la pente de la première partie de la courbe $\log(1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps pour le Ni²⁺ adsorbé par la biomasse.

Le modèle d'Urano et Tachikawa nous donne $D_U = 2,8.10^{-13}$ m²/s.

La faible valeur du coefficient de transfert de matière intraparticulaire laisse supposer que le transfert de matière intraparticulaire est négligeable devant le transfert de matière externe.

VI.4 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption

VI.4.1 Effet du pH

Plusieurs études sur la biosorption des ions métalliques ont établi que le pH était un paramètre important affectant le processus de biosorption. Ce fait peut être expliqué par la forte relation entre la biosorption et le nombre de charges négatives sur la surface de la biomasse qui elle-même, est reliée avec les groupements fonctionnels.

Pour observer de près l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du nickel sur la *Pleurotus mutilus*, une série d'essais a été réalisée en contrôlant le pH. L'étude a été effectuée à des pH compris entre 2 et 8. Le pH des solutions a été ramené au pH désiré par ajout d'acide hydrochlorique ou d'hydroxyde de sodium (0,1 N), selon le cas. Les autres paramètres opératoires sont comme suit :

- | | |
|--|----------------------|
| ➤ Granulométrie des particules de biomasse | $d = [100 ; 200]$ μm |
| ➤ Concentration en biomasse | $C_b = 10$ g/l |
| ➤ Concentration initiale en nickel | $C_0 = 100$ mg/l |

- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tr/min
- Température $T = 20^\circ$ C (ambiante)
- Durée d'agitation $t = 3$ h
- Volume de la solution $V = 100$ ml

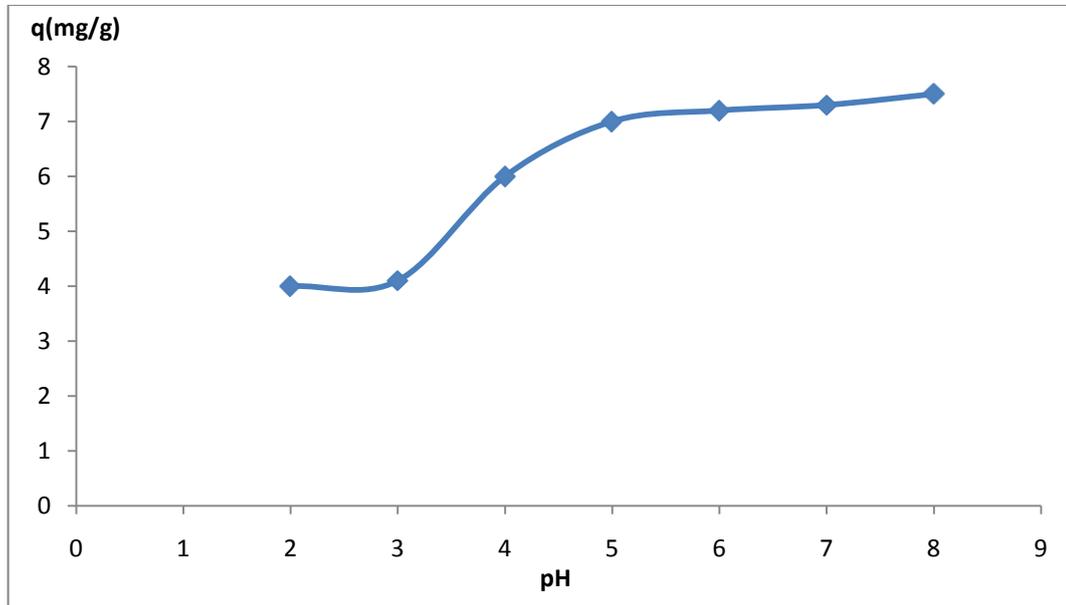


Figure VI.2 Influence du pH de la solution sur la biosorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

A partir de cette figure on constate qu'à des valeurs de $pH < 4$, l'adsorbabilité du nickel est faible, dans ces conditions les ions H^+ restent attachés aux groupements fonctionnels (-COOH) empêchant ainsi la fixation d'ion métallique.

Pour des $pH > 4$, les groupements fonctionnels de la biomasse se dissocient en libérant les ions H^+ , ce qui augmente la densité de charge négative sur la surface de la biomasse. Les ions du nickel (Ni^{2+}) sont attirés par les groupements déprotonisés négatifs (-COO⁻).

VI.4.2 Effet de la concentration en biomasse

Pour cette partie d'étude, on examine l'influence de la masse de biosorbant sur la quantité de métal adsorbée à l'équilibre.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Granulométrie des particules de biomasse $d = [100 ; 200]$ μm
- Concentration initiale en nickel $C_0 = 100$ mg/l
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tr/min

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| ➤ Température | $T = 20^\circ \text{C}$ (ambiante) |
| ➤ Durée d'agitation | $t = 3\text{h}$ |
| ➤ pH initial | $\text{pH}_0 = 6$ |
| ➤ Concentration en biomasse | $C_b = 10 \text{ à } 40 \text{ g/l}$ |
| ➤ Volume de la solution | $V = 100 \text{ ml}$ |

En définit le taux d'élimination par l'équation :

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\% \quad (\text{Eq.VI.2})$$

L'évolution du taux d'adsorption du Ni^{2+} en fonction de la concentration en biomasse C_B est représentée dans la figure (VI.3).

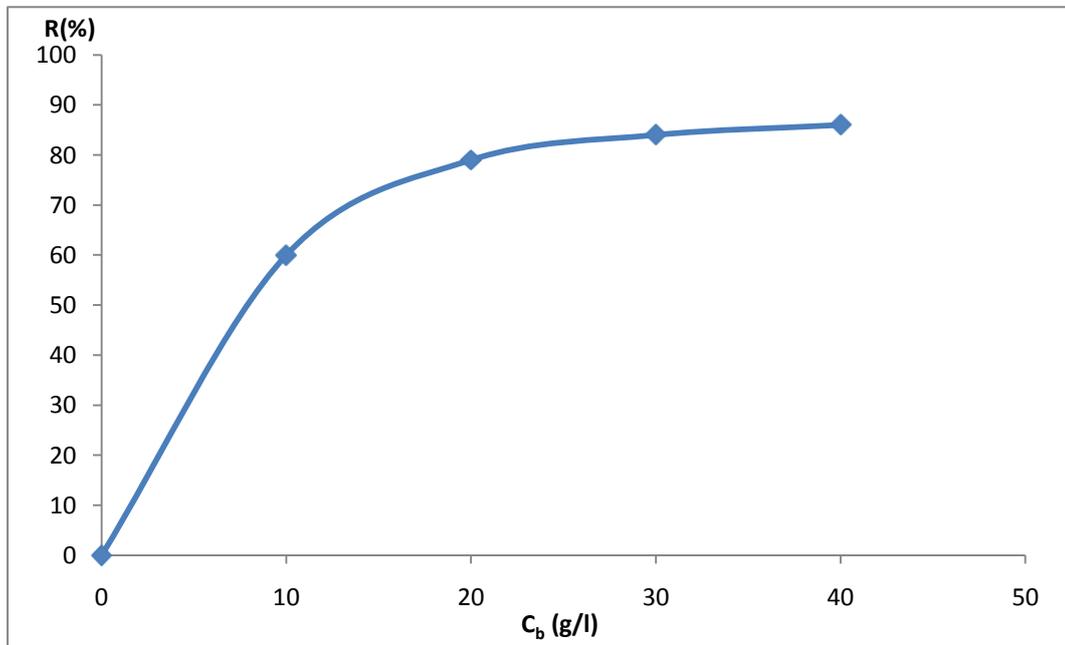


Figure VI.3 Effet de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination du Ni^{2+}

Cette figure montre que l'augmentation de la concentration en biomasse améliore le taux d'élimination du nickel. Au-delà de la concentration de 20 g/l, aucune amélioration n'est observée concernant le taux d'élimination des ions Ni^{2+} ce qui nous laisse à dire qu'il n'est pas utile d'augmenter la concentration de la biomasse.

VI.4.3 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel dans l'élaboration des processus d'adsorption car, une bonne agitation permet d'avoir une suspension uniforme des particules

dans le fluide et un bon contact adsorbant-adsorbât en réduisant la résistance diffusionnelle autour des particules solides.

L'étude a porté sur des vitesses allant de 100 à 1250 tr/mn. Les autres paramètres opératoires sont :

- | | |
|--|-------------------------------------|
| ➤ Granulométrie des particules de biomasse | $d = [100 ; 200] \mu\text{m}$ |
| ➤ Concentration en biomasse | $C_b = 10 \text{ g/l}$ |
| ➤ Concentration initiale en nickel | $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ |
| ➤ Température | $T = 20^\circ \text{ C (ambiante)}$ |
| ➤ Durée d'agitation | $t = 3\text{h}$ |
| ➤ pH initial | $\text{pH}_0 = 6$ |
| ➤ Volume de la solution | $V = 100 \text{ ml}$ |

La figure (VI.4) montre l'évolution de la capacité de biosorption de Ni^{2+} en fonction de la vitesse d'agitation.

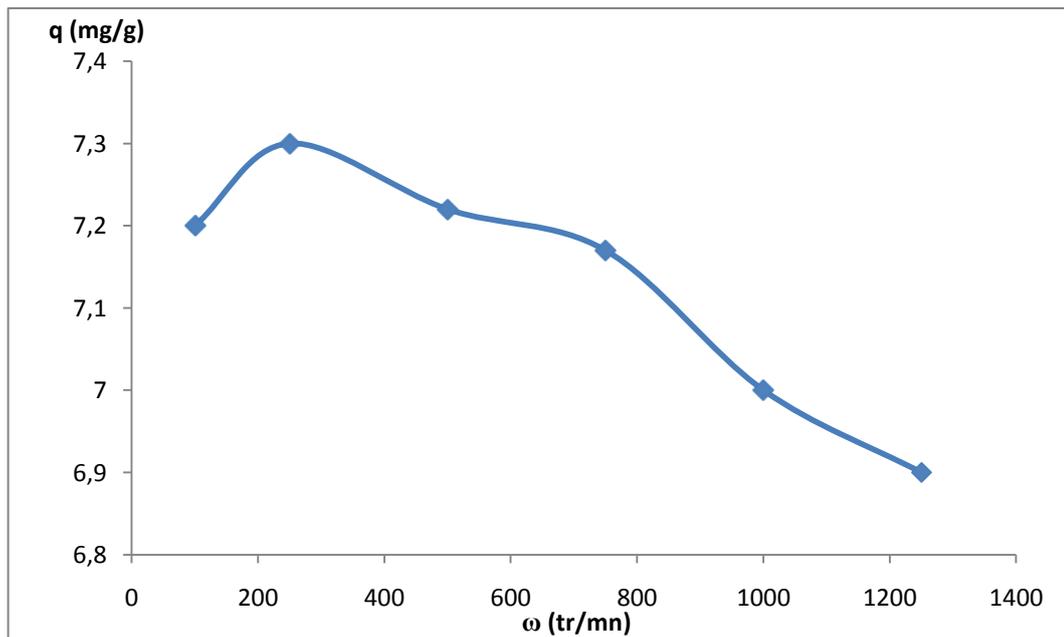


Figure VI.4 Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption des ions Ni^{2+}

A partir de ces résultats, on remarque que la quantité adsorbée croît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à atteindre une valeur limite d'environ 250 tr/mn. Au-delà de cette vitesse, on observe une diminution de la quantité adsorbée probablement due à l'apparition du phénomène du vortex rendant la solution non homogène.

Il convient de signaler que :

- Pour des vitesses d'agitation élevées, on observe la formation de flocons, suite à une agglutination des grains de la biomasse, le phénomène du vortex est alors rencontré et la suspension ne devient plus homogène, rendant l'adsorption des ions difficile. Pour cela, il est déconseillé de réaliser la biosorption à des vitesses d'agitation trop élevées car les processus d'adsorption ne seront plus respectés.

- Pour des vitesses d'agitation faibles, la suspension des grains n'est pas assurée et la résistance au transfert de matière autour des particules est importante, ce qui influe sur le temps d'équilibre, rendant ce dernier très long.

Ces résultats ont nous mené à conclure que la vitesse d'agitation optimale correspond à 250 tr/mn. Cette vitesse modérée donne une meilleure suspension homogène du mélange solution-particules de la biomasse.

VI.4.4 Effet de la granulométrie du biosorbant

La surface de contact entre un adsorbant et la phase liquide, joue un rôle important dans le phénomène de sorption. La capacité d'adsorption aussi bien que le temps requis pour atteindre l'équilibre sont, la plupart du temps, liés à la dimension des particules de l'adsorbant utilisé.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la fixation des ions du nickel sur *Pleurotus mutilus*, une série d'expériences a été réalisée avec les conditions opératoires suivantes :

- | | |
|--|--|
| ➤ Granulométrie des particules de biomasse | $d = 50 \text{ à } 415 \text{ } \mu\text{m}$ |
| ➤ Concentration en biomasse | $C_b = 10 \text{ g/l}$ |
| ➤ Concentration initiale en nickel | $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ |
| ➤ Température | $T = 20^\circ \text{ C (ambiante)}$ |
| ➤ Durée d'agitation | $t = 3\text{h}$ |
| ➤ pH initial | $\text{pH}_0 = 6$ |
| ➤ Volume de la solution | $V = 100 \text{ ml}$ |

Les résultats obtenus aux temps d'équilibre sont présentés sur la figure (VI.5).

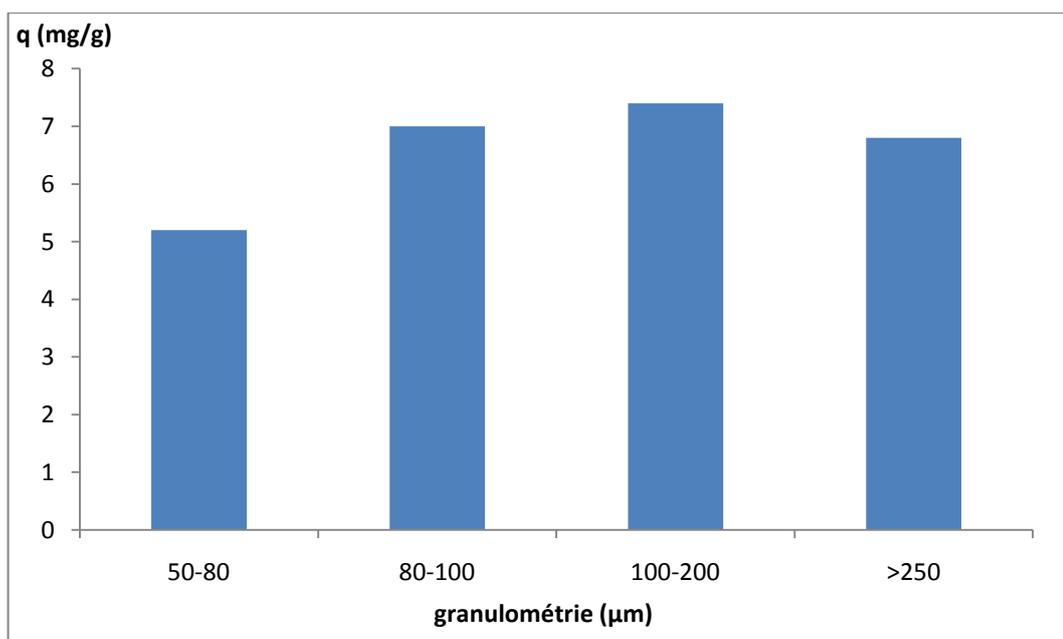


Figure VI.5 Influence de la granulométrie sur la capacité de biosorption des ions Ni^{2+}

D'après le graphe, la capacité d'adsorption augmente avec la granulométrie jusqu'à atteindre sa maximum (à 100-200 μm). Au delà du diamètre 100-200 μm , la capacité devient moindre à cause de la diminution de la surface de contact.

Ces résultats sont conformes à ceux rapportés par Benguella et Benaissa [52] qui ont trouvé un comportement semblable dans la biosorption du cadmium sur la chitine ayant une granulométrie comprise entre 200 et 6000 μm .

VI.4.5 Effet de la concentration initiale du métal

Pour l'étude de l'effet de la concentration initiale du métal sur la capacité de biosorption, on a préparé des solutions synthétiques contenant les ions Ni^{2+} avec des concentrations allant de 50 à 700 mg/l. Les autres paramètres opératoires sont fixés comme ceux des expériences précédentes. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (VI.6).

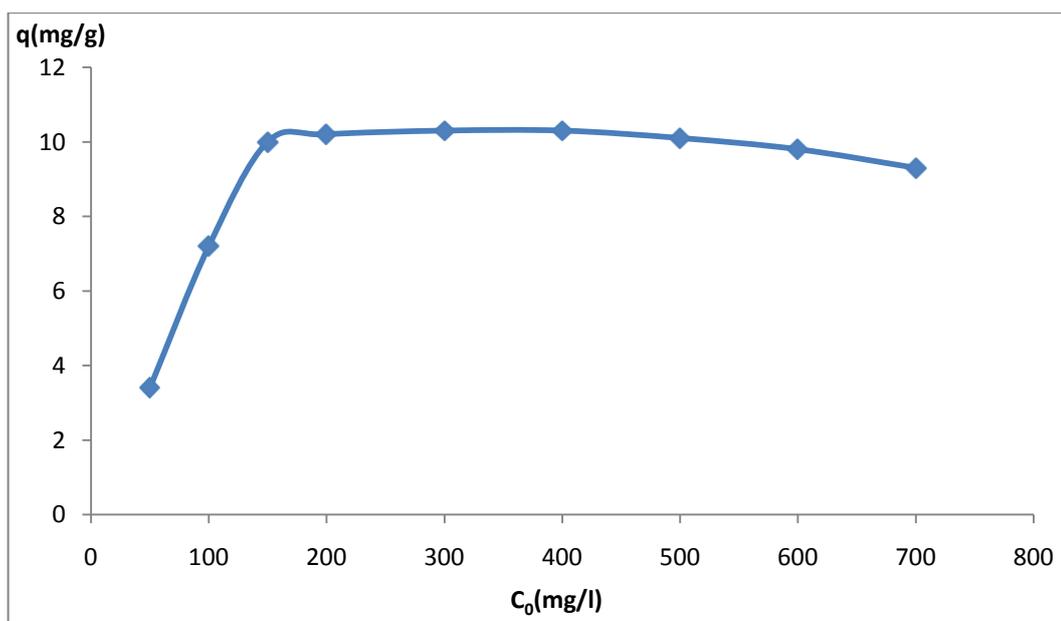


Figure VI.6 Influence de la concentration initiale du Ni^{2+} sur la capacité de biosorption

La figure (VI.6) montre que la capacité d'élimination des ions Ni^{2+} par *Pleurotus mutilus*, augmente avec l'accroissement de la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle, la fixation des ions reste approximativement constante, cela se traduit par la saturation des sites actifs.

VI.5 Etude de l'isotherme d'adsorption

Dans le but d'optimiser la conception d'un système d'adsorption permettant d'extraire les ions métalliques, il est important d'établir une corrélation appropriée décrivant la courbe d'équilibre. Deux équations d'isotherme, de Langmuir et Freundlich ont été testées.

- | | |
|---|-----------------------------|
| ➤ Diamètre moyen des particules de biomasse | $d = [100 ; 200] \mu m$ |
| ➤ Température | $T = 22^\circ C$ (ambiante) |
| ➤ Durée d'agitation | $t = 3$ h |
| ➤ pH initial | $pH_0 = 6$ |
| ➤ Concentration en biomasse | $C_b = 3$ g/l |
| ➤ Vitesse d'agitation | $\omega = 250$ tr/min |
| ➤ Volume de la solution | $V = 100$ ml |

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption des ions Ni^{2+} par la biomasse, on a représenté la variation de la quantité du nickel adsorbée par gramme de biomasse q (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l) sur la figure

suivante (VI.7).

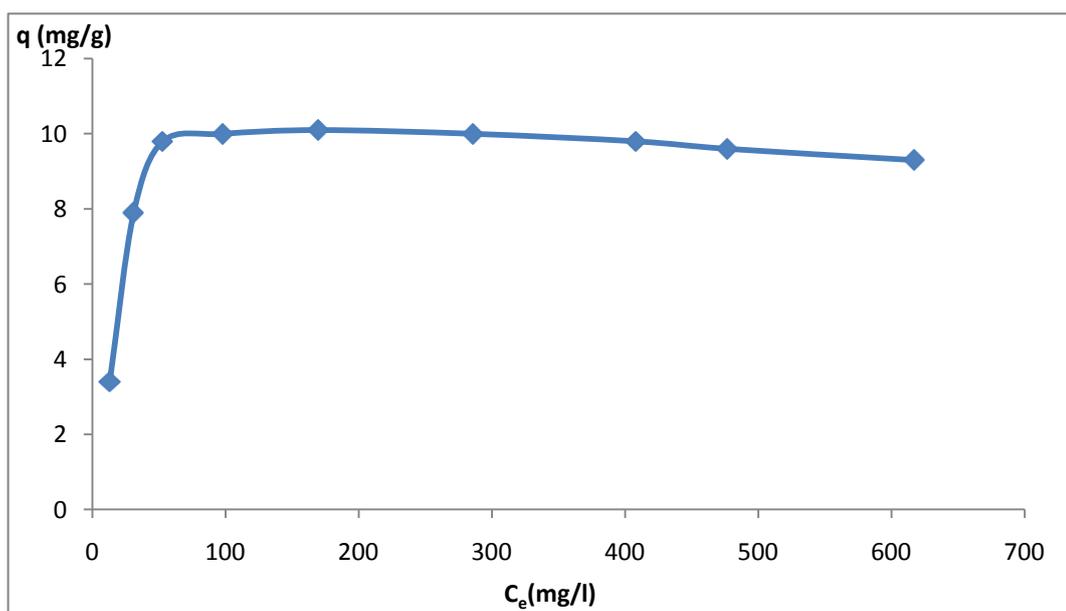


Figure VI.7 Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{2+} sur la biomasse

La courbe obtenue montre que l'isotherme d'adsorption des ions est du type I représenté généralement par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Ce type d'isotherme est caractérisé par une adsorption en monocouche.

Modèles d'isotherme

➤ Modèle de Langmuir

La vérification de l'application de ce modèle peut être faite par la représentation graphique de (C_e/q_e) en fonction de (C_e) .

En utilisant la transformation linéaire de l'équation de Langmuir, on a porté (C_e/q_e) en fonction de C_e . L'inverse de la pente de la droite obtenue donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) qui représente la quantité du nickel maximale nécessaire à la saturation d'un gramme de biosorbant.

Les paramètres du modèle de Langmuir sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau VI.1 Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir

Paramètres de Langmuir	
q_m (mg/g)	10,63
b (l/mg)	0,079
R^2	0,99

➤ **Modèle de Freundlich**

On utilisant la transformé linéaire de l'équation de Freundlich, on a porté ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$). Les constantes n et K, obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau VI.2 Valeurs des paramètres du modèle de Freundlich

Paramètres de Freundlich	
K_F	3,14
n	4,8
R^2	0,59

L'ensemble des résultats obtenus montrent que le modèle de Langmuir est applicable pour décrire les données d'équilibre de l'adsorption des ions Ni^{+2} .

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption en batch de la biomasse *Pleurotus mutilus* vis-à-vis des ions nickel issu d'une solution aqueuse. La biomasse bon marché utilisée au cours de cette étude est issue du complexe SAIDAL (Médéa) de fabrication d'antibiotique à caractère vétérinaire à savoir la *Pleuromutiline*. Cette biomasse constitue un rejet industriel destinée généralement à l'incinération pour être déposé finalement en décharge publique.

La caractérisation par voies spectroscopiques et chimiques de la biomasse a montré que notre biomasse est dotée de nombreux sites fonctionnels présents sur la surface à savoir les groupements (-COOH) et (-NH₂), qui sont responsables en grande partie de la biosorption des ions Ni⁺².

L'ensemble des résultats obtenus montrent que :

Les faibles valeurs des coefficients de transfert de matière intraparticulaire obtenus laissent supposer que le transfert de matière intraparticulaire est négligeable devant le transfert de matière externe.

Pour des pH > 4, la capacité de biosorption de la biomasse augmente de manière significative. Pour un pH de l'ordre de 8, le taux d'élimination du Ni⁺² est de 90%.

La vitesse d'agitation optimale est de 250 tr/min.

Le meilleur transfert de matière aura lieu quand le diamètre des particules de la biomasse est entre 100 et 200 µm.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que le modèle de Langmuir est applicable pour décrire les données d'équilibre relative à l'adsorption des ions Ni⁺².

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

Bibliographie

- [1] R, LEYGONIE (1993). Les métaux lourds dans l'air. Sources, émissions, mesure et effets. Pollutions atmosphériques Juil-sept 63-70.
- [2] ' Les pollution chimique', site internet : www.pollution.fr.2002
- [3] Encyclopédie encarta.2006.
- [4] Nickel, Encyclopedia wikipedia: <http://en.wikipedia.org/wiki/nickel>.
- [5] G.Miquel. Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé, site internet : <http://www.encyclopedia.com>. SENAT2001
- [6] M. LORHIOIS .G RICHARD .B SUTTER. Guide d'analyse des eaux de rejets de traitement de surface. Ed. Lavoisier, Paris, 1990.
- [7]M.Sittig. Toxic metals –pollution control and workers protection. Noyes Data exorporation ,1976,p350.
- [8]"Nickel & LEGISLATION on ceramic products in contact with foodstuffs", site internet : <http://www.perso.wanadoo.fr/smart2000/>
- [9] A. BERNARD R.LAUWEYS. Toxicologie pathologie professionnelles (le nickel et ses composes), Encyclopédie Médico-chirurgicale (EMC). Volume 1, p 15.001.A 2001.
- [10] L. LEVESQUE. Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles, Rapport N° 6, 1979.
- [11] Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels – JORADP.
- [12] « Directive qualité pour l'eau de boisson ». Organisation mondiale de la santé, 2^{ième} Ed. Volume 2.Genève, 2000.
- [13] M. Di BENEDETTO. Méthodes spectrométrique d'analyse et de caractérisation, dossier, centre de SPIN, Ecole des mines de saint – Etienne, Canada, 1997.
- [14] R. M. Sykes, Biological Wastewater Treatment Processes, the Ohio State University, CRC press 2003.
- [15] R.D.Neufeld. E.R.Hermann. Heavy metal removed by accumulated activated sludge. JWPCF,1975.47. N⁰2, p 362-376.
- [16] R.Wiener. Epuration des eaux résiduaire dans la transformation et la galvanisation des métaux. Ed Eyrolles, Paris, 1979.

- [17] Nicholas P. Cheremisinoff. Handbook of water and wastewater treatment technologies, CRC Press, 2002.
- [18] Frank Woodard. Industrial waste treatment handbook, Woodard & Curran, Inc, 2006.
- [19] F.Meink,N.Stoof,H.Kohlschutter. Les eaux résiduaires industrielles, Ed Masson, Paris,1982.
- [20] R. Thomazeau. Station d'épuration des eaux potables-d'eau usée, Ed Tech et doc. Lavoisier, Paris, 1982.
- [21] Dictionnaire Hachette, 2006.
- [22] Heinrich Rose. Traité pratique d'analyse chimique. University of Lausanne.
- [23] F.Edline. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie 2^{ème} Ed, Lavoisier, Paris, 1992.
- [24] A.J Bard et L.R. Faulkner. Electrochimie principe, méthode et application. Ed Masson, Paris, 1982.
- [25] R.DEJARDINS. Le traitement des eaux, Ed de l'école polytechnique de Montréal, Canada, 1990.
- [26] Nicholas P. Cheremisinoff. Biotechnology for waste and wastewater treatment, CRC Press, 1996.
- [27] B.VOLESKY. Biosorption for the next century, Chemical Engineering Department, McGill University, MONTREAL, Canada H3A2B2, June 20-23, 1999.
- [28] R. DEJARDINS. Biosorption for the next century, Ed de l'école polytechnique de Montréal, Canada, 1990.
- [29] L. COMPANELLA, E.CARDARELLI. Environmental protection by fungal activity. 9th forum of appl. Biotechnol. Gent, 1995.
- [30] Z. Aksu. Application of biosorption for the removal of organic pollutants, A Review, Process Biochemistry 40(2005) 997-1026.
- [31] D. Feng et C. Aldrich. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. Elsevier, Hydrometallurgy 2004, vol. 73, n°1-2, pp. 1-10.
- [32] Han RP, Shi J, Li JJ, et al. Biosorption and preconcentration of heavy metals by biomaterial. Hua Xue Tong Bao (Chemistry, Chinese) 2000; 63(7): 25-8.
- [33] B. HOYLE J. BEVRIDGE. Binding of metallic ions outer membrane of *Escherichia coli*. App. Environ. Microbiol. 46, 3, 749-752. 1983.

- [34] Selatnia, A, Boukazoula A, Kechid N, Bakhti M.Z., Chergui A, and Kerchich Y. Biosorption of lead(II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Biochem. Eng. J.* 19, 127-135, 2004.
- [35] Tamer Akar et Sibel Tunali. Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions. Elsevier Science, Oxford. *Minerals engineering*, vol. 18, n°11, pp. 1099-1109, 2005.
- [36] BAL, K.E. BAL, O. LAARBI-BOUAMRANE, A. LALLAM. Copper(II) uptake by *Pleurotus mutilus*, chitin and chitosan. *Minerals Engineering* 19 1456-1458, 2006.
- [37] «The differences in Gram Positive and Gram Negative Cell walls», site internet : www.arches.uga.edu/emilyd/theory.Html, 2003.
- [38] C. Grün. Structure and biosynthesis of fungal α -glucans, thèse de doctorat, Université Utrecht, Faculté Scheikunde, 2003.
- [39] D. Haman, Z. Bendjama. Adsorption de Pb(II) par la sciure de bois d'Eucalyptus, *Récents Progrès en Génie des Procédés* 92 C-18, 2005.
- [40] Arthur W. Adamson. *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, 1982.
- [41] K. M. Thomas. Hydrogen adsorption and storage on porous materials, *Catalysis Today* 120 p 389–398, 2007.
- [42] “Types of Adsorption”, TutorVista:
<http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-iv/surface-chemistry/absorption-types.php>
- [43] W. H. Cheung, J.C.Y. Ng and G. Mckay. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78, p 562-571, 2003.
- [44] L. ROBERT. *Traité génie des procédés chimiques -opération unitaire- adsorption. Technique de l'ingénieur J2730*, 2006.
- [45] W.J.WEBER, J.C.MORRIS. *Advances in water pollution research ind, Proc.Int.Conc.Onwater pollution Sym p,2,231-266-162*, 1992.
- [46] K. URANO, H. TACHIKAWA. Sorption of metal ions by chitosan, in immobilisation of ions by Bio-sorption.
- [47] Pr. CE CHITOUR. *Physico-chimie des surfaces (les interfaces gaz- solide), Volume 2, OPU*, 2004.
- [48] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361-1403, 1918.
- [49] H. Freundlich and W. Heller. The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene, *Journal of the American Chemical Society* 61, 2228-2230, 1939.

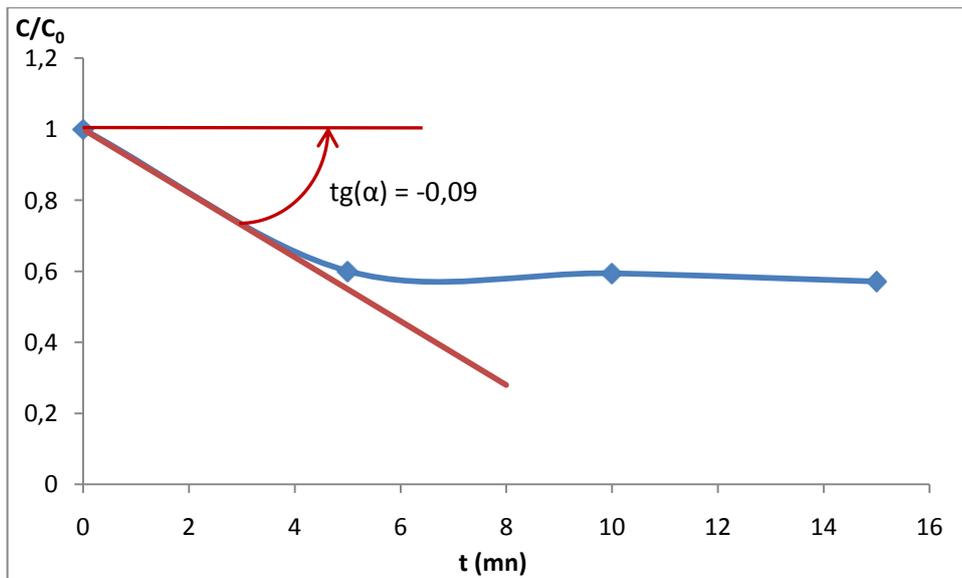
[50] Radke, C.J. and Prausnitz, J.M., Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 11, pp. 445-451, 1972.

[51] Yong H., Jae Yeon P. and Je Yoo Y., modeling of biosorption by marine brown *undaria pinnatifida* based on surface complexation mechanism. *Korean J. Chem. Eng.*, 15(2), 157-163 (1998).

[52] B. BENGUELLA, H. BENAÏSSA. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin, kinetic and equilibrium studies, *Water Res* 36, 2463-2474, 2002.

Annexe

Annexe 1 : Détermination du coefficient du transfert de matière externe

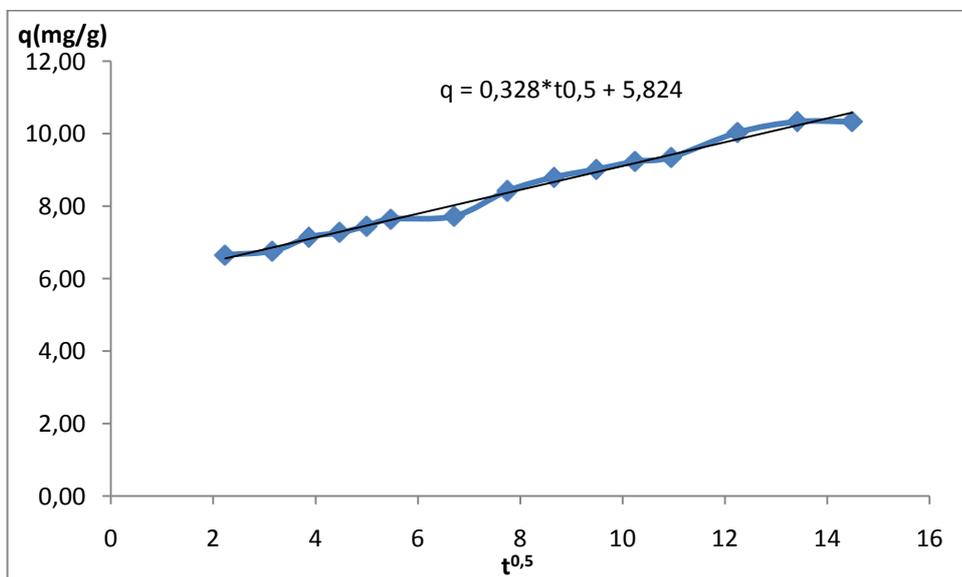


D'après l'Eq.IV.5, on déduit : $\beta \cdot S = 0,09$

Le coefficient du transfert de matière externe est calculé en remplaçant S par l'Eq.IV.4 :

$$\beta = 0,09/S = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

Annexe 2 : Détermination du coefficient du transfert de matière intra-particulaire par le modèle de Weber et Morris



$$K_w = \left(\frac{12 \cdot q_e}{d_p} \right) \sqrt{\frac{D_w}{\pi}} = 0,328 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1/2}$$

$$D_w = \pi \left(\frac{d_p K_w}{12 \cdot q_e} \right)^2 = 1,69 \cdot 10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$$

Annexe 3 : Capacité de biosorption du Ni²⁺ sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en fonction du temps

t(mn)	q(mg/g)
0	0,00
5	3,43
10	5,77
20	6,72
30	6,92
45	6,99
60	7,05
90	7,12
120	7,24
150	7,15
180	7,21
240	7,17
300	7,22

Annexe 4 : Influence du pH de la solution sur la biosorption des ions Ni²⁺ sur la biomasse *Pleurotus mutilus*

pH	q(mg/g)
2	4,05
3	4,19
4	6,01
5	7,05
6	7,28
7	7,33
8	7,53

Annexe 5 : Effet de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination du Ni²⁺

C _b (g/l)	R(%)	q (mg/g)
10	60	6,02
20	79	3,95
30	84	2,80
40	86	2,15

Annexe 6 : Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption des ions Ni²⁺

ω (tr/mn)	q(mg/g)
100	7,22
250	7,34
500	7,22
750	7,17
1000	7,01
1250	6,90

Annexe 7 : Influence de la granulométrie sur la capacité de biosorption des ions Ni²⁺

granulometrie(μ m)	q (mg/g)
50-80	5,29
80-100	7,22
100-200	7,64
>250	7,21

Annexe 8 : Influence de la concentration initiale du Ni²⁺ sur la capacité de biosorption

C0 (mg/l)	q (mg/g)
50	3,47
100	7,26
150	10,08
200	10,23
300	10,35
400	10,34
500	10,13
600	9,88
700	9,36

Annexe 9 : Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni²⁺ sur la biomasse

Ce(mg/l)	q(mg/g)
13	3,46
31	7,95
53	9,83
98	10,07
170	10,14
286	10,09

408	9,82
477	9,65
617	9,32

Annexe 10 : Linéarisation du modèle du Langmuir

Ce (mg/l)	Ce/q=1/qmb+Ce/qm
13	3,82
31	3,92
53	5,4
98	9,8
170	16,83
286	28,6
408	39,61
477	45,86
617	59,32

Annexe 11 : Linéarisation du modèle du Freundlich

ln(Ce)	ln(q)=ln(K)+1/n ln(Ce)
2,56	1,22
3,43	2,06
3,97	2,28
4,58	2,30
5,13	2,31
5,65	2,30
6,01	2,33
6,16	2,34
6,42	2,34

Pour plus de lecture

- M. Gopal, K. Pakshirajan et T. Swaminathan. Heavy metal removal by biosorption using *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Volume 102-103, Numbers 1-6 / July, 2002.
- Hak Sung Lee. Biosorption of Cr, Cu and Al by *Sargassum* biomass, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Volume 2, Number 2 / Decembre, 1997.
- Joong Kon Park, Yong Biao Jin et Hyung Woo Park. The recovery of heavy metals using encapsulated microbial cells, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Volume 2, Number 2 / Decembre, 1997.
- Chun Yang Yin, Mohamed Kheireddine Aroua et Wan Mohd Ashri Wan Daud. Enhanced Adsorption of Metal Ions Onto Polyethyleneimine-Impregnated Palm Shell Activated Carbon: Equilibrium Studies, *Water, Air, & Soil Pollution*, Volume 192, Numbers 1-4 / Juillet, 2008.
- Sameer Al-Asheh et Zdravko Duvnjak. Sorption of Heavy Metals by Canola Meal, *Water, Air, & Soil Pollution*, Volume 114, Numbers 3-4 / Septembre, 1999.
- N. Fiol, J. Serarols, J. Poch, M. Martínez, N. Miralles and I. Villaescusa. Low Cost Materials for Metal Uptake from Aqueous Solutions.
- Can Chen et Jianlong Wang. Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 74, Number 4 / Mars, 2007.
- Shaili Srivastava et Indu Shekhar Thakur. Biosorption Potency of *Aspergillus niger* for Removal of Chromium (VI), *Current Microbiology*, Volume 53, Number 3 / Septembre, 2006.
- Y. S. Ho, J. F. Porter et G. McKay. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air, & Soil Pollution*, Volume 141, Numbers 1-4 / Novembre, 2002.
- Xuefang Li, Wanzhi Wei, Xiandong Zeng, Jinxiang Zeng, Jian Yin et Ling Wu. Kinetic and equilibrium studies of copper biosorption onto *Pseudomonas aeruginosa* base using direct determination of copper by a voltammetric method, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Volume 23, Number 10 / Octobre, 2007.
- Li Shen, Jin-lan Xia, Huan He, Zhen-yuan Nie et Guan-zhou Qiu. Biosorption mechanism of Cr (VI) onto cells of *Synechococcus*, *Journal of Central South University of Technology*, Volume 14, Number 2 / Avril, 2007.
- Pan Jin-fen, Lin Rong-gen et Ma Li. A review of heavy metal adsorption by marine algae, *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, Volume 18, Number 3 / Septembre, 2000.
- Hiroaki Ohya-Nishiguchi et Hitoshi Kamada. Copper biosorption by chemically treated *Micrococcus luteus* cells, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Volume 17, Number 4 / Juin, 2001.

- B. Volesky et H. A. May-Phillips. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 42, Number 5 / Janvier, 1995.
- Yong Kang, Sang-Done Kim et Seung-Jai Kim. Adsorption of heavy metals by brewery biomass, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Volume 22, Number 1 / Janvier, 2005.
- K. Parvathi et R. Nagendran. Functional groups on waste beer yeast involved in chromium biosorption from electroplating effluent, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Volume 24, Number 12 / Decembre, 2008.
- Hiren Doshi, Chetan Seth, Arabinda Ray et I. L. Kothari. Bioaccumulation of Heavy Metals by Green Algae, *Current Microbiology*, Volume 56, Number 3 / Mars, 2008.
- Liping Deng, Yingying Su, Hua Su, Xinting Wang et Xiaobin Zhu. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis* : Equilibrium, kinetics and environmental effects, *Adsorption*, Volume 12, Number 4 / Juillet, 2006.
- Kuber C. Bhainsa et Stanislaus F. D'Souza. Biosorption of uranium(VI) by *Aspergillus fumigatus*, *Biotechnology Techniques*, Volume 13, Number 10 / Octobre, 1999.
- A. Ruiz-Manríquez, P. I. Magaña, V. López et R. Guzmán. Biosorption of Cu by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Volume 18, Number 2 / Fevrier, 1998.
- G. Ozdemir et S. H. Baysal. Chromium and aluminum biosorption on *Chryseomonas luteola*, *Appl Microbiol Biotechnology* 64: 599–603, 2004.
- Niels De Pauwet Marc G. Verloo. Removal of Heavy Metals from Industrial effluents by the Submerged Aquatic Plant *myriophyllum spicatum*, 2008.