

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

# ***PROJET DE FIN D'ETUDES***

**THEME :**

**BIOSORPTION DU PLOMB SUR UNE  
BIOMASSE  
(Pleurotus Mutilus)**

Proposé par :

**Mme : S.HADDOUM**

**Mr :S.SELATNIA**

Réalisé par :

**Mr:M.O.BENABDERRAHMANE**

PROMOTION : 2005/2006

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تـثمين مادة حيوية ناتجة من بقايا صناعة المضادات الحيوية في إزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة عن طريق الإدمصاص.

لأجل هذا، قمنا من جهة بتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لهذه المادة الحيوية، و من جهة أخرى قمنا بتحديد الإيزوحراري الخاص بالإدمصاص و هذا بتغيير بعض الخصائص الفيزيوكيميائية. قمنا استغلال الإيزوحراري باستعمال النماذج الرياضية الكلاسيكية و هذا ما برهن أن الإدمصاص يخضع لنموذج .FREUNDLICH

كلمات المفاتيح: الإدمصاص، إيزوحراري، معادن ثقيلة، تنقية المياه.

## RESUME:

L'objectif de ce travail consiste à valoriser une biomasse résultante des résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique dans l'élimination des métaux lourds dans les effluents aqueux par adsorption.

Pour cela, nous avons effectuer d'une part une caractérisation physico-chimique de la biomasse, et d'autre part, nous avons établi les isothermes d'adsorption avec la variation de certains paramètres physico-chimiques.

Par ailleurs, l'exploitation des isothermes faisant appelle à des modèles mathématiques classiques a montré que l'adsorption peut être régie par l'isotherme de FREUNDLICH.

**Mots clés:** Adsorption, Biomasse, Isotherme, Polluants métalliques.

## SUMMARY:

The objective of this work consists in developing a microbial biomass from residues of industrial fermentation of an antibiotic in the elimination of heavy metal in aqueous effluents by adsorption.

For that, we carried out on the one hand, a characterization physicochemical of the biomass and on the other hand, we have establishes the isotherms of adsorption with the variation of certain physiochemical parameters.

In addition, the exploitation of the isotherms of adsorption calling upon mathematical models traditional showed that adsorption de governed by the isotherm to FREUNDLICH.

**Key words:** adsorption, biomass, isothermal, metal pollutant.

## Remerciements

*Je remercie tout d'abord Dieu pour tout ce qu'il m'a donné pour achever ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont tout d'abord mon promoteur; Monsieur Selatnia.A pour m'avoir proposé ce projet et diriger mon travail ainsi que pour la marque de confiance qu'il m'a manifestée.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Mme Hadoum.S pour l'aide précieuse qu'elle m'a fournie.*

*Que soient ici remerciés pour leur appui constant, leur participation active, leur amitié ainsi que leur soutien et conseils ; ma familles, collègues et amis.*

*Je tiens à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont attribués de bien vouloir juger mon travail.*

*Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, par leur encouragement et conseils à l'accomplissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

## *Dédicaces*

*Aux plus chers de mes chers ;*

*Aux plus beaux de ce que a eu la terre ;*

*A mon père, à ma mère.*

*A ma sœur "Fatima" (MINISSA);*

*A mon grand frère "Amine" (Play);*

*A ma sœur "Amel" (Docteur);*

*Au premier chimiste de la famille "houari " (qualité).*

*A toute ma clique de BOURAOUI, chaque un par son nom ;*

*Atout mes amis de l'ENP.*

*A ma ville natale Oran.*

# SOMMAIRE

## Introduction

<b>I. Pollution des eaux par les métaux lourds :</b> .....	3
I.1. Introduction : .....	3
I.3. Les sources de pollution par les métaux lourds : .....	4
I.3.1. Les sources naturelles : .....	4
I.3.2. Les sources anthropiques : .....	4
I.4. Normes de rejet des métaux lourds : .....	5
I.5. Forme des métaux lourds dans les eaux : .....	5
I.6. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable : .....	7
I.7. Pollution des eaux par le plomb : .....	7
I.7.1. Origine du plomb : .....	7
I.7.2. Toxicité du plomb : .....	8
<b>II. Procédés de traitement des eaux métallifères</b> .....	10
II.1. Introduction .....	10
II.2. Les méthodes classiques .....	10
II.2.1. L'échange d'ions .....	10
II.2.2. La neutralisation .....	11
II.2.3. La précipitation chimique .....	12
II.2.4. La flottation .....	12
II.2.5. La coagulation .....	13
II.2.6. La floculation-coagulation .....	13
II.2.7. L'osmose inverse .....	13
II.3. Les méthodes électrochimiques .....	14
II.3.1. L'électrolyse .....	14
II.3.2. L'électrodialyse .....	14
II.3.3. Electrolyse- électrodialyse « ou électro-électrodialyse » .....	15
II.4. L'adsorption : .....	15
<b>III. La biosorption des métaux lourds</b> .....	17
III.1. Introduction .....	17
III.2. Définition de la biosorption .....	17
III.3. La biosorption et ses domaines d'application .....	17
III.5. Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption .....	18
III.4. Mécanisme de biosorption .....	19
III.6. La biomasse sélectionnée .....	22
III.7. Structure chimique de la paroi cellulaire de la <i>Pleurotus Mutilus</i> .....	23
III.7.1. Le peptidoglycane .....	23
III.7.2. L'acide teichoïque .....	24
<b>IV. Généralités sur l'adsorption</b> .....	25
IV.1. Introduction .....	25
IV.2. Définition : .....	25
IV.3. Origine et types du phénomène d'adsorption : .....	25
IV.3.1-Origine : .....	25
IV.3.2. Types du phénomène d'adsorption : .....	26
IV.4. Les adsorbants : .....	28

IV.4.1. Les caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbant.....	28
IV.5. le mécanisme d'adsorption : .....	29
IV.6. facteurs influençant l'adsorption : .....	29
IV.5.1. La nature de l'adsorbant:.....	30
IV.6.2. Le type d'adsorbant: .....	30
IV.6.3. Les concentrations des substances à adsorber : .....	30
IV.6.4. La nature des substances à adsorber : .....	30
IV.6.5. Les facteurs physiques : .....	31
IV.7. Classification des isothermes d'adsorption : .....	31
IV.8. Equations des différentes isothermes d'adsorption : .....	33
IV.8.1. Adsorption en monocouche : .....	33
IV.9. Cinétique d'adsorption.....	36
IV.9.1. Constante de vitesse d'adsorption .....	36
IV.9.2. Modèles de transfert de matière externe .....	36
IV.9.3. Modèle de Transfert de Matière Intra particulaire.....	37
IV.10. domaine d'application de l'adsorption : .....	38
IV.11. La desorption.....	38
<b>V. Caractéristiques du biosorbant.....</b>	<b>40</b>
V.1. préparation de la biomasse: .....	40
V.1.1. Prétraitement physique : .....	40
V. 1.2 Prétraitement Chimique : .....	40
V.2. les caractéristiques de la biomasse .....	40
V.2.1- Caractéristiques physico-chimiques.....	40
<b>VI. Etude expérimentale de l'adsorption du plomb .....</b>	<b>43</b>
VI.1. Introduction: .....	43
VI.2. Mode opératoire : .....	43
VI.3. Méthode d'analyse : .....	43
VI.4. Métal à adsorber : .....	43
VI.5. Résultats et discussions : .....	44
VI.5.1. Etude cinétique de la biosorption: .....	44
VI.5.2. Etude de l'isotherme de l'adsorption .....	53
<b>Conclusion</b>	

## Liste des symboles

- A : constante liée a l'énergie d'interaction avec la surface.
- b : constante de Langmuir.
- $\beta_L$ : coefficient de transfert de matière externe ( $m.s^{-1}$ ).
- Ce: concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- $C_L$  : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l) .
- $C_B$  : concentration en biomasse ( $kg/m^3$ )
- $C_s$  : concentration du soluté dans la particule du solide ( $g/m^3$ ).
- $d_p$  : diamètre moyen du grain de la biomasse (m).
- $D_i$  ; coefficient de diffusion intraparticulaire ( $m^2/s$ ).
- h : l'humidité en pourcentage % .
- $K_v$  : constante de vitesse d'adsorption ( $s^{-1}$ ).
- $K_i$  : coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire ( $mg/g.s^{1/2}$ ).
- K : constante de Freundlich, associée à la capacité d'adsorption.
- n : constante de Freundlich, associée a l'affinité de l'adsorption.
- q: quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).
- $q_m$  : capacité d'adsorption ultime (mg/g).
- S : surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ).
- X : Quantité de soluté adsorbée (g).
- t : temps (min).
- $\rho_{app}$  : masse volumique apparente. ( $kg/m^3$ ).
- $\rho_{réel}$  : masse volumique réel ( $kg/m^3$ ).
- $\xi$  potentiel zéta (volt).

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde .....	5
<b>Tableau 2.</b> Normes de rejets des métaux .....	5
<b>Tableau 3.</b> Forme de quelques métaux lourds dans les eaux. ....	6
<b>Tableau 4.</b> Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable .....	7
<b>Tableau 5.</b> Comparaison entre l'adsorption physique et chimique.....	27
<b>Tableau 6.</b> Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant .....	42
<b>Tableau 7.</b> Solution utilisée pour la biosorption .....	44
<b>Tableau 8.</b> Caractéristiques du métal à adsorber.....	44
<b>Tableau 9.</b> détermination du coefficient de transfert externe .....	50
<b>Tableau 10.</b> détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire.....	52



## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Structure chimique de la paroi cellulaire de la Peurotus Mtilus .....	23
<b>Figure 2.</b> principe de l'architecture du péptidoglicane.....	24
<b>Figure 3.</b> Les isothermes d'adsorption.....	32
<b>Figure 4.</b> Schéma du dispositif expérimental en mode BATCH .....	41
<b>Figure 5.</b> Evolution de capacité de biosorption du Plomb sur une biomasse brute.....	44
<b>Figure 6.</b> Evolution de capacité de biosorption du Plomb sur une biomasse traitée avec.....	44
<b>Figure 7.</b> Cinétique du premier ordre.(biomasse brute) .....	46
<b>Figure 8.</b> Cinétique du second ordre.( biomasse brute).....	47
<b>Figure 9.</b> Cinétique du premier ordre. (Biomasse traitée).....	47
<b>Figure 10.</b> Cinétique du second ordre (biomasse traitée).....	48
<b>Figure 11.</b> Application du modèle de résistance au transfert de matière externe de la biomasse traitée.....	48
<b>Figure 12.</b> Application du modèle de résistance au transfert de matière externe de la biomasse brute.....	49
<b>Figure 13.</b> Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire parle modèle de WEBER et MORRIS (Biomasse Brute).....	50
<b>Figure 14.</b> Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de WEBER et MORRIS (Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)). .....	50
<b>Figure 15.</b> Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par.....	51
<b>Figure 16.</b> Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de URANO et TACHIKAWA(Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)).....	51
<b>Figure 17.</b> Courbe d'équilibre relative à l'adsorption des ions Pb <sup>+2</sup> sur une biomasse brute	52
<b>Figure 18.</b> Application du modèle de Langmuir .....	53
<b>Figure 19.</b> Application du modèle de Freundlich.....	54

## Introduction

Le développement industriel crée un besoin important en métaux, dont l'utilisation exagérée présente un danger par exemple l'accroissement des résidus toxiques dans l'environnement et qui persistent dans la chaîne alimentaire. Les méthodes conventionnelles de récupération des métaux dissous dans l'eau s'avèrent coûteuses et surtout peu performantes lorsqu'on a affaire à des solutions relativement peu concentrées (de l'ordre de 1 à 100 mg/l). L'utilisation de matériaux « biosorbants » permet d'envisager la récupération des métaux de manière plus efficace et économique.

Certains champignons filamenteux (mais aussi d'autres micro-organismes : bactéries, algues, levures) grâce à la composition particulière de leur paroi, ont la propriété de piéger les cations métalliques en solution aqueuse, même à l'état de biomasse morte

Ces matériaux peuvent être régénérés et s'avèrent sélectifs, performants et plus économiques. Ils ont des applications intéressantes dans les domaines d'application suivantes :

- Détoxification des eaux usées riches en métaux.
- Décontamination des eaux usées radioactives.
- Récupération de métaux de rejets de traitement de minerais, et de traitement de surface.
- Récupération de métaux précieux en solution très diluée.

Par ailleurs, les établissements industriels qui produisent des composés par voie biochimique, par culture de champignons filamenteux en fermenteurs, tels que les producteurs d'enzymes, d'acides organiques, d'antibiotiques ou de certaines vitamines, rejettent des boues de mycélium qui sont difficiles à traiter et n'ont pas trouvé, jusqu'à présent de valorisation intéressante.

Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique qui utiliserait ces sous-produits pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers métaux lourds.

Cette étude vise justement à valoriser des rejets solides issues de la fermentation d'antibiotiques à l'échelle industrielle. Les essais porteront plus particulièrement sur l'étude des capacités d'adsorption d'une bactérie morte «Pleurotus Mutilus» vis à vis du plomb dissous dans l'eau.

La première partie de ce travail permettra de décrire :

- Les différentes activités industrielles qui génèrent une pollution des eaux par le plomb, ainsi que l'effet de cette pollution sur la santé humaine, la flore et la faune.
- Les différents procédés de traitement des eaux métallifères.
- La biosorption, les principaux travaux antérieurs sur l'élimination du plomb et la présentation de la biomasse sélectionnée «*Pleurotus Mutilus*»
- Les bases théoriques de l'adsorption.

La seconde partie du travail concerne en premier lieu la caractérisation physico-chimique et structurale du biosorbant utilisé. Ensuite sera présenté l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'effet de certains paramètres physiques et chimiques sur les performances de la biosorption du plomb



## **I. Pollution des eaux par les métaux lourds :**

### **I.1. Introduction :**

Depuis le milieu du XIXe siècle, l'évolution extraordinaire qu'a connue l'industrie chimique a suscité, le rejet brutal et massif de résidus toxiques comme les métaux lourds dans l'environnement et peu à peu, conduit à l'apparition de risques nouveaux, encore mal évalués, pour l'équilibre des écosystèmes. La dégradation de l'environnement est, en fait, générale et concerne tous les milieux (air, eau et sol).

Une gamme importante de technologies physico-chimiques est disponible pour décontaminer l'environnement. Un inventaire global des sources de contamination de l'environnement en général et de l'eau en particulier par les métaux lourds existe.

### **I.2. Définition des métaux lourds :**

Les métaux lourds ont des définitions multiples qui dépendent du contexte dans lequel on se situe.

D'un point de vue scientifique et technique, Un métal lourd peut être défini comme[1] :

- Un métal ayant une densité supérieure à 5.
- Un métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ).
- Un métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais généralement en quantités très faibles.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée, car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (exemple:le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux lourds (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation «éléments en traces métalliques» ou éléments traces [2]. Dans certaines publications anciennes, l'appellation de « métal pesant » est souvent utilisée. [3]

Certains métaux peuvent être essentiels à la vie à très faibles doses (oligo-éléments : le sodium, le magnésium, le calcium ...), car ils sont impliqués dans le métabolisme cellulaire,

mais ils sont tous potentiellement toxiques à forte concentration. Parmi les métaux non essentiels à la vie, on peut citer les métaux lourds comme le cadmium, le mercure, le plomb, le nickel.[4]

### **I.3. Les sources de pollution par les métaux lourds :**

Quel est l'impact de la présence des métaux lourds sur l'environnement c'est une question qui peut paraître à certains égards incongrus dans la mesure où les métaux lourds sont introduits dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines.

#### **I.3.1. Les sources naturelles :**

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

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

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

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

#### **I.3.2. Les sources anthropiques :**

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds existants. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques de ces métaux et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...) [3,5].

Le tableau [1], ci-dessous, met en évidence l'importance des émissions de métaux lourds par deux voies différentes.

**Tableau 1 :** Les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [1,3]

Elément	Flux lié —à l'homme (Tonne/année)	Flux naturel (Tonne/année)
Cuivre	35.000	28.000
Cadmium	53.000	31000
Zinc	132.000	45.000
Plomb	331.000	12.000
Nickel	52.000	29.000

**I.4. Normes de rejet des métaux lourds :**

Pour chaque pays, des normes de rejet des eaux résiduaires ont été établies en donnant la concentration maximale que pourrait contenir ces eaux pour chaque métal jugé nocif à l'environnement [7]. Le tableau [3] présente les teneurs limites en métaux lourds dans les ordures ménagères (déchets secs), dans les boues d'épuration, dans les eaux industrielles et dans les égouts publics.

**Tableau 2 .** Normes de rejets des métaux [7,8]

Métal	Teneur moyenne dans les eaux industrielles (mg/l)	Teneur moyenne dans les ordures ménagères (g/t)	Teneur moyenne dans les sols secs (mg/kg)	Teneur moyenne dans les boues d'épuration (g/tMS)	Teneur moyenne les égouts Publics
Cadmium*	0.2	1.6	3	10	0.1
Chrome	3	-	200	1000	2
Mercure	0.01	1	1.5	10	-
Nickel	5.0	48	75	200	2
Plomb	1.1	800	300	80	0.5
Zinc	5.0	-	300	300	2

g/t MS : gramme par tonne de matière en suspension

**I.5. Formes des métaux lourds dans les eaux :**

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes [6] :

- Colloïdale,
- Soluble,
- En suspension.

Le tableau [2] qui suit indique les différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux lourds dans les eaux [I].

**Tableau 3:** Forme de quelques métaux lourds dans les eaux.[1]

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



## I.6. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable :

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau (4), qui présente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

**Tableau 2 :** Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable (9)

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.7. Pollution des eaux par le plomb :

### I.7.1. Origine du plomb :

Le plomb représente 0.002% de la croûte terrestre, son principal minéral est sous forme de sulfure appelé galène ( $\text{PbS}$ ), on le rencontre également sous forme de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_3$  et  $\text{PbCrO}_4$ .

A la surface terrestre, le plomb existe à raison de 13mg/kg. Les principales sources sont les roches désignées métamorphiques, dont la teneur varie entre 5 et 20 mg/kg.

Suite aux échanges naturels multiples qui ont lieu entre les trois composants de l'écosystème air - eau - sol, le plomb constitue au niveau des plantes et des feuilles, l'un des minéraux traces, à savoir un oligo-élément, dans les légumes et les céréales sa teneur entre 0.1 et 1mg/kg de matière sèche. [10]

On le trouve à l'état naturel dans :

- Les poussières de silicate des sols.
- Les fumées volcaniques des silicates.

- Les fumées des feux de forêts [11]

Alors qu'industriellement, on le retrouve principalement dans :

- La métallurgie du plomb.
- L'industrie automobile.
- Les peintures anticorrosion ( $\text{PbO}_2$ )
- le matériel électronique.[11]

### **I.7.2. Toxicité du plomb :**

L'homme ne fixe que 10% du plomb qu'il ingère , la FAO (Food and Agriculture Organisation) et l'OMS l'Organisation Mondiale de la Santé ) ont défini une absorption journalière tolérable de 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de poids corporel , au delà de laquelle il y aurait accumulation. [12]

Le plomb est donc un poison cumulatif, même a faibles doses, il présente un danger.

#### **✓ Chez l'homme :**

L'inhalation ou l'ingestion du plomb posent un danger d'effet cumulatif, les symptômes peuvent comprendre :

- Les maux de tête , de la fatigue extrême , des nausées , des crampes abdominales, des douleurs articulaires , un goût métallique dans la bouche, des vomissements et de la constipation ou des diarrhées sanglantes [13]
- Le plomb est aussi mutagène il peut causer des dommages génétiques.
- Effets nocifs sur le bébé avant sa naissance
- Effets néfastes sur l'appareil reproducteur chez l'homme et la femme [10]
- A forte dose, ce métal provoque le saturnisme.

Deux formes de saturnisme sont connues : la première se manifeste par un dérèglement léger ou sérieux de l'appareil digestif, perte de l'appétit , faiblesse ,générale et fatigue .

La deuxième est un syndrome neuromusculaire qui se manifeste par une faiblesse et

une certaine atrophie des muscles ou leur paralysie. [11]

- **Personnes à risques de saturnisme :**

Les premiers touchés aujourd'hui sont ceux dont le travail les expose continuellement à ce métal. [14]

Le saturnisme touche principalement les enfants habitant des logements anciens et dégradés, ce sont en général des enfants jeunes car ils ont :

- une ingestion importante
- une absorption digestive élevée
- une élimination rénale faible
- un cerveau en croissance plus sensible aux composés toxiques.[15]

- ✓ **Chez les poissons :**

Il provoque des troubles métaboliques importants capables de mettre en danger de façon sérieuse la faune piscicole.[16]



## **II. Procédés de traitement des eaux métallifères**

### **II.1. Introduction**

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 de polluants vers les eaux soient réduits, voire évités, quelles que soient leurs origines ménagère, artisanale, industrielle, agricole ou autres encore.

Pour cela de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des méthodes efficaces permettant d'éliminer les métaux lourds des eaux résiduaires. Parmi ces méthodes, on trouve les méthodes classiques et les méthodes électrochimiques.

### **II.2. Les méthodes classiques**

Parmi ces méthodes, on peut citer.

#### **II.2.1. L'échange d'ions**

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables 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. Aussi est-ce sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont utilisés. [19,20]

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

En 1949, McBurney parvint 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'atteindre une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges. Un développement considérable des applications de ces résines échangeuses d'ions a de ce fait vu le jour.

Les résines se présentent le plus souvent sous la forme de sphérules, plus rarement à l'état de granulas.

Suivant la nature des polluants, quatre groupes d'échangeurs d'ions sont employés [17]:

- Echangeur de cations faiblement acides,
- Echangeur de cations fortement acides,
- Échangeur de cations faiblement/ moyennement basiques,
- Echangeur de cations fortement basiques.

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.

La résine de base contient un polymère styrène- divinylbenzène. Les styrènes sont préparés par condensation de l'éthylène avec le benzène suivi de déshydrogénation [18].

Les domaines d'utilisation sont :

- L'élimination des substances indésirables tels que les polluants cyanurés 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 [11].

Dans le cas des métaux présents à l'état de complexe ou d'acide, 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 matières organiques [20].

L'échange d'ions est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace pour l'élimination des ions métalliques dans l'eau. Certains chercheurs [19] ont montré que l'élimination du nickel dans les eaux de rinçage a été quasi totale.

### **II.2.2. La neutralisation**

La neutralisation est une méthode de dosage des bases et des acides. Elle a pour but [21] :

- De ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7.5 et 8.5).
- De transformer les métaux lourds en composés insolubles sous forme

hydroxydes ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration.

•

Si les métaux lourds se présentent à l'état d'ions complexes, il faut, avant neutralisation, détruire les complexes métalliques, par oxydation [cyanure] ou par réduction (acide chromique) [17].

### II.2.3. La précipitation chimique

Cette méthode consiste à précipiter les métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface et les rejets d'hydrométallurgie. Elle consiste à former, par action de réactifs appropriés, des composés insolubles [22].

L'opération dépend principalement du pH de la solution qui doit être réglé à une valeur optimale. Cette valeur varie de 7 à 10,5 ; le pH peut prendre des valeurs différentes suivant le réactif utilisé. Les réactifs les plus utilisés sont la chaux et le carbonate de soude [11].

Les domaines d'utilisation sont :

- L'élimination du cadmium : le cadmium n'est précipité par la soude et le bit de chaux qu'à partir d'un pH de 9,1 à 9,2. La précipitation est toutefois totale à un pH égal à 10. On effectue la précipitation de préférence avec une solution de carbonate de soude. Dans ce cas, la zone de précipitation du carbonate de cadmium formé se situe entre un pH de 7 et 7,5,
- L'élimination du zinc : Pour le zinc, la zone de précipitation est comprise entre un pH de 7,6 à 9,5 lorsque le réactif utilisé est de la soude [19].

### II.2.4. La flottation

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

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

Ces particules hydrophobes considérées se fixent sur les bulles d'air pouvant être transportées de bas en haut dans une couche d'écume. Parmi les matières flottables, nous pouvons citer : les fibres de cellulose, les boues activées, les bactéries spores isolées, les protéines de poisson, les algues, et le charbon activé ou non activé [23].

### **II.2.5. La coagulation**

La 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 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.

Ces réactions d'oxydoréduction sont capables de colorer et d'oxyder les matières organiques [24].

### **II.2.6. La floculation-coagulation**

En pratique, les floculants les plus courants sont : la chaux , les sels d'alumine , les sels de fer comme le chlorure ferrique, le sulfate ferrique ou le sulfate ferreux, les argiles et les polymères organiques tels que les polyélectrolytes cationiques ou anioniques. Par exemple, la coagulation du zinc par les sels ferriques ou l'alumine est peu efficace. Les taux d'abattement sont estimés respectivement à 53 et 39 %.

La coagulation est aussi un procédé de clarification qui permet d'éliminer les matières en suspension et les colloïdes [25].

### **II.2.7. 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 [26], la membrane ne laissant pas passer les minéraux [21].

Les domaines d'utilisation sont :

- Le dessalement de l'eau de mer,
- La récupération de matière précieuse,
- L'élimination des métaux lourds dans les eaux usées d'ateliers de galvanoplastie. [17]



### II.3. Les méthodes électrochimiques

Toutes ces méthodes font appel à des échanges d'énergie électrique. Par rapport aux procédés physico-chimiques ou aux traitements biologiques, comme le prétraitement, l'électrochimie est une voie attrayante par sa simplicité de mise en œuvre.

#### II.3.1. L'électrolyse

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

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivantes [30] :

**Réaction d'oxydation à l'anode :**  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$  où l'on observe l'apparition de cations.

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

Les domaines d'utilisation sont :

- La récupération des métaux précieux tels que l'Or, l'argent et le platine,
- La récupération de certains métaux lourds tels que le Cadmium, le chrome, le plomb, le zinc, le nickel ou le cuivre,
- La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent par l'intermédiaire des ions ferriques en milieu acide,

#### II.3.2. L'électrodialyse

Dans la mesure où l'on est en présence d'ions, un champ électrique peut être appliqué pour forcer les transferts d'ions. C'est ce qui est réalisé dans les électrodialyseurs.

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

- 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  $\text{OH}^-$  compense le départ des anions [4].

Les domaines d'utilisation sont [21]:

- Le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres,
- La précipitation de saumure,
- La purification des eaux contenant des ions métalliques en même temps que leur concentration et leur récupération,
- La purification des solutions salines d'acides aminés ...etc.

### **II.3.3. Electrolyse- électrodialyse « ou électro-électrodialyse »**

Elle compte les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse entre deux électrodes [4]

Domaine d'utilisation :

La seule application industrielle est la génération de l'acide chromique par le traitement des bains de rinçage en galvanoplastie [17].

### **II.4. 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 mais le coût de cette régénération est élevé [30].

## **II.5. Conclusion**

Les procédés de traitements conventionnels comme la précipitation et l'électrocoagulation s'avèrent onéreux et peu performants surtout lorsque il s'agit de solutions peu concentrées en métaux dessous.

Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires tel que l'électrodialyse et l'osmose inverse limitent leurs utilisations dans l'élimination des métaux.

Grâce aux récents progrès de la biotechnologie, on commence à développer des méthodes d'épuration plus efficaces basées sur l'utilisation de matériaux biosorbants.

Ces propriétés d'adsorption trouvent leurs applications dans la purification des effluents métallifères et dans la récupération des métaux lourds.



### **III. La biosorption des métaux lourds**

#### **III.1. Introduction**

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

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

#### **III.2. Définition de la biosorption**

La biosorption est un terme général utilisé pour décrire tous les processus reliés à la récupération des métaux en présence de biomasse. Elle utilise les produits bruts de biomasse, lesquels sont abondants (en provenance d'industrie) et peu onéreux [28].

La formation de complexes correspond à la fixation des métaux par des groupements fonctionnels situés sur les parois cellulaires de la biomasse [29].

Toutes les biomasses ne présentent pas une capacité d'adsorption élevée. Certaines sont plus performantes que d'autres, cela dépend en fait du système biosorbant / adsorbât [30].

L'intérêt croissant porté actuellement sur ces biomatériaux est basé sur les applications technologiques de cette capacité d'accumulation, connue depuis fort longtemps dans l'élimination et/ou la récupération des métaux lourds à partir des effluents industriels métallifères [30].

#### **III.3. La biosorption et ses domaines d'application**

Il existe des quantités importantes de biomasses qui n'ont pas trouvé jusqu'à présent de valorisation intéressante et qui sont capables d'adsorber naturellement certains éléments toxiques.

Il s'agit de résidus de fermentation industrielle constitués principalement de boues de mycélium de divers champignons cultivés pour produire des enzymes, des acides organiques, ou des antibiotiques. Ces biosorbants pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques.

Leurs utilisations semblent particulièrement intéressantes dans les domaines d'applications suivants : [30]

- Purification des eaux riches en métaux,
- Décontamination des eaux usées radioactives,
- Récupération de métaux précieux en solution très diluée,
- Récupération de métaux dans les solutions de traitement des minerais.

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

- La capacité d'adsorber de très faibles concentrations  $<1$  mg/l de métaux présents dans les solutions,
- La capacité d'adsorber sélectivement un métal tout en laissant les autres métaux en solution,
- La capacité d'éliminer les métaux en solutions en présence de contaminants organiques ou de concentrations élevées en sels de calcium, manganèse, potassium ou sodium,
- La réutilisation de biosorbant plusieurs fois après régénération,
- La disponibilité de biosorbant à très bon marché.

Les réacteurs qui sont actuellement les plus utilisés pour la récupération des métaux, sont les réacteurs u batch, réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé.

### **III.5. Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption**

De nombreuses études très intéressantes ont été menées cette dernière décennie par divers laboratoires européens et nord-Américains pour mettre en valeur la capacité de certains micro-organismes morts ou actifs à accumuler les métaux lourds de façon à trouver une solution à la pollution. Les principaux résultats sont présentés ci-dessous :

SAUTTER et AL [33] ont testé les performances des cellules de *Pseudomonas putida* tuées au fonnaldébyde. Ils ont constaté que les cellules mortes donnent de meilleurs résultats dans l'élimination des ions cadmium par rapport aux cellules vivantes. Leur capacité d'adsorption selon le modèle de Langmuir atteint 24 mgCd/g, environ le double de la capacité que possèdent les cellules vivantes.

BUTTER et AL [34] ont montré que la souche de streptomyces claruligenes peut réduire la concentration du cadmium dans les solutions diluées de 1 à 20 mg/l à une

concentration de 10 µg/l.

La capacité de fixation de cette souche a été évaluée à environ 55 µg Cd/g.

Z.AKSU et COL [35] ont étudié la biosorption des métaux toxiques comme le cuivre, le manganèse, le nickel, et le plomb par une biomasse *Arrhohaner*. L'équilibre du processus d'adsorption est décrit pour ces quatre cas par l'isotherme de Langmuir. Les capacités d'adsorption trouvées sont respectivement de 148 mg Cu<sup>2+</sup>/g, de 406 mg Mn<sup>2+</sup>/g, de 13 mg Ni<sup>2+</sup>/g, et de 130 mg Pb<sup>2+</sup>/g.

Z.AKSU [35] a étudié la biosorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur une biomasse *C.vulgaris* dans un système batch à une température et pH donnés. La biomasse présente une grande capacité de biosorption à une température de 20°C, à un pH initial de 4 et à une concentration initiale de cadmium de 200mg/l. La capacité de biosorption diminue de 85,3 à 51,2 mg Cd/g lorsque la température passe de 20 à 50 °C avec la même concentration initiale.

KAPOOR et COL [36] ont développé une technologie permettant d'extraire les ions métalliques lourds toxiques des eaux de rejets. Dans cette étude, le potentiel de la bactérie à savoir *Aspergillus niger*, à extraire les ions Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>, est évalué. L'*Aspergillus niger* prétraitée pendant 15 min dans une solution 0,1 N de NaOH à l'état d'ébullition a une capacité d'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> plus élevée que celle de la biomasse vivante. Par contre la biomasse *Aspergillus niger* vivante et non traitée est plus efficace dans la biosorption du Ni<sup>2+</sup>.

Dans la biosorption du cadmium l'équilibre est atteint au bout de 5 h Pour le cuivre et le nickel l'équilibre est atteint en 6h et 8 h respectivement.

SAR et COL [37] ont étudié la capacité de biosorption du nickel et du cadmium par la biomasse *Pseudomonas aenaginos*. La biomasse montre des capacités de biosorption significatives de l'ordre de 256 mg Ni<sup>2+</sup>/g et de 137,6 mg Cd<sup>++</sup>/g.

### III.4. Mécanisme de biosorption

Selon le biosorbant utilisé, plusieurs mécanismes de biosorption sont proposés :

#### a- Cas des champignons

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse appelée « mycelium », elle forme la partie végétative des champignons qui les différencie des

organismes, sa paroi contient une forte proportion d'une substance nommée chitosane ainsi que des groupements anioniques.

Le mécanisme de biosorption a été étudié de manière approfondie sur la fongique *Rhizopus arrhizus* dans le cas particulier de l'uranium et du thorium, la complexité de la biosorption réside dans le fait qu'elle fait intervenir phénomènes tels que la complexation, l'échange d'ions, l'adsorption.

Dans ce cas, deux hypothèses ont été formulées :

### 1. Cas du *Rhizopus arrhizus* / uranium ou la biosorption fait intervenir trois processus :

- Processus A: formation d'un complexe entre l'uranium et la chaîne de chitine de la paroi cellulaire du champignon, l'aminé de chaque chitine est supposé être le site actif de la coordination de l'uranium.
- Processus B : adsorption de l'uranium sur la paroi.
- Processus C : hydrolyse du complexe chitine / uranium formé durant le processus A.

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

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

Ces deux processus apparaissent, contrairement au système *Rhizopus arrhizus* / uranium.

Les sites actifs de la paroi des champignons sont: L'aminé de la chitine, la chitosane, les polysaccharides ainsi que des groupements anioniques.

La biomasse *Rhizopus arrhizus* a été également utilisée pour adsorber d'autres métaux lourds tels que le zinc, le cadmium et le plomb. [31]



### **b- Cas des bactéries**

Les bactéries sont des procaryotes, ce sont les plus petits organismes connus doués de métabolisme capable de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives.

On distingue deux sortes de bactéries GRAM<sup>+</sup> et GRAM<sup>-</sup>. Le mécanisme d'adsorption des métaux dépend de la nature de bactérie. [16]

#### ➤ **cas des bactéries gram<sup>+</sup>**

La structure de la paroi des bactéries gram<sup>+</sup> est épaisse de 20 à 80 nanomètres .elle offre un aspect homogène.

La capacité d'adsorption est élevée du fait que la paroi a une forte densité de charge de peptidoglycane responsables de l'adsorption et de la complexation des métaux, en particulier des cations métalliques divalents.

Dans le cas particulier de *Bacillus subtilis*, le mécanisme consiste en une adsorption, une complexation et une précipitation des métaux sur la paroi cellulaire.

L'acide teichoïque est également un site d'adsorption important, de même les protéines sont efficaces pour la complexation des métaux.

Ainsi de part sa structure, les sites actifs sont nombreux (peptidoglycane, acide teichoïque,...) et en relation avec les métaux en solution, il est tout à fait logique que les bactéries gram<sup>+</sup> aient une capacité d'adsorption plus élevée que les bactéries gram<sup>-</sup>. [31]

#### ➤ **cas des bactéries gram<sup>-</sup>**

La structure de la paroi des gram<sup>-</sup> est de 10 à 15 nanomètres , elle a une structure stratifiée complexe, elle est formée d'une membrane externe non rigide composée essentiellement de lipopolysaccharides , d'une couche de peptidoglycane prise entre la membrane cytoplasmique et l'enveloppe externe . [16]

Le mécanisme repose sur le fait que les métaux se déposent tout au long de la couche de peptidoglycane, et qu'il y a complexation avec les groupements polaires de la couche externe (lipopolysaccharide). En effet, cette paroi est anionique, elle réagit avec les métaux. [32]

De même, les phospholipides et les protéines semblent également être des sites d'adsorption.

De manière générale, il a été observé que les gram<sup>-</sup> avaient des capacités d'adsorption inférieures aux bactéries gram<sup>+</sup>.

GALDIERO et AL [31] confirment le fait que les bactéries gram<sup>+</sup>, dans la plupart des cas observés, ont une capacité d'adsorption plus élevée que celle des bactéries gram<sup>-</sup> dans un rapport de 1/10.

Ceci s'explique par le fait que le peptidoglycane qui semble être le site le plus actifs lors de l'adsorption, est dans le cas des bactéries gram<sup>-</sup>, entouré de la couche externe, il est donc d'accès plus difficile. [16]

### c- Cas des actinomycètes

Comme tous les actinomycètes sont GRAM<sup>+</sup> le mécanisme de biosorption de ces derniers est équivalent à celui des bactéries GRAM<sup>+</sup> détaillé ci dessus. [16]

## III.6. La biomasse sélectionnée

*La Pleurotus Mutilus ou Omphalina Mutila* [38]

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

Chapeau 0,5-3 cm, plan-convexe parfois à aspect pétaloïde, marge onduleuse plus ou moins incisée, lisse, blanc à crème et alors pâlisant en blanc d'aspect soyeux. Lames décourbées, moyennement serrées, plus ou moins fourchues, blanches. Stipe central ou latéral, totalement et très finement pruineux, 0,5-1,5 x 0,2-0,4 cm, blanc. Chair très mince et fragile, blanche, insipide et inodore. Sporée blanche, spores larmiformes à ovoïdes, lisses, non amyloïdes, hyalines au microscope, 7-9 x 4-4,5 µm. Pas de cystides, hyphes bouclées. La pleurotus mutilus est une bactérie mycélienne gram positive appartenant à la famille des actinomycètes. C'est une bactérie filamenteuse. Son appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon.

Elle forme un vrai mycélium dont le développement est à la fois souterrain et aérien. La Pleurotus Mutilus produit le Pleuromutiline, antibiotique destiné aux animaux. L'abondance et la diversité structurale des antibiotiques synthétisés par ces bactéries ne se retrouvent dans aucun autre genre bactérien.

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

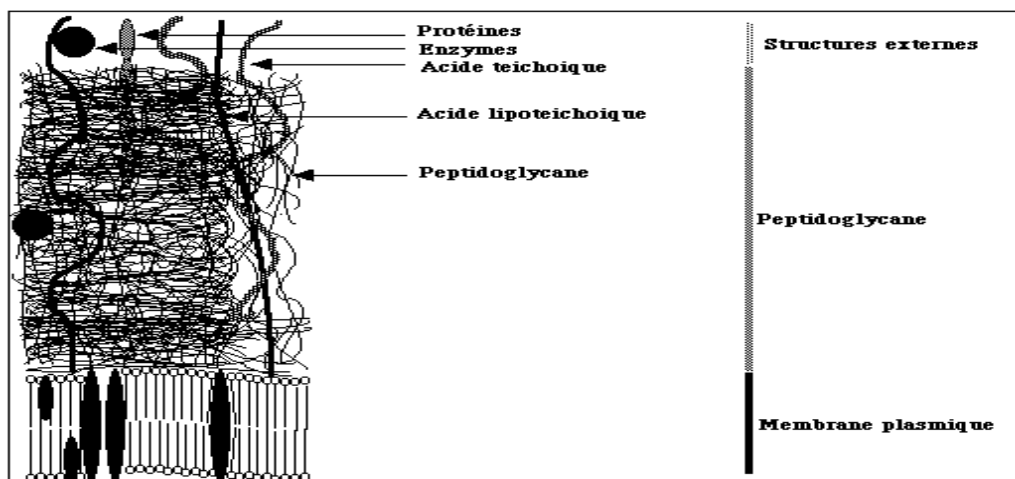
- La biomasse a une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de flocc ainsi que leur séparation de la phase aqueuse.
- La biomasse peut être régénérée, ce qui permet sa réutilisation,

- La paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram positives contient de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs.
- Les sites actifs présentent une affinité pour les cations métalliques divalents.
- La biomasse est disponible en grande quantité et à bon marché.

### III.7. Structure chimique de la paroi cellulaire de la Pleurotus Mutilus

La paroi cellulaire est le siège du phénomène de biosorption, chez les pleurotus mutilus gram positive. Cette paroi est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide teichoïque comme le montre le schéma suivant (figure1).

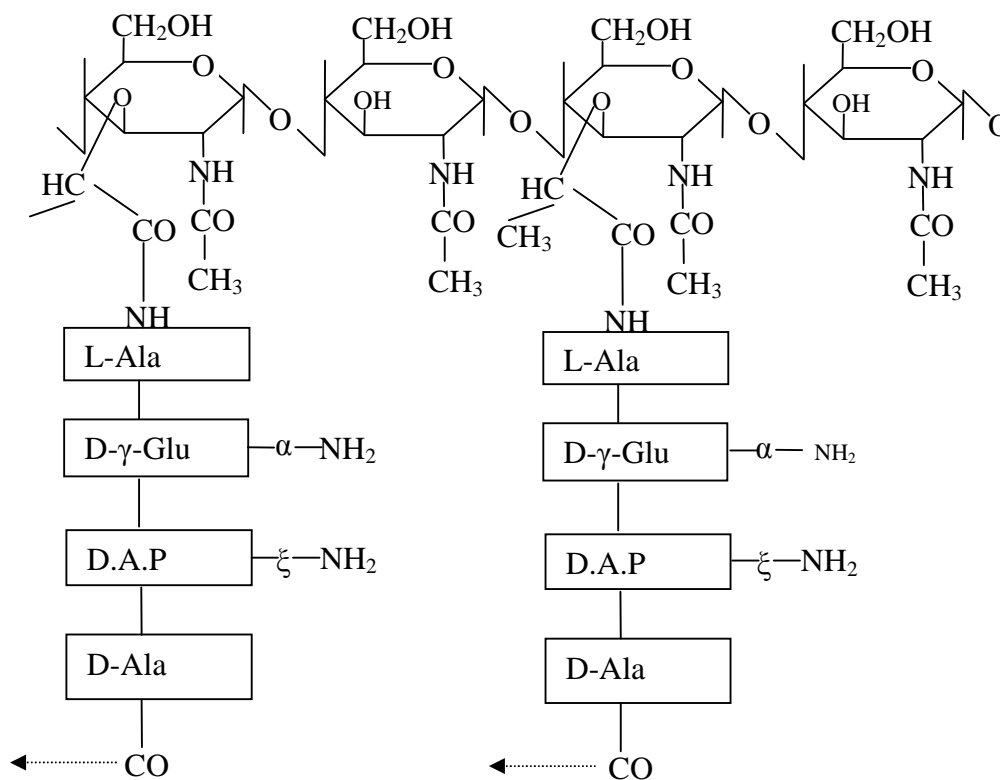
La structure de la paroi des bactéries gram positives est épaisse de 15-80 nm- Elle protège la cellule et confère sa forme à la bactérie



**Figure 1:** Structure chimique de la paroi cellulaire de la Pleurotus Mutilus[39]

#### III.7.1. Le peptidoglycane

Le peptidoglycane est un hétéropolymère : il est composé de chaînes glucidiques reliées les unes aux autres par des chaînons peptidiques. La macromolécule réticulée tridimensionnelle est ainsi constituée et sa solidité dépend de l'importance des interconnexions. La chaîne polysaccharidiques est formée de chaînons N-Acétyl Glucosamine, acide N-Acétilmuramique. Les chaînes peptidiques formés au minimum de quatre aminoacides (par exemple D-Alanine, L-Glycine, D-Lysine, D-Alanine) sont toujours fixées sur l'acide muramique. Ces térapeptides sont reliés directement entre eux ou par une courte chaîne peptidique (la chaîne interpeptidique).[40]



**Figure 2.** principe de l'architecture du péptidoglycane

### III.7.2. L'acide teichoïque

Les acides teichoïques représentent le deuxième composant des bactéries Gram positive. Ils constituent jusqu'à 50 % du poids sec de la paroi et 10 % du poids de la cellule totale. Ce sont des polymères de glycérol ou de ribitol liés par des groupes de phosphate. Les acides teichoïques sont associés en plus à des sucres et à des acides aminés. La charge négative des acides teichoïques contribue également négativement à la charge de l'enveloppe gram positive des cellules.

L'acide teichoïque, se composant de glycérol, de phosphates, de ribitol d'alcool, de sucre, se produit en polymères jusqu' à 30 unités, du fait de sa propriété ionique, l'acide teichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques. Il joue donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption [41].



## **IV. Généralités sur l'adsorption**

### **IV.1.Introduction :**

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

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

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

### **IV.2. Définition :**

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

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

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

Le terme « surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide [42]

Le support qui est le siège de cette adsorption est la pleurotus mutilus dans notre cas, le composé fixé est le plomb.

### **IV.3. Origine et types du phénomène d'adsorption :**

#### **IV.3.1-Origine :**

Le phénomène d'adsorption se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide avec une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide. [34]

Ce phénomène résulte des interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant, qui mettent en jeu des forces de natures différentes, de type physique et/ou chimique. [44]

- **Forces attractives de nature physique :**

Elles comprennent les forces de VAN DER WAALS, ces forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur une substance quelconque. L'intensité de ces forces peut être déterminée par mesure des différentes chaleurs d'adsorption (l'adsorption étant exothermique). [44]

- **Forces attractives de nature chimique :**

Elles sont responsables des liaisons chimiques entre les atomes lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons, et en conséquence destruction de l'individualité des molécules, les énergies mises en jeu sont plus élevées. [45]

#### **IV.3.2. Types du phénomène d'adsorption :**

La force mise en jeu et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer ces adsorptions en deux types :

- **Adsorption physique :**

L'adsorption physique est due à des forces d'attraction secondaires dites de VAN DER WALLS

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus ou moins grandes, ces quantités sont proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant.

En règle générale cette adsorption donne lieu à un équilibre rapide sauf dans le cas où le phénomène est limité par des étapes de diffusion dans les pores.

L'adsorption physique est complètement réversible. Les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature de l'adsorbant [43]

- **Adsorption chimique :**

L'adsorption chimique implique un transfert d'électrons entre l'adsorbât et la surface du solide, il y a formation d'une liaison chimique.

Comme les réactions chimiques, la chimisorption nécessite une énergie d'activation, elle peut avoir lieu à une vitesse appréciable au dessus d'une certaine température. C'est un phénomène spécifique qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbât et un adsorbant.

La chimisorption peut être réversible comme elle peut ne pas l'être. Un changement chimique de l'adsorbât est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption, la chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole. [46]

**Tableau 5** : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique. [46]

<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique.
La température du processus est relativement basse comparée à la	La température du processus est plus élevée que la température d'ébullition de
La désorption est facile .	La désorption est difficile .
Les énergies mises en jeu sont faibles	Les énergies mises en jeu sont élevées.
L'individualité des molécules est	Destruction de l'individualité des molécules
Adsorption exothermiques (10.000	Adsorption exothermique (10.000-100.000
Cinétique très rapide	Cinétique très lente .
processus non spécifique.	processus spécifique.

- **Autres types d'adsorption :**

- ✓ **L'adsorption statique :**

Le simple contact d'un fluide avec un adsorbant provoque dans un mélange une diminution de la concentration du composé adsorbé. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact, dans une cuve agitée, soit utilisé pour obtenir une purification du produit industriel qu'on désire purifier.

Ce type d'adsorption est appliqué dans le but d'effectuer une étude du phénomène d'adsorption avec un parfait contrôle des différents paramètres expérimentaux. [43]

- ✓ **L'adsorption dynamique :**

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbât percole en continu à travers un lit d'adsorbant, contenu soit dans un filtre industriel, soit dans des minicolcones de laboratoire.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend des paramètres de l'adsorption tel que la nature et le type de l'adsorbant, la concentration et la nature des substances à adsorber, mais aussi d'autres facteurs tels que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion et d'adsorption-désorption. On est aussi amené dans



ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner l'adsorbant et ceci en faisant des prélèvements de l'échantillon à différents niveaux tout le long de la colonne. [47]

#### **IV.4. Les adsorbants :**

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs.

La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées [48].

Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. [48]

##### **IV.4.1. Les caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbant**

Comme nous l'avons déjà mentionné, la surface spécifique est l'une des caractéristiques principales d'un adsorbant. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes.

- La surface spécifique est une mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.
- La distribution de la taille des grains permet de déterminer certains facteurs tels que la perte de charge lors de l'écoulement du fluide à travers l'adsorbant.
- Le choix de la taille des grains est un compromis entre un bon contact adsorbant-adsorbant, ce qui demande une fine granulométrie et une perte de charge minimum.
- La distribution des tailles des pores détermine la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle renseigne sur la facilité d'accès aux sites internes d'adsorption. [49]

Actuellement les différentes industries utilisent les adsorbants suivants :

- Gel de silice
- Alumine de bauxite activée

- Les zéolithes (tamis moléculaires)
- Kiseighurs (appartenant à la famille des algues)
- Charbon actif
- Terres décolorantes (argiles) [50]

#### **IV.5. le mécanisme d'adsorption :**

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption.

Il est admis, en général que le processus dynamique de l'adsorption tant en phase liquide que gazeuse peut être divisé en 3 étapes :

##### **1- le transfert de masse externe :**

Cette étape implique le transfert de l'adsorbant de la phase liquide à la surface de la particule d'adsorbant.

##### **2- le transfert de masse interne :**

Cette étape implique la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant.

##### **3- l'adsorption :**

Cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide, et si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, faisant ainsi intervenir les paramètres classiques du transfert de masse (diffusivité moléculaire, nombre de Reynolds....") auxquels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage turbulent de l'adsorbât sur l'adsorbant.

Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. [51]

#### **IV.6. facteurs influençant l'adsorption :**

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

##### **IV.5.1. La nature de l'adsorbant:**

Généralement les adsorbants se divisent en deux groupes :

- **Les adsorbants polaires :**

On peut citer le gel de silice, l'alumine... etc, ils adsorbent préférentiellement des corps polaires, ils sont utilisés pour l'adsorption de l'eau, de l'alcools, des amines, et des hydroxydes en général. [52]

- **Les adsorbants non polaires :**

On peut citer le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires [52]

#### **IV.6.2. Le type d'adsorbant:**

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

- **La surface spécifique :**

Elle s'étend de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  à plus de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , c'est à dire l'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface.

A titre d'exemple : les adsorbants naturels (argiles, zéolites....) ont une faible surface spécifique de l'ordre 50 à  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . [53]

- Le volume des pores et leurs distributions.
- Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant [51]

#### **IV.6.3. Les concentrations des substances à adsorber :**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la surface de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables, plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant. La longueur de la chaîne linéaire augmentant le nombre d'atomes de carbone rend la molécule hydrophobe donc, plus adsorbable. [51]

#### **IV.6.4. La nature des substances à adsorber :**

L'adsorption dépend aussi des caractéristiques de l'adsorbât tel que la polarité, le poids moléculaire et la structure moléculaire.

#### **IV.6.5. Les facteurs physiques :**

##### **1- l'agitation :**

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption. [54]

## 2- La température :

La température est un facteur très important, elle influe sur le degré de déplacement des particules, plus la température est faible et plus la quantité adsorbée est élevée. Par contre l'augmentation abaisse le taux de saturation. [49]

### IV.7. Classification des isothermes d'adsorption :

Les isothermes sont le plus souvent utilisées pour présenter le phénomène d'adsorption. L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à BRUNAUER, EMMET et TALLER de proposer cinq types d'isothermes :

- **Isotherme de type I :**

Ce type d'isotherme est relatif à la formation d'une couche mono moléculaire adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à macropores de diamètre inférieur à 25°A. figure (3-a) [46]

- **Isotherme de type II :**

Elle se rencontre très fréquemment et s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire.

Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée. Les polycouches commencent alors à se former.

Le nombre de polycouches peut être très important, ce type d'isotherme est obtenu pour les solides peu poreux, ou ayant des pores de diamètres supérieurs à 500Å. figure (3-b) [46]

- **Isotherme de type III :**

Ce type d'isotherme est relativement rare, et indique la formation de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire. Figure(3-c) [46]

Les isothermes de type I, II, III, sont réversibles, la désorption suit le même chemin

que l'adsorption. [46]

- **Isotherme de type IV :**

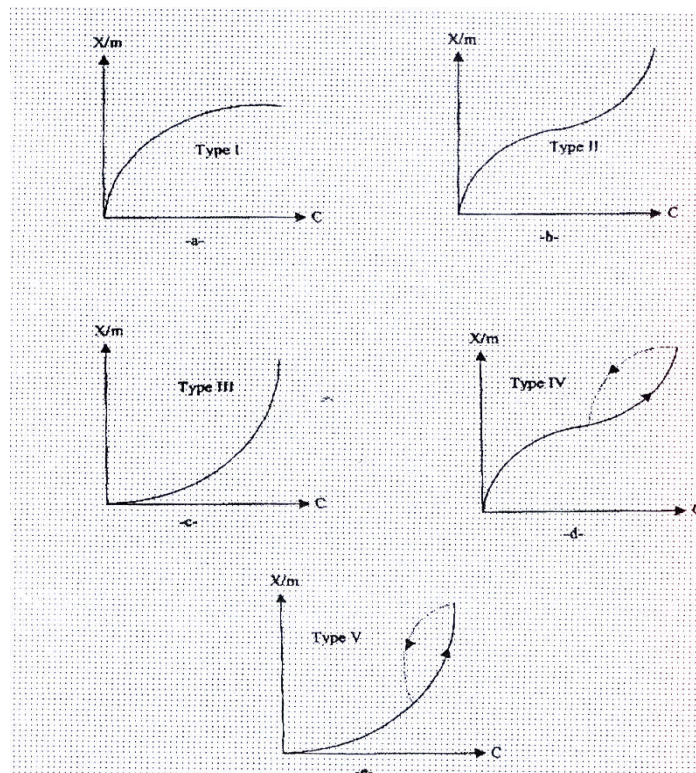
Ce type d'isotherme est obtenu dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000Å.

Par augmentation de la pression, il y a formation de couches poly moléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque. figure (3-d) [46]

- **Isotherme V :**

Ce type d'isotherme est similaire à l'isotherme du type III aux faibles pressions c'est-à-dire que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

C'est une isotherme très rare caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV .figure (3-e) [46]



**Figure 3.** Les isothermes d'adsorption

#### IV.8. Equations des différentes isothermes d'adsorption :

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit de l'isotherme d'adsorption. [43]

##### IV.8.1. Adsorption en monocouche :

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche mono moléculaire d'adsorbât, elle est régie par les lois suivantes :

###### a. Equation de Langmuir :

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

$$q = q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (1)$$

Avec

- q: quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).
- $q_m$  : capacité d'adsorption ultime (mg/g).
- $C_e$ : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- b : constante de Langmuir.

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

$$C_e/q = (K_D/q_m) + (C_e/q_m) \quad (2)$$

La théorie de l'équation de langmuir est la première à être utilisée pour décrire l'adsorption des molécules gazeuses sur la surface des métaux. Elle repose sur deux hypothèses fondamentales qui sont:

- l'adsorption se produit sur des sites bien déterminés et spécifiques.
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et auxquelles Wolkeintein

introduit deux autres formes :

- **1<sup>ère</sup> forme** : le nombre total des sites d'adsorption ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.
- **2<sup>ème</sup> forme** : la nature de fixation de l'adsorbât sur l'adsorbant ne change pas avec le temps. [49]

### b. Equation de Freundlich :

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

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

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

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

Ou :

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

C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg /l ou mole/l)

K et 1/n : constantes de Freundlich, associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption . [55]

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

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

$$\text{Log } q = \text{Log } K + 1/n \text{Log } C_e \quad (4)$$

### IV.8.2. Adsorption en multicouche :

- **Isotherme de Brunauer-Emmett-Teller. (B.E.T) :**

La théorie de B.E.T étend le raisonnement de Langmuir à l'adsorption en multicouche en émettant les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement (quantité d'adsorption de la première couche est différente de la deuxième couche).
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- La coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible. Donc l'isotherme de B.E.T est un modèle très récent qui traduit une adsorption en multicouches ; il est décrit par l'équation suivante :

$$X = \frac{q_m \cdot A C_0}{(C_s - C_e)[1 + (A-1)C_e/C_L]} \quad (5)$$

Avec : X : Quantité de soluté adsorbée (g).

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

$C_L$  : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l)

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface

$q_m$  : capacité d'adsorption ultime (mg/g) [32]

#### IV.9.Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [32].

Cette vitesse globale est régie par :

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

##### IV.9.1.Constante de vitesse d'adsorption

La constante de vitesse d'adsorption  $K_v$  est donnée par la relation de LAGERGREEN [56] ci dessous :



$$\text{Log} \frac{(q_e - q)}{q_e} = \frac{-K_v \cdot t}{2,3} \quad (6)$$

- Avec :
- $q_e$  : quantité du soluté à l'équilibre (mg/g).
  - $q$  : quantité du soluté adsorbé (mg/g) au temps  $t$
  - $t$  : temps (s) .
  - $K_v$  : constante de vitesse d'adsorption ( $s^{-1}$ ).

#### IV.9.2. Modèles de transfert de matière externe

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé repose sur l'application de la loi de FICK, en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

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

$$dQ/dt = -\beta_L S(C - C_s) \quad (7)$$

$$S = 6 \cdot C_B / d_p \cdot \rho_{app}$$

- Avec :
- $C$  : concentration de soluté en solution au temps  $t$  ( $g/m^3$ ).
  - $C_s$  : concentration du soluté dans la particule du solide ( $g/m^3$ ).
  - $\beta_L$  : coefficient de transfert de matière externe ( $m \cdot s^{-1}$ ).
  - $S$  : surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ).
  - $C_B$  : concentration en biomasse ( $kg/m^3$ )
  - $d_p$  : diamètre moyen du grain de la biomasse (m)
  - $\rho_{app}$  : masse volumique apparente. ( $kg/m^3$ )

Le coefficient global de transfert de matière  $\beta_L$ .  $S$  est déterminé par la pente de la courbe d'équation suivante à  $t=0$ .

$$C_e/C_0 = -\beta_L \cdot S \cdot t \quad (8)$$

McKAY [1], a proposé un autre modèle en considérant toujours que la concentration de soluté au voisinage de la surface de l'adsorbant est nulle.

#### IV.9.3-Modèle de Transfert de Matière Intra particulaire

WEBER et MOKRIS [1] ont établis un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire et qui nous permet de déterminer le coefficient de vitesse de diffusion interne  $K_i$

$$q = K_i \cdot t^{1/2} \quad (9)$$

Avec:  $q$ : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

$t$ : temps (s).

$K_i$ : coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g<sup>1/2</sup>).

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

Le modèle d'URANO et TACHIKAWA [1], décrit par l'équation ci-dessous permet de déduire le coefficient de diffusion intraparticulaire  $D_i$ .

$$\text{Log}[1 - (1/q_m)] = \frac{-4 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot t}{2.3 d_p^2} \quad (10)$$

Avec:  $q$ : quantité du soluté adsorbé au temps  $t$  (mg/g).

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

$d_p$ : diamètre de la particule adsorbante (m).

$D_i$ : coefficient de diffusion intraparticulaire (m<sup>2</sup>/s).

#### IV.10. domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- Séchage
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Décoloration et traitement des eaux.

#### **IV.11.La desorption**

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse et la moins bien connue de l'opération de l'adsorption.

On peut envisager les différents modes de désorption suivantes : [36]

- **désorption par élévation de température**

L'apport de chaleur peut être direct par circulation d'un gaz chaud ou indirect par l'intermédiaire d'un échangeur, ce mode de désorption n'est effectivement applicable que pour des adsorbants suffisamment stables à la chaleur. [49]

- **désorption par diminution de pression**

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

- **Désorption par élution**

Le lit est balayé par un fluide non adsorbable ou beaucoup moins adsorbable que le corps à désorber. En outre, ce fluide doit être facilement séparable de l'adsorbât. Dans le cas des gaz, il sera souvent intéressant d'utiliser un gaz condensable et susceptible d'être distillé. [49]

- **Désorption par déplacement**

Dans ce cas, l'adsorbent est balayé par un fluide plus adsorbable que l'adsorbat qui le déplace. Son avantage est de fournir un produit de désorption concentré sans risque de destruction de l'adsorbât. L'inconvénient est qu'il faut ensuite désorber l'agent de déplacement. [49]



## V. Caractéristiques du biosorbant

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

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

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

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

### V.1. préparation de la biomasse:

#### V.1.1. Prétraitement physique :

Ce Prétraitement consiste en plusieurs lavages répétés à l'eau distillée. La biomasse est ensuite séchée à l'étuve à une température de 50 ° C pendant 24 heures, avant de subir un broyage mécanique et enfin un tamisage pour obtenir des granulométries entre 38 et 150 µm.

#### V. 1.2 Prétraitement Chimique :

Ce traitement consiste à mettre 5g de la biomasse dans 500 ml d'une solution de NaOH(0.1N) sous une agitation de 250trs/mn , pendant une durée de 30mn. La biomasse est ensuite séchée à l'étuve à une température de 50 ° C pendant 24 heures, avant de subir un broyage mécanique et enfin un tamisage pour obtenir une granulométrie comprise entre 38 et 150 µm.

Le traitement par la soude a pour but de générer d'autres sites actifs sur la paroi de la biomasse sans modifier sa nature structurale. Il est à mentionner que ce traitement chimique est largement appliqué à la majorité des biomasses mycéliennes utilisées dans les processus de biosorption

### V.2. les caractéristiques de la biomasse

#### V.2.1- Caractéristiques physico-chimiques :

- **Granulométrie :**

Les granulométries des poudres sont obtenues par un système de tamisage, dont les

diamètres sont compris entre 38 et 150 $\mu$ m.

- **Le taux d'humidité**

Le biosorbant de masse  $M_0$  est soumis à un séchage dans l'étuve à une température de 110°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $M_i$  après une durée de 24 heures. L'humidité est donnée par la relation suivante :

$$h = (M_0 - M_i) / M_0 \quad (11)$$

Avec : h : humidité en pourcentage (%)

$M_0$  : masse du biosorbant avant le séchage. (g)

$M_i$  : masse du biosorbant après le séchage (g)

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

- **La densité réelle :**

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

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

$$\rho_r = M_0 / [V_T - (M_m / \rho_m)] \quad (12)$$

Avec :  $M_0$  : masse du biosorbant (g).

$\rho_m = 0.792$  g/cm<sup>3</sup>: masse volumique du méthanol.

$V_T$  : volume total du pycnomètre = 10 ml

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

- **Densité apparente :**

La méthode consiste à remplir un pycnomètre de volume de 10 ml par une quantité de

biosorbant de masse  $M$ . On fait secouer l'ensemble pour éviter l'adhésion des particules sur les parois du pycnomètre, et d'assurer ainsi un bon tassement des grains.

La connaissance de la tare et de la masse totale, permet de calculer la masse de l'échantillon  $M$ .

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

$$\rho_{app} = M/V \quad (13)$$

Avec :  $M$  : masse de l'échantillon (g).

$V = 10$  ml : volume du pycnomètre.

**Tableau 6.** Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant

Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	38 à 150	38 à 150 biomasse traité par NaOH (0.1N)
Humidité H(%)	2,81	4,18
Densité réelle $d_r$	1,486	1,469
Densité apparente $d_{app}(\text{g}/\text{cm}^3)$	0,87195	0,85293
Potentiel zéta $\xi$ (volt)	-0,070	-0,081

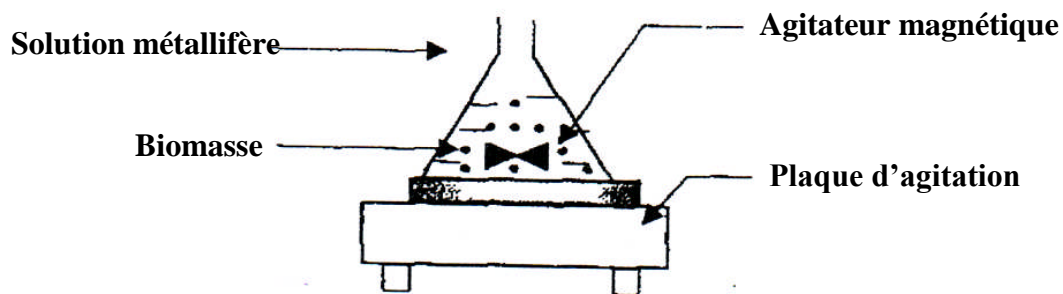
## VI. Etude expérimentale de l'adsorption du plomb

### VI.1. Introduction:

Notre partie expérimentale porte sur l'étude de l'aptitude de la biomasse *Pleurotus Mutilus* prétraitée à adsorber le plomb en milieu aqueux. L'influence de quelques paramètres à savoir le temps de contact et la concentration initiale en ions métalliques sur le phénomène d'adsorption ont été étudiées.

### VI.2. Mode opératoire :

Durant toutes les expériences effectuées en BATCH, figure (4), le contact entre la biomasse et les ions métalliques a été réalisé sous agitation dans un bêcher. L'agitation a pour but d'homogénéiser la solution métallifère.



**Figure 4.** Schéma du dispositif expérimental en mode BATCH

### VI.3. Méthode d'analyse :

Les échantillons sont acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 50% avant d'être analysés afin de conserver et de solubiliser les métaux lourds en solution.

Les concentrations résiduelles du plomb  $\text{Pb}^{2+}$  sont mesurées directement par un spectromètre d'absorption atomique à flamme.

### VI.4. Métal à adsorber :

Il s'agit d'un métal : le plomb  $\text{Pb}^{+2}$  combinés sous forme de sels  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$



**Tableau 7.** Solution utilisée pour la biosorption

Nom moléculaire	Poids moléculaire (g)	Formule chimique	Pureté (%)
Nitrate du plomb	331.20	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99

**Tableau 8.** Caractéristiques du métal à adsorber.

Nom moléculaire	Poids moléculaire (g/mol)	Formule chimique
Plomb	207.21	Pb <sup>+2</sup>

## VI.5. Resultats et discussions :

### VI.5.1. Etude cinétique de la biosorption:

L'étude cinétique de la biosorption du plomb par la biomasse consiste à la mesure des concentrations résiduelles des ions Pb<sup>2+</sup> en fonction du temps pour une durée de 5 h.

- **Dispositif expérimental :**

L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

- Concentration initiale du plomb C<sub>0</sub>=50 mg/l
- pH initial de la solution du plomb égale à 6
- Concentration en biosorbant m=3g/l
- Température T=20°C
- Volume de la solution V=500ml.
- Vitesse d'agitation de 250 tr/min.

Des prélèvements de 5 ml ont été effectués à des temps déterminés. Les différents échantillons ont été filtrés et dilués jusqu'à 15 ml et acidifiés au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique 50 % avant d'être analysés.

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

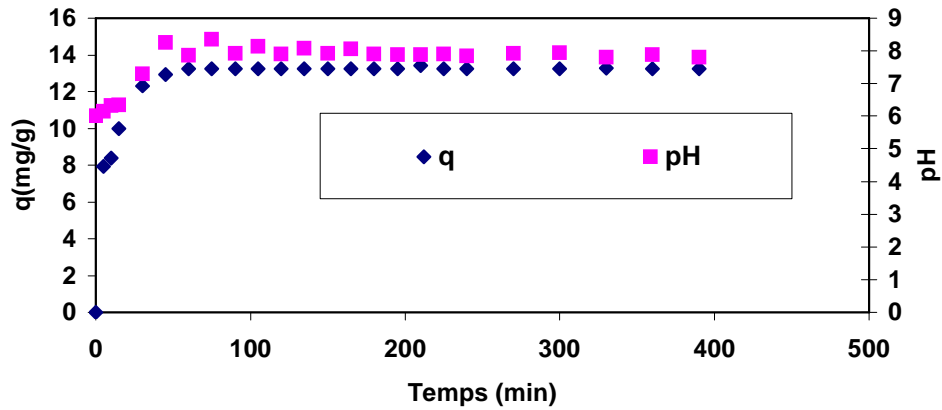
$$q = (C_0 - C_e) / m \quad (\text{mg/g}) \quad (14)$$

Avec :  $m$  : la concentration en biosorbant (g/L).

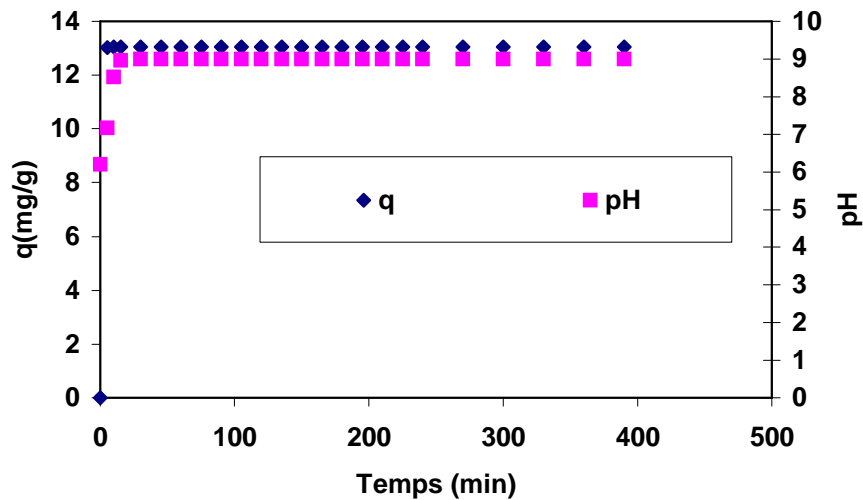
$C_o$  : concentration initiale du métal en solution (mg/L)

$C_e$  : concentration finale ou résiduelle du métal en solution (mg/L).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figure suivantes 5 et 6.



**Figure 5.** Evolution de capacité de biosorption du Plomb sur une biomasse brute



**Figure 6 :** Evolution de capacité de biosorption du Plomb sur une biomasse traitée avec NaOH et du pH en fonction du temps.

La première remarque que nous pouvons faire à la lecture de ces résultats est que la biomasse traitée à la soude est plus performante que la biomasse brute. En effet, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour la biomasse traitée est beaucoup plus court que celui de la biomasse brute.

Globalement, la cinétique d'échange des ions  $Pb^{2+}$  aux concentrations considérées s'exprime en différentes courbes qui peuvent se subdiviser en deux parties :

**1<sup>ère</sup> partie** : pour un temps plus long, la quantité de  $Pb^{2+}$  fixée sur la biomasse augmente jusqu'à l'occupation de tous les sites d'adsorption.

**2<sup>ème</sup> partie** : Elle s'étale au-delà de 1h pour la biomasse brute et au-delà de 5 min pour la biomasse traitée.

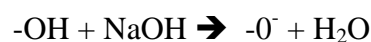
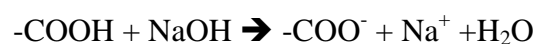
Au-delà de ces temps la cinétique d'échange des ions  $Pb^{2+}$  sur la biomasse est représentée par un palier. Ce palier montre que nous avons déjà atteint la fin du processus d'échange des ions. Ce palier peut aussi vouloir dire qu'un certain nombre d'ions se fixent pendant que d'autres désorbent de la biomasse et passent en solution.

On remarque que les capacités d'adsorption de la biomasse à l'équilibre ont atteint les valeurs respectives suivantes : 13.26 mg/g sur une biomasse brute et 13.00 mg/g avec une biomasse traitée avec NaOH à des temps d'équilibre respectivement : 1h et 5min.

Ces temps d'équilibre sont pris lors des différentes manipulations comme une référence à la saturation des sites responsables de la biosorption.

Le phénomène d'adsorption du plomb par la biomasse peut être expliqué par la présence dans la structure du *Pleurotus Mutilus* des groupements suivants :  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ .

La biomasse possède des sites extrêmement réactifs avec le plomb permettant de former avec ce dernier des complexes très stables selon les réactions suivantes :



La grande affinité des groupements  $-COOH$ ,  $-OH$  pour les ions  $Pb^{2+}$  permet de supposer que dès les premiers instants de contact entre la biomasse et la solution une grande quantité de plomb est captée par ces fonctions en un temps très court.

La rapidité de l'adsorption dès les premières minutes de l'essai, permet de supposer que l'adsorption se fait à la surface externe de la biomasse.

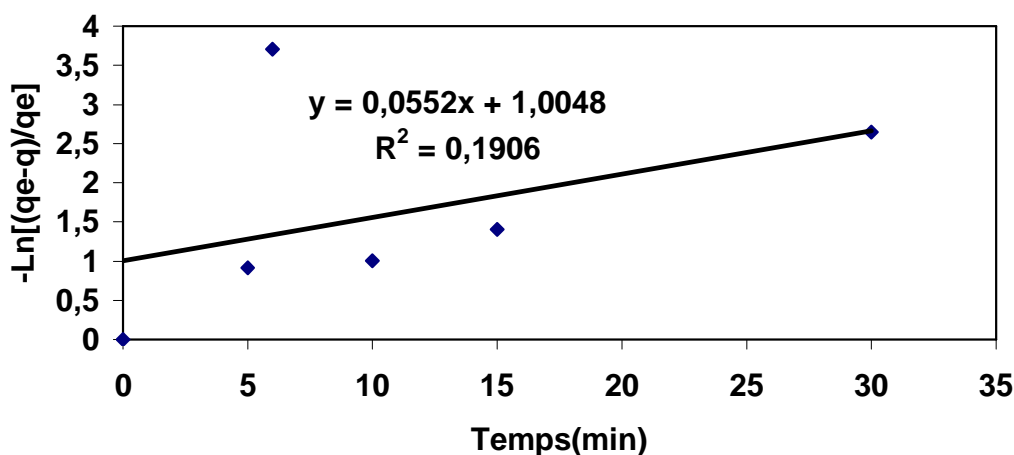
En conclusion, nous pouvons dire que ces résultats montrent que l'échange d'ions aux concentrations utilisées se fait au bout d'un temps relativement court. Ce sont des cinétiques

rapides qui sont dues à la grande réactivité de la paroi de la biomasse. En effet la biosorption des ions dépend fortement de la protonation ou la déprotonation des groupements fonctionnels présents sur la paroi de la biomasse.

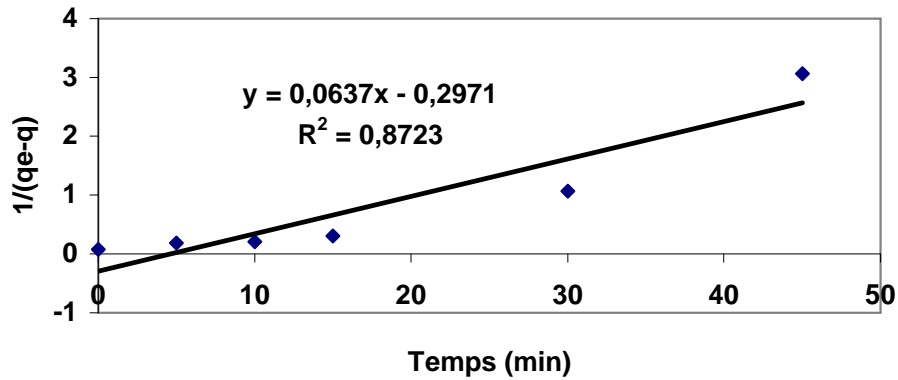
Le pH est un facteur essentiel à prendre en considération dans les mécanismes de fixation des métaux. Il intervient sur l'état d'ionisation du biosorbant et donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des ions métalliques. En effet ces groupements peuvent se trouver sous forme protonée, déprotonée, ou neutre selon les conditions de pH.

Pour mieux apprécier l'influence de ce paramètre, nous avons notés l'évolution du pH au cours de la biosorption. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 5 et 6. Nous constatons d'après ces deux figures que le pH de la solution augmente en fonction du temps. Cette augmentation est due à l'adsorption des ions  $H^+$  présent en solution.

L'examen des cinétiques de biosorption du  $Pb^{+2}$  sur une biomasse brute montre que cette cinétique n'est ni d'ordre 1 ni d'ordre 2. (Figure 7 et 8).

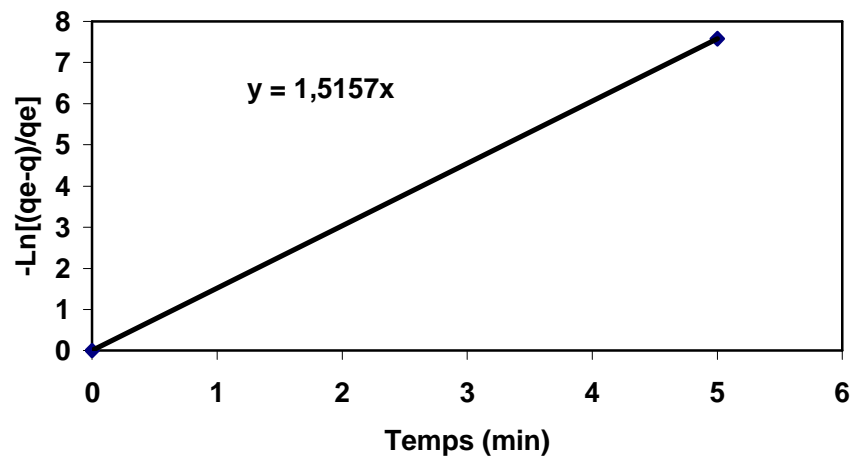


**Figure 7.** Cinétique du premier ordre.(biomasse brute)



**Figure 8.** Cinétique du second ordre.( biomasse brute)

L'examen des cinétiques de biosorption du  $Pb^{+2}$  sur une biomasse traitée avec NaOH obéît au deux lois cinétiques c.à.d du premier et du second ordre. (figure 9 et 10)

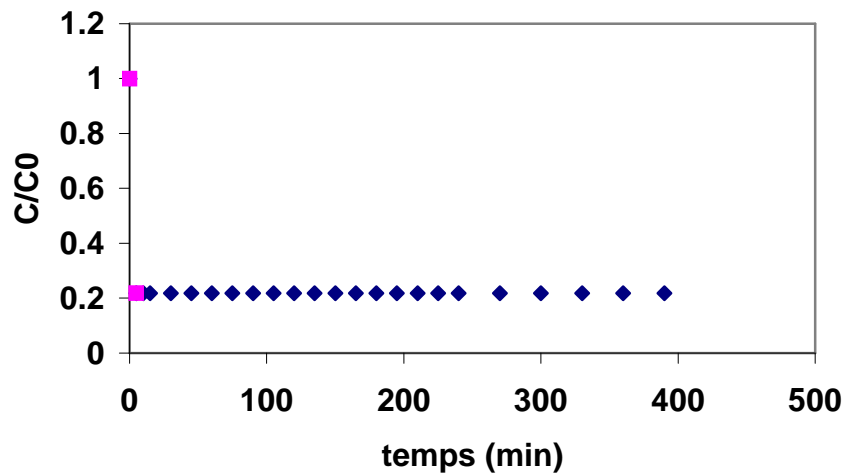


**Figure 9.** Cinétique du premier ordre. (Biomasse traitée)

- Coefficient de transfert de matière externe :

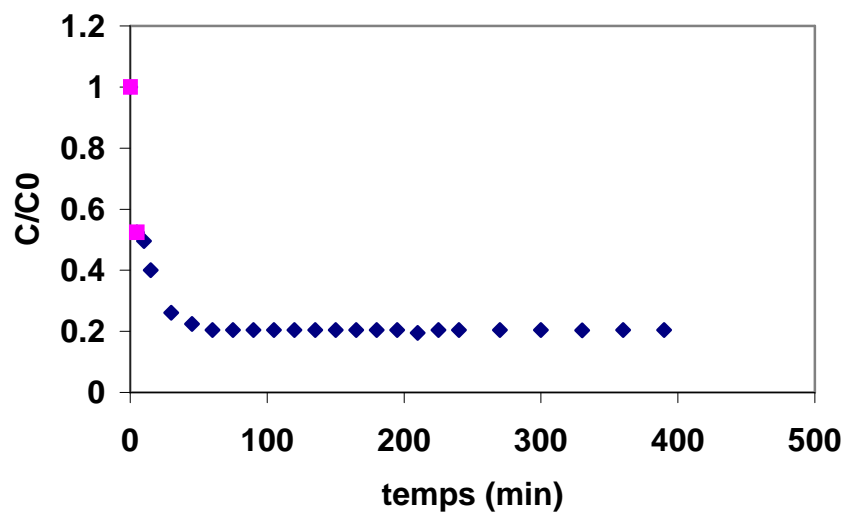
**a. Le modèle de résistance de transfert de matière externe R.T.M**

Pour déterminer le coefficient de transfert de matière externe  $\beta_L$  on porte la variation de  $C/C_0$  en fonction du temps



**Figure 11** Application du modèle de résistance au transfert de matière externe de la biomasse traitée

La représentation graphique donne de droite qui ne passe pas par l'origine de pente  $-\beta_L S = -0,1564 \text{ min}^{-1}$



**Figure 12.** Application du modèle de résistance au transfert de matière externe de la biomasse

brute

De la même manière on a tracé la variation de  $C/C_0$  en fonction du temps de la biomasse brute, la pente de la droite obtenue est égale à  $-\beta_L S = -0,0953 \text{ min}^{-1}$

La connaissance de la surface spécifique  $S$  du biosorbant, nous permet de tirer la valeur du coefficient de diffusion externe  $\beta_L$

$$S = 6 \cdot m / d_p \cdot \rho_{app}$$

$S$  : surface spécifique ( $\text{m}^{-1}$ ).

$m = 3 \text{ kg/m}^3$  : concentration en biomasse

$d_p = 94 \text{ }\mu\text{m}$  : diamètre moyen du grain de la biomasse

$\rho_{app} = 871,95$  : masse volumique apparente. ( $\text{kg/m}^3$ )

**Tableau 9.** détermination du coefficient de transfert externe

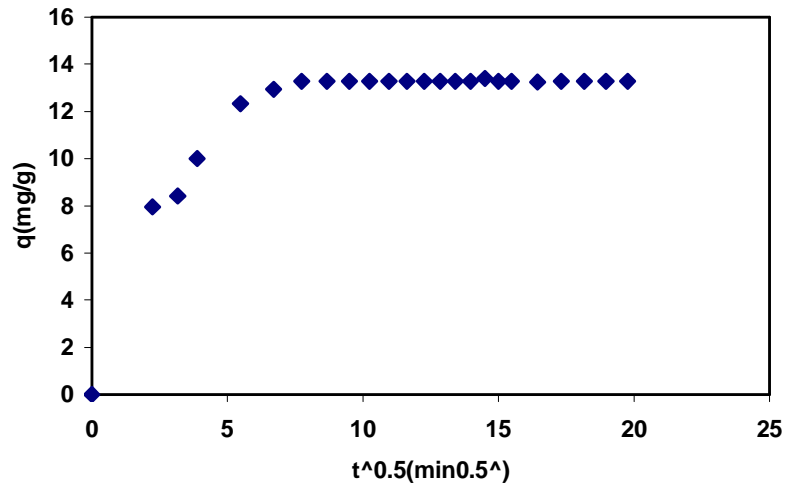
	Biomasse traitée	Biomasse brute
Surface spécifique $S$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$2,245 \cdot 10^2$	$2,196 \cdot 10^2$
Coefficient de diffusion externe $\beta_L$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,161 \cdot 10^{-5}$	$1,186 \cdot 10^{-5}$

- **Coefficient de diffusion intraparticulaire**

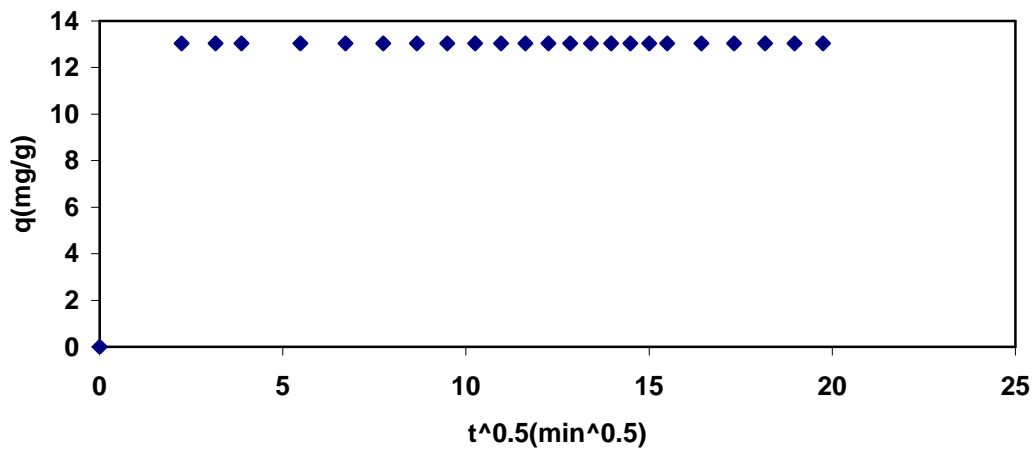
Le coefficient de diffusion intraparticulaire a été déterminé en utilisant le modèle de Weber et Morris et d'Urano et Tachikawa.

**a. Modèle de Weber et Morris**

Pour l'application de ce modèle, on trace la capacité de fixation  $q$  ( $\text{mg/g}$ ) en fonction de  $t_{0.5}$ , la pente de la droite à l'origine obtenue permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire  $K_i$ .



**Figure 13.** Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de WEBER et MORRIS (Biomasse Brute).

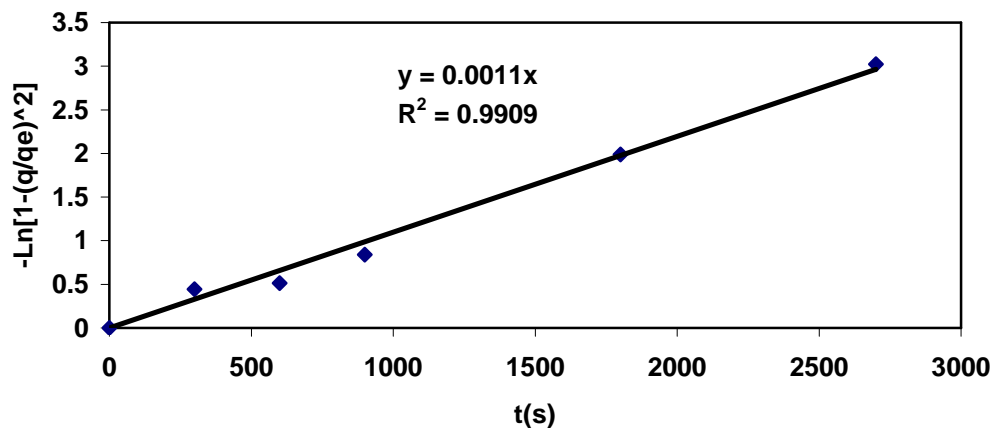


**Figure 14.** Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de WEBER et MORRIS (Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)).

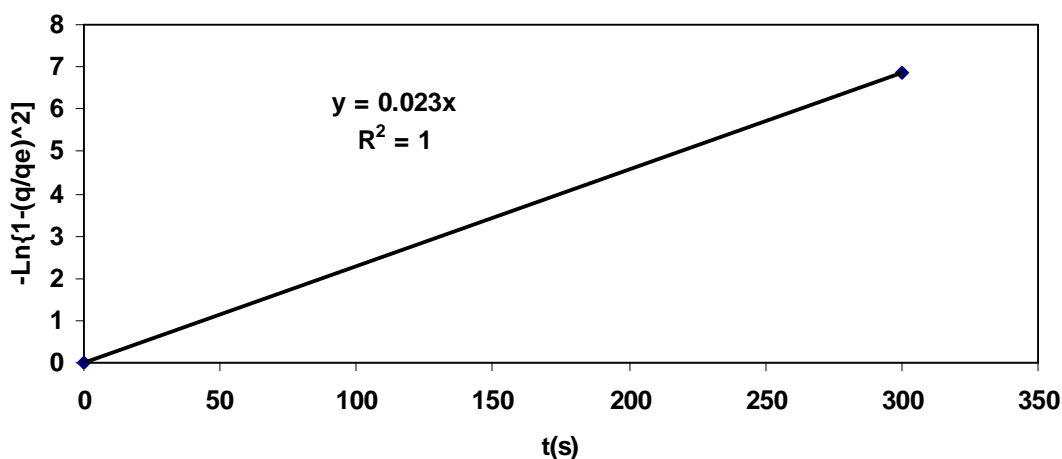
### b. Modèle de URANO et TACHIKAWA

L'application du modèle d'URANO et TACHIKAWA, nous amènés à tracer la courbe  $-\text{Ln}\{ (1-(q/q_m)^2) \}$  en fonction du temps.





**Figure 15.** Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de URANO et TACHIKAWA (Biomasse Brute).



**Figure 16.** Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de URANO et TACHIKAWA (Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)).

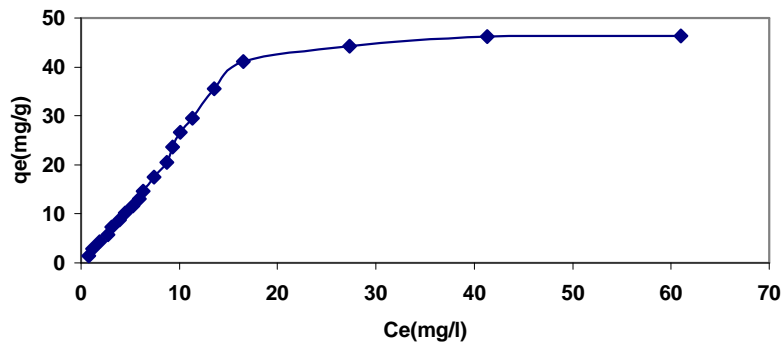
Les valeurs des coefficients de transferts de matière intraparticulaires calculées par les deux modèles sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 10.** détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire

	Biomasse brute	Biomasse traitée
Modèle de WEBER et MORRIS (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	2,9545	5,8287
Modèle d'URANO et TACHIKAWA (m <sup>2</sup> /s)	24 ,645 10 <sup>-10</sup>	51,530 10 <sup>-11</sup>

### VI.5.2. Etude de l'isotherme de l'adsorption

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  par la *Pleurotus Mutilus*, nous avons représenté la variation de la quantité du plomb adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre  $q_e$ (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mg/l) figure (12).



**Figure 17** : Courbe d'équilibre relative à l'adsorption des ions  $Pb^{+2}$  sur une biomasse brute.

Deux modèles (Langmuir, Freundlich) ont été appliqués aux résultats d'équilibre.

#### a. Application du modèle de LANGMUIR :

La vérification de l'application du modèle de LANGMUIR peut être faite par la représentation graphique de la forme linéarisée du modèle exprimée par la relation suivante :

$$C_e/q_e = (1/q_m \cdot b) + C_e/q_m$$

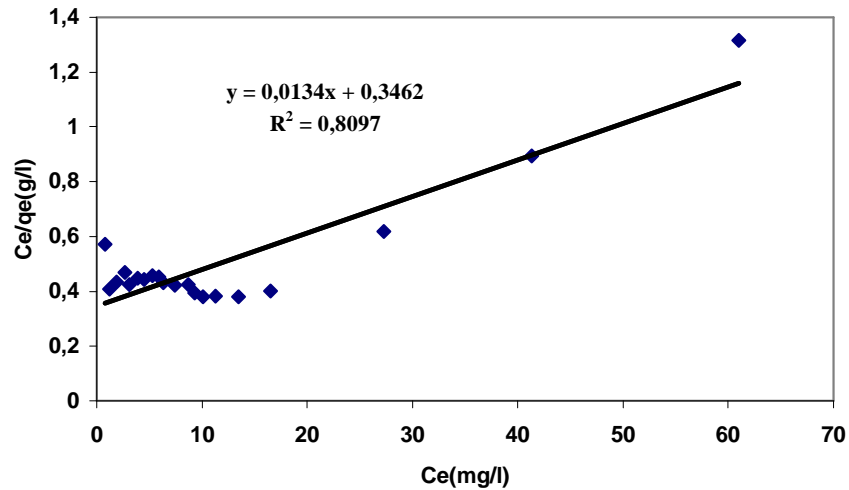
Avec :  $q$  : quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

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

$b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption .

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l)

En appliquant cette équation aux résultats expérimentaux obtenus, nous constatons que le modèle de LANGMUIR n'est pas applicable



**Figure 18 .** Application du modèle de Langmuir.

### b. Application du modèle de FREUNDLICH

Le modèle de FREUNDLICH est représenté par l'équation empirique suivante:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

Avec  $q$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg}^g$ ).

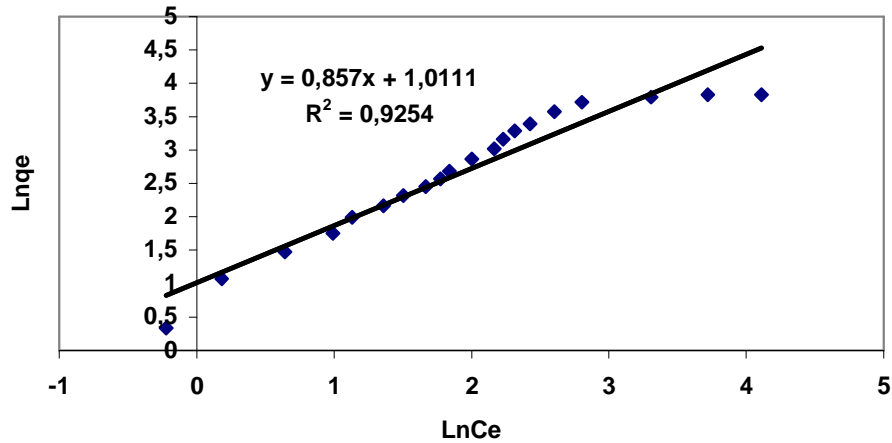
$K, n$  : constantes caractéristiques.

$C_e$  : concentration de  $\text{Pb}^{2+}$  à l'équilibre ( $\text{mg/l}$ )

La représentation de l'isotherme par ce modèle peut être vérifiée en la forme linéarisée du modèle exprimé par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e$$

Cette équation appliquée aux résultats expérimentaux obtenus montre que le modèle de FREUNDLICH peut être retenu.



**Figure 19 .** Application du modèle de Freundlich.

De cette figure, nous pouvons tirer les valeurs de K et n sachant que Ln K est l'ordonnée à l'origine et 1/n la pente de la droite, on obtient :

$$n=1,166$$

$$K=2,748$$

Ce qui donne  $q = 2,748 C_e^{1/1,166}$

Notons bien que les résultats obtenus confirment que l'isotherme est de type I pour le modèle de FREUNDLICH

## Conclusion générale

L'utilisation des biomasses mortes dans la biosorption des métaux lourds trouvent un large espace d'application, vue les propriétés physico-chimique et structural de cette biomasse. Pour notre étude nous avons choisis comme biomasse la pleurotus mutilus, sous produit de la fabrication d'antibiotique pleuromutiline, issus du complexe de fabrication des antibiotiques de MEDEA.

L'objectif de ce travail, consiste à évaluer les performances d'élimination des cations métalliques, le plomb vis-à-vis de la biomasse brute et traité, le traitement chimique a pour but d'augmenter la densité de charge sur les parois de la biomasse et donc sa capacité d'adsorption mais sans altérer sa structure externe. Les groupements chimiques responsables de la biosorption sont (-COOH) et (-OH), ces groupement sont chargés négativement.

Avant d'entamer l'adsorption des ions  $Pb^{+2}$ , nous avons jugé utile et nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de notre matériaux ce qui nous a conduit aux résultats suivants :

- La granulométrie de la poudre est entre 38 et 150  $\mu m$
- La biomasse est faiblement hygroscopique (taux d'humidité égal à 4,18 %)

L'étude menée sur la biosorption des ions  $Pb^{+2}$  vis-à-vis de la biomasse brute et traitée avec NaOH nous a permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- L'équilibre d'adsorption sur une biomasse brute est atteint au bout d'une heure alors que le temps d'équilibre d'adsorption sur biomasse traitée avec NaOH est atteint au bout de 5minutes, les quantités adsorbées à l'équilibre sont respectivement 13,26 mg/g et 13mg/g
- Le mécanisme de biosorption des ions  $Pb^{+2}$  par ces groupements est l'échange d'ions et l'attraction électrostatique.
- Le transfert de matière externe à travers le filme entourant la particule peut être considéré comme l'étape limitante dans le processus global de biosorption
- L'isotherme de biosorption suit le modèle de FREUNDLICH

Pour les prochains travaux ultérieurs, nous proposons l'optimisation des différents facteurs qui régissent la biosorption tel que la granulométrie en vue d'éviter la formation des flocons, la vitesse d'agitation, la concentration en biomasse.

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 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] : **M.Di Benedetto**  
« METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION »  
Dossier, centre de SPIN, Ecole des mines de saint-Etienne, Canada, 1997.
- [2] : « les pollutions chimiques », site internet  
[www. Pollution .fr](http://www.Pollution.fr), 2002
- [3] : **G.MIQUEL**  
« effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », site internet  
[www .encyclopedia. com](http://www.encyclopedia.com) SENAT.2002
- [4] : **CD ROM Universalis 2002**
- [5] : **Brigden, K, Labounska**  
“Identification of organic pollutants and heavy métal contaminants in samples collected from the vicinity of the oxiquim plant”, the Sector el Salto, Vina del Mar, Chile.2002
- [6]: **M.DORE**  
« Chimie des oxydants de traitement des eaux » Ed Lavoisier, Paris.1989.
- [7] : **A .KETTAB**  
« Traitement des eaux (les eaux potables) » Offices des publications universitaires, Alger.1992
- [8] : **JEAN-CLAUDE BOEGLIN**  
« Traitements et destinations finales des boues résiduares » Technique de l'ingénieur  
13944.2001
- [9] : « Directive qualité pour l'eau de boisson »  
« Organisation Mondiale de la Santé », 2<sup>ème</sup> Ed. Volume 2. Genève 2000
- [10] : **A.IRMECH.**  
« l'influence de la concentration inhibitrice du Pb sur le traitement biologique des eaux de borbiers de HASSI MESSAOUD ».PFE.2000
- [11] : **L.LEVESQUE**  
« Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales zinc et le cadmium » Rapport N°4.  
AFEE.1978
- [12] : **I.BOURDIAL**  
« Tous empoisonnés aux métaux lourds », sciences et vie, N°852, PP 25-30, septembre 1988
- [13] : [www. cchst. ca/responsesst/chemicals/chem\\_profiles/lead/basic\\_lead.html](http://www.cchst.ca/responsesst/chemicals/chem_profiles/lead/basic_lead.html)
- [14] : [www. eleves. ens.fr/home/cazola/tipe.htm](http://www.eleves.ens.fr/home/cazola/tipe.htm)
- [15] : [www. caducee. net/dossierspecialises/toxicology/saturnisme.asp](http://www.caducee.net/dossierspecialises/toxicology/saturnisme.asp)
- [16] : **S.SOUAG**



« Dépollution des eaux chargées en métaux lourds par biosorption sur une biomasse mycelienne », PFE, ENP, 1995

[17] : **M.LORHIOIS, G.RICHARD, B.SUTTER**

« guide d'analyse des eaux de rejet de traitement de surface », Ed. Lavoisier, Paris, 1990

[18] : **R.WEINER**

« épuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux »  
Ed. Eyrolles, Paris, 1975

[19] : **F.MEINK, N.STOOF, H.KOHLSCHUTTER**

« Les eaux résiduaires industrielles », Ed. Masson, Paris, 1982

[20] : **R.THOMAZEAU**

« Station d'épuration d'eaux potables - d'eaux usées », Ed. Tech et Doc. Lavoisier, Paris, 1982

[21] : **CD ROM dictionnaire Hachette, 2001**

[22] : **DEGREMONT**

« Mémento technique de l'eau », Ed. Lavoisier, Paris, tome 1, 1989

[23] : **F.EDLINE**

« Épuration physico-chimique des eaux », théorie et technologie, 2<sup>ème</sup> Ed, Lavoisier, Paris, 1992.

[24] : **DEFFONTAINE-FOUREZ**

« Caractérisation d'un réacteur d'électrocoagulation à écoulement siphonoïde pour la dépollution des eaux » Univ. du Littoral-Côte d'Opale – LEGIME – LONGUENESSE – France, 2001

[25] : **R.THOMAZEAU**

« Station d'épuration d'eaux potables - d'eaux usées », Ed. Lavoisier, Paris, 1982

[26] : **Le Hir**

« Abrégé de pharmacie galénique (formes pharmaceutiques) », Ed. Masson, Paris, 1981

[27] : **A.J.BARD et L.RFANLKNER**

« Electrochimie, principe méthode et application », Ed. Masson, Paris, 1983.

[28] : **R. DEJARDINS**

« biosorption for the next century », Ed. de l'école polytechnique de Montréal, Canada, 1990

[29] : **B.VOLESKY**

« evaluation of sorption performance » site internet

[www.mcgill.ca/biosorption/publication/book/book.htm](http://www.mcgill.ca/biosorption/publication/book/book.htm), 1999

[30] : **B.VOLESKY**

« biosorption for the next century », Chemical Engineering Department, McGill University  
3610 University St, MONTREAL, Canada H3A2B2 June 20-23 1999

[31] : **A.TALBI**

« depollution des eaux chargées en zinc par adsorption sur une biomasse mycelienne prétraitée », PFE.ENP. 1996 biosorption

[32] : **N.BOUDRIES**

« biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycelienne », thèse Magister,ENP,1997

[33] : **G.SAUTER, P.LECLERC**

« Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas putida* », Récents progrès en génie des procédés 15, 203-208,1991

[34] : **T.J.BUTTER, L.M.EVISION, T.C HANCOCK, F.C.HOLAND**

«Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous stream by biosorption ,elution and electrolyse», 9<sup>th</sup> forum for appl, biotechnol, gent 2581-2583, 1995

[35] : **Z.AKSU**

«Equilibrium and kinetic modelling of cadmium by *C.Vulgaris* in a batch system:effect of temperature», separation, purification,Technology21:285-294,2001

[36] : **ANOOP KAPOOR**

«Removal of heavy metals using the fungus *aspergillus niger*», Bioresource technology 7095-104, 1999

[37] : **P.SAR**

«Metal adsorption and desorption by lyophilized *pseudomonas aeruginosa*»,international biodeterioration et biodegradation44:101-110,1999

[38] : «The differences in Gram Positive and Gram Negative Cell walls»,site internet [www. arches. uga.edu/emilyd/theory. Html](http://www.arches.uga.edu/emilyd/theory.Html).2003

[39] : [www. Lyon-sud.univ-lyon.fr/bacterio/cours/\\*Basel.1.html](http://www.Lyon-sud.univ-lyon.fr/bacterio/cours/*Basel.1.html)

[40] : **L.LECLERC, D.TIZERD**

«Microbiologie generale»,Ed.Doin, Paris.1983

[41] : «le revêtement cellulaire des cellules procaryotes», site internet

[www. bact.wisc.edu/ MicrotextBook/BacterialStructure/CellWall.html](http://www.bact.wisc.edu/MicrotextBook/BacterialStructure/CellWall.html)

[42] : **M.JELLY,LURGI**

«le charbon actif en grains dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa génération», information chimieN°166 mai 1997

[43] : **N.MOUSSAOUI,A.BENMOUNAH**

«contribution à l'étude de la biosorption de produits organique phénolet 4-nitrophénol», PFE, USTHB

[44] : **J.FRIPLAT**

«Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et aux silicates» Ed.masson.1971

[45] : **Z.BERKANI, A.KHELIFI**

«Essais de l'adsorption de l'uranium contenu  $H_3PO_4$  industriel de Annaba par les bentonites Algériennes », PFE, USTHB, 1991

[46] : **C.CHITOUR**

«physico-chimie des surfaces», volume II, Ed.OPU, 1992

[47] : [www.ecoroute.uqcn.qc.ca/envir/sante/4\\_pv7.htm](http://www.ecoroute.uqcn.qc.ca/envir/sante/4_pv7.htm)

[48] : **CECA**

«Carbonisation et charbon actifs», 24 rue Murillo, Paris, France, 1980

[49] : **F.HAMICI, A.BOUKHALOUF**

«Récupération de l'indium par procédé d'adsorption sur charbon actifs», PFE, USTHB ; 2000

[50] : **P.WUITHIER**

«Raffinage et pétrochimie», Tome 1, Ed.technique, 1972

[51] : **H .CHEBAHI, S.SIAMEUR**

«Dépollution des eaux contaminées par les hydrocarbures, traitement par charbon actif», PFE, USTHB, 1998

[52] : **F.MEINK**

«Les eaux résiduaires industrielles», Ed.masson, Paris 1997

[53] : **R.HAFIDI, S.MANSOUR**

«Cinétiques d'adsorption sur charbon actif de quelques composés organiques présent dans l'eau», PFE, USTHB, 1990

[54] : **F.FREUID, CHRCILY**

«Échange ionique dans les zéolites», revue de l'institution française, pp247-266 mars-avril, 1972

[55] : **F.JULIEN, M.MAZET, M.BAUDU**

«Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption des molécules organiques sur différents types de charbon actif», Thèse de doctorat, université de poitiers

[56] : [www.jhuccp.Org/prf/fm15/m15chap2\\_2.stm](http://www.jhuccp.Org/prf/fm15/m15chap2_2.stm)