



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

Pour l'obtention du diplôme de  
master En Génie Chimique

# *Biosorption du Fer et du Manganese sur "Pleurotus mutilus"*

## **Soutenu devant le jury composé de :**

Présidente : M <sup>me</sup> F. SOUABI	Professeur à l'E.N.P
Promoteur : M <sup>r</sup> A. SELATNIA	Professeur à l'E.N.P
Examinatrice : M <sup>me</sup> A.MEFTI	Maître de conférences E.N.P
Examineur : M <sup>r</sup> A.CHERGUI	Maître de conférences E.N.P

## **Présenté par :**

djalel LOUAHEM M'SABAH

Année universitaire 2014

# *REMERCIEMENT*

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

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

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

Que soient remerciés Madame MEFTI, Maitre de conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique et M<sup>r</sup> A.CHERGUI Maitre de conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail.

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

# *Dédicaces*

*À mes très chers parents.  
À mes frères et mon très chère ami al3eed.*

*À tous mes amis (es) sans exception.  
Une dédicace très spéciale à tous ceux qui  
me sont très chers.*

## ملخص :

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

## الكلمات المفتاحية :

الامتزاز، المنغنيز ، الحديد، بلوروتيس ميتيليس، نظام باتش

## Résumé :

Notre travail consiste à étudier l'adsorption des ions  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  sur une biomasse « *Pleurotus mutilus* », sous des conditions opératoires bien définies dans un système batch. Nous avons réalisé nos essais dans le but de déterminer l'influence de chaque facteur sur la biosorption des deux métaux lourds.

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

## Abstract:

Our work consists in studying the adsorption of the ions  $Fe^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  on the biomass «*Pleurotus mutilus*», under operating conditions well defined in a batch system. We carried out our tests with an aim of determining the influence of each parameters on the biosorption of two heavy metals.

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

## ***Nomenclature***

A : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution ( $m^{-1}$ ).

C<sub>e</sub>: concentration à l'équilibre (mg./l).

q<sub>e</sub> : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>).

C : Concentration résiduelle du métal en solution (mg.l<sup>-1</sup>)

q : La quantité en métal adsorbé par gramme de biosorbant (mg.g<sup>-1</sup>)

C<sub>0</sub> : La concentration initiale du soluté dans une solution (g.l<sup>-1</sup>)

C<sub>b</sub> : La concentration de la biomasse (g.l<sup>-1</sup>)

d<sub>p</sub> : Le diamètre de la particule (μm)

ρ<sub>app</sub> : La masse volumique apparente de la biomasse (g.cm<sup>-3</sup>)

t : Temps de contact (min)

h : humidité en pourcentage (%)

ρ: masse volumique

M : masse de l'échantillon (g).

q<sub>i</sub> : La capacité d'échange ionique (mol.g<sup>-1</sup>)

λ: longueurs d'onde

w : Vitesse d'agitation

d<sub>moy</sub>: Diamètre moyen des particules de biomasse (μm)

b: constante de Langmuir déterminée expérimentalement.

K<sub>f</sub> et n : Constantes de frundlich déterminée expérimentalement

## *Table des matières*

<b>Chapitre I métaux lourd et pollution</b> .....	15
I.1 Définition .....	15
I.2 Les différents types de pollutions .....	15
I.2.1 La pollution atmosphérique .....	15
I.2.2 Pollution du sol .....	15
I.2.3 Pollution de l'eau .....	15
I.3 Les métaux lourds .....	16
I.3.1 Origine des métaux lourds .....	17
I.3.2 Mobilité des métaux lourds et normes .....	19
<b>Chapitre II Propriétés physiques et chimiques du fer et du manganèse</b> .....	22
II.1 Forme des métaux lourds dans les eaux .....	22
II.2 Propriétés du fer et du manganèse et leurs effets sur la santé .....	22
II.2.1 Cas du fer.....	23
II.2.2 Cas du manganèse.....	26
<b>Chapitre III les différentes techniques de traitement des effluents industriel</b> .....	29
III.1 Introduction : .....	29
III.2 Techniques biologiques de traitement des effluents : .....	29
III.3 Les méthodes classiques : .....	29
III.3.1 L'échange d'ions : .....	30
III.3.2 La précipitation chimique.....	31
III.3.3 La neutralisation .....	31
III.3.4 La flottation .....	31
III.3.5 La Flocculation-coagulation.....	32
III.3.6 La biosorption.....	32
III.4 Les méthodes électrochimiques.....	34

III.4.1 L'électrolyse.....	34
III.4.2 L'électrodialyse.....	34
III.4.3 Electrolyse-électrodialyse.....	34
III.5 L'adsorption.....	34
<b>Chapitre IV biosorption des métaux lourd.....</b>	<b>37</b>
IV.1 Introduction.....	37
IV.2 Définition de la biosorption.....	37
IV.3 Domaines d'application de la biosorption.....	37
IV.4 Les avantages de la biosorption.....	37
IV.5 Les biosorbants.....	38
IV.6 Sources et provenances des biosorbants.....	38
IV.7 Avantages de l'utilisation des biosorbants.....	38
IV.8 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption.....	39
IV.8.1 Biosorption par des cellules vivantes.....	39
IV.8.2Biosorption par des cellules mortes.....	39
IV.9 Biosorption des métaux lourds.....	39
IV.10 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds.....	40
IV.11 Nature et classification des biomasses.....	40
IV.11.1 Classification des biomasses.....	40
IV.11.1.1 Les bactéries.....	40
IV.11.1.2 Les algues.....	40
IV.11.1.3 Les champignons.....	41
IV.12 Description de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> .....	41
IV.12.1 Morphologie de <i>Pleurotus mutilus</i> .....	41
IV.12.2 Taxonomie.....	42
IV.12.3 Composition de la paroi cellulaire.....	42

IV.12.3.1 Structure de <i>la chitine et la chitosane</i> .....	43
IV.12.3.2 Structure du glucane.....	44
IV.12.3.3 Structure des glycoprotéines .....	45
<b>Chapitre V Caractérisation de la biomasse « <i>Pleurotus mutilus</i> »</b> .....	48
V.1 Description du biosorbant <i>Pleurotus mutilus</i> : .....	48
V.2 Prétraitement et caractérisation de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> .....	48
V.2.1 Prétraitement physique de la biomasse.....	48
V.2.2 Prétraitement chimique de la biomasse .....	48
V.3 Caractérisation physico-chimique de la biomasse : .....	49
V.3.1 Masse volumique apparente et réelle : .....	49
V.3.2 Surface spécifique .....	49
V.3.3 Titrage potentiométrique .....	50
V.3.4 La charge globale de la biomasse .....	51
V.3.5 La capacité d'échange ionique .....	53
V.4 Détermination des caractéristiques structurales .....	53
V.4.1 Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse .....	53
V.4.2 Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X.....	55
<b>Chapitre VI Etude expérimental de l'adsorption</b> .....	58
VI.1 Introduction.....	58
VI.2 Préparation d'une solution de mélange métallique ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ ).....	58
VI.3 Les différents produits utilisés : .....	58
VI.4 mode opératoire.....	59
VI.5 Technique d'analyse : .....	59
VI.6 Etude cinétique.....	59
VI.6.1 Etude cinétique de l'adsorption des ions $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}$ .....	59

VI.7 Etude de l'influence des concentrations initiales sur la biosorption d'un mélange des ions $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}$ .....	60
VI.7.1 Pour le pH=2 : .....	60
VI.7.2 Pour le pH=8,5 .....	61
VI.8 effet du pH : .....	62
VI.9 Etude des isothermes d'adsorption : .....	63
VI.9.1 Application de différentes isothermes d'adsorption .....	64
VI.9.1.1 Isotherme de Langmuir .....	64
VI.9.1.2 Modèle de Freundlich : .....	66
<b>Conclusion.....</b>	<b>67</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>69</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>75</b>

# Liste des tableaux

## chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Origines des métaux lourds. ....	17
<b>Tableau I.2</b> : Quantités de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an .....	20
<b>Tableau I.3</b> : Normes de rejet des installations de déversement industriel.....	20

## chapitre II

<b>Tableau II.1</b> Propriétés physiques du fer . ....	23
<b>Tableau II.4</b> Propriétés physico-chimiques du manganèse .....	26

## chapitre III

<b>Tableau III.1</b> Capacité d'adsorption du plomb pour différentes algues .....	33
---	----

## chapitre V

<b>Tableau V.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.....	50
<b>Tableau V.2</b> : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.....	55

## chapitre VI

<b>Tableau VI. 1</b> Les produits utilisés .....	58
<b>Tableau VI. 2</b> Les différents produits utilisés .....	58
.....	65
<b>Tableau VI.3</b> Valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du....	65
(Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ) .....	65
.....	66
<b>Tableau VI.4</b> Valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de ....	66
(Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ) .....	66

# Liste des figures

## chapitre I

Figure I.1 : Parcours possibles des métaux relégués .....	19
---	----

## chapitre II

Figure II.1 Répartition molaire du $Fe^{2+}$ en fonction du pH [65]. .....	24
Figure II.2 Répartition molaire du $Fe^{3+}$ en fonction du pH [65]. .....	25

## chapitre IV

Figure IV.1 Aspect morphologique du <i>Pleurotus mutilus</i> . .....	42
Figure IV.2 Schéma de la structure de la paroi cellulaire fongique. ....	43
Figure IV.3 : Structure de la chitine et de la chitosane.....	44
Figure IV.4 : Structure du (3- glucane. ....	44
Figure IV.5 : Structure du Glycoprotéine.....	45

## chapitre V

Figure V.1 : Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et NaOH ajoutés à la solution contenant la biomasse brute. ....	51
Figure V.2 Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu .....	52
Figure V.3 : Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu compris entre 6,5 et 9,5. ....	52
Figure V.4 : Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.....	53
Figure V.5 : Spectre infrarouge de la biomasse brute. <i>Pleurotus mutilus</i> .....	54
Figure V.6 Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.....	56

## chapitre VI

Figure VI.1 Evolution de la capacité d'adsorption des ions $Fe^{3+}$ et $Mn^{2+}$ sur la biomasse en fonction du temp.....	60
Figure VI. 2 Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de fer et de manganèse à pH=2.....	61
Figure VI.3 Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de fer et de manganèse à pH=8,5.....	62
Figure VI.4 Influence du pH initial de la solution sur la biosorption du $Ni^{2+}$ sur la biomasse brute.....	63
Figure VI.5 Données d'équilibre d'adsorption des ions ( $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ )sur la biomasse .....	64
Figure VI.6 Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de $Fe^{3+}$ .....	65

Figure VI.7 Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de $Mn^{2+}$ .....	65
Figure VI.8 Application de modèle de Frundlich dans le cas d'adsorption de $Fe^{3+}$ et $Mn^{2+}$ ....	66

# Partie théorique

# **Chapitre I métaux lourd et pollution**

## **Chapitre I métaux lourd et pollution**

### **I.1 Définition**

Parmi les nombreuses définitions utilisées pour définir la pollution, nous retiendrons celle qui a été rédigée en 1965 par le comité scientifique officiel de la maison blanche: « la pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action des activités humaines. Ces dernières perturbent le fonctionnement et l'équilibre de l'écosystème et empêchent la régénération naturelle de la faune, voire de la flore » [1].

### **I.2 Les différents types de pollutions**

#### **I.2.1 La pollution atmosphérique**

Le décret du 25 octobre 1991 précise que, par émission de polluants dans l'air, on sous-entend émission dans l'atmosphère de gaz, de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorants, de nature à compromettre la santé publique ou la qualité de l'environnement ou à nuire au patrimoine agricole, forestier ou bâti [2, 3].

Les sources de cette pollution peuvent être classées en [2] :

- pollution d'origine naturelle (volcanique, végétale, animale ou microbienne) ;
- pollution due aux centrales thermiques ;
- pollution due aux transports (terrestres, maritimes, aériens) ;
- pollution due à la combustion (foyers domestiques, commerciaux, et industriel).

Les principales sources de pollution restantes sont les usines de production de l'acier, les hauts-fourneaux, les raffineries de pétrole, les cimenteries et les usines de production d'acides.

#### **I.2.2 Pollution du sol**

La pollution du sol correspond à l'accumulation de composés toxiques, matières radioactives, sels, métaux lourds ou agents pathogènes qui, tous, ont des effets nocifs sur la croissance des plantes et la santé.

La pollution des sols agricoles est généralement une pollution de surface qui est due essentiellement aux fumées des usines, aux gaz d'échappement des véhicules et à l'utilisation d'engrais et de nombreux produits types insecticides et fongicides.

#### **I.2.3 Pollution de l'eau**

Nous donnons la définition adoptée par le séminaire d'experts européens, à Genève, 1961 [4] : « Un cours d'eau est considéré comme étant pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux sont, directement ou indirectement, modifiés du fait de l'activité de l'homme dans

une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel».

La diversification des activités industrielles est à l'origine de la présence dans les eaux de surface de nombreux corps polluants dont les matières organiques (industriel agroalimentaire, papeterie, etc.) ainsi que les métaux lourds (mercure, plomb etc.), qui peuvent avoir un effet toxique sur tous les organismes vivants. Cette étude étant consacrée à l'élimination de certains métaux toxiques par un déchet solide, nous nous intéresseront surtout à la pollution engendrée par ce type de polluants.

### **I.3 Les métaux lourds**

Avant d'aborder la pollution par les métaux lourds, il nous semble important de recenser l'ensemble des définitions rencontrées dans la littérature pour définir ce type de polluants qui ont un fort impact toxicologique.

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser [5].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5 (g/cm<sup>3</sup>) ;
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11) ;
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (g/cm<sup>3</sup>), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et l'homme.

Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyridine (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N).

Ces métaux de durée de vie infinie peuvent changer de forme et devenir de ce fait plus ou moins mobiles [6, 7]. Les plus dangereux d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure qui ne possèdent aucune activité biologique favorable.

Deux facteurs accentuent la gravité des polluants métalliques : d'une part, ils ne sont pas biodégradables, et d'autre part, ils s'accumulent dans l'environnement et en particulier dans les sédiments en s'associant avec les matières organiques par le jeu de phénomènes d'adsorption, de complexation et de combinaisons chimiques [8-11].

### I.3.1 Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphérique, etc. Dans le tableau I.1 nous avons récapitulé l'origine de certains d'entre eux [12].

**Tableau I.1** : Origines des métaux lourds.

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues Urbaines et industrielles
<b>Cadmium (Cd)</b>	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.
<b>Cuivre (Cu)</b>	Canalisations d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, industrie de galvanoplastique.
<b>Zinc (Zn)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).
<b>Nickel (Ni)</b>	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication de peintures.
<b>Mercure (Hg)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.
<b>Chrome (Cr)</b>	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.
<b>Plomb (Pb)</b>	Canalisations d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des

Les plus dangereux et les plus fréquemment rencontrés sont repris ici.

### **Le cadmium (Cd)**

Le Cadmium est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, mais son introduction dans les sédiments peut résulter de l'activité minière, des eaux de lavage des routes et des déchets d'hydrocarbures [13].

Les ions  $Cd^{2+}$  constituent la forme prédominante du cadmium dissous en eau douce. Dans les rivières, 95 % du cadmium serait sous forme particulaire ; cette proportion s'inverse lorsque la salinité atteint 17 à 20 lig/g. Dans les sédiments océaniques, la teneur moyenne est voisine de 0,2 lig/g.

### **Le chrome (Cr)**

Le Chrome est essentiellement insoluble dans les sédiments, alors que la forme oxydée (VI) est très soluble. La forme réduite c'est-à-dire le Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire [14].

Peu de données sont disponibles sur la toxicité des différentes formes d'oxydation du chrome. Le seuil sans effet (Treshold Effect Level) dans les sédiments est estimé à 52,3 lig/g.

### **Le mercure (Hg)**

Le mercure présente un risque majeur pour l'écosystème et pour le consommateur humain, en raison de sa toxicité et de ses capacités de biomagnification par la chaîne alimentaire. Le mercure peut prendre les degrés d'oxydation zéro, 1 ou 2 et former des liaisons covalentes stables en donnant des dérivés alkyles très toxiques [15].

### **Le plomb (Pb)**

Le Plomb se trouve dans les sédiments principalement sous forme de carbonates  $PbCO_3$  (40 à 80 %) ou de chlorures  $PbCl_2$  (1 à 40 %) et  $PbCl^+$  (2 à 19 %). Il présente une forte affinité pour la matière particulaire. La fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente.

**Le zinc (Zn)**

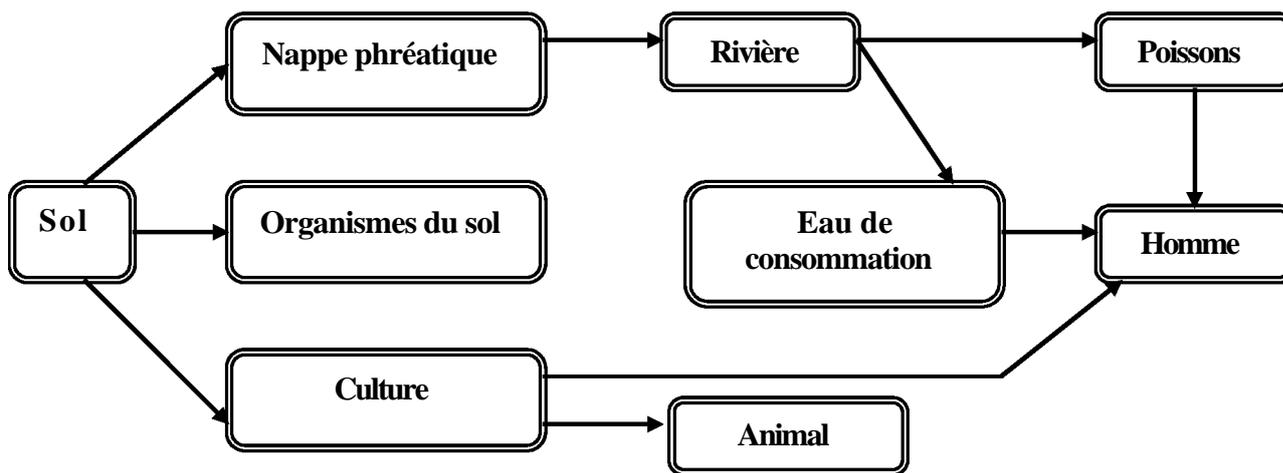
A forte concentration, le Zinc peut provoquer de sérieux problèmes toxicologiques [16]. Il est introduit dans les zones à partir de la dissolution des masses de zinc pur fixées sur les parties immergées des bateaux, utilisées comme adjuvant anticorrosion.

**I.3.2 Mobilité des métaux lourds et normes**

La toxicité des métaux ne dépend pas uniquement de la concentration totale mais aussi de leur réactivité et mobilité avec les autres composants de l'écosystème [17]. Ainsi, de nombreux auteurs classent cette réactivité selon l'ordre Ni > Zn > Cu > Pb [18, 19]. De façon générale la mobilité des métaux augmente avec l'acidité du milieu [20, 21]. Le Zinc et le Cadmium ont une solubilité sensible au pH et à la concentration alors que Cu et Pb semblent plus influencés par la matière organique [22].

Les risques de pollution peuvent être immédiats ou être prévisibles à long terme ; l'accumulation dans le sol de doses minimales peut entraîner à la longue des effets toxiques. Les éléments dangereux peuvent également être transportés vers les nappes phréatiques après lessivage, être absorbés par les cultures ou encore intoxiquent les organismes du sol (Fig. I.1).

**Figure I.1 : Parcours possibles des métaux relégués**



Les métaux émis dans l'environnement se présentent sous différentes formes (ions complexes et composés variés de sels). Les rejets industriels et urbains de métaux lourds ont fait l'objet de plusieurs recensements. Le tableau I.2 suivant résume les quantités de métaux émis dans les trois compartiments de l'environnement (eau, sol, air).

**Tableau I.2 : Quantités de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an**

	<b>Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement en milliers de tonnes/an</b>							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
<b>Eau</b>	41	9,4	14	11	4,6	11	13	226
<b>Sol</b>	82	22	90	95	8,3	32	79	137
<b>Air</b>	18	7,6	31	35	3,6	56	33	132

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Dans le tableau I.3 ci-dessous nous avons mentionné les normes de certains métaux.

**Tableau I.3 : Normes de rejet des installations de déversement industriel (Arrêté du 14/07/1993) [23].**

<b>Elément</b>	<b>Valeur limite (mg/L)</b>	<b>Elément</b>	<b>Valeur limite (mg/l)</b>
<b>Cr (VI)</b>	0,1	<b>Hg</b>	0,01
<b>Cr (III)</b>	3,0	<b>Fr</b>	5,0
<b>Cd</b>	0,2	<b>Pb</b>	1,0
<b>Ni</b>	5,0	<b>Sn</b>	2,0
<b>Cu</b>	3,0	<b>Al</b>	5,0
<b>Zn</b>	5,0	<b>Mn</b>	1,0

*Chapitre II*  
*Propriétés physiques et*  
*chimiques*

**Chapitre II Propriétés physiques et chimiques du fer et du manganèse****II.1 Forme des métaux lourds dans les eaux**

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

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

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

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

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

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

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

### II.2.1 Cas du fer

#### a) Propriétés physiques

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

**Tableau II.1** Propriétés physiques du fer [64].

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

#### b) Propriétés chimiques

Le fer, combiné à l'oxygène, forme trois oxydes : FeO(oxyde ferreux), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(oxyde ferrique), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(oxyde magnétique).

A l'air en présence d'humidité, il corrode en formant de la rouille, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n(H<sub>2</sub>O). La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable. En solution, il présente deux valences principales :

- Fe<sup>2+</sup> (le fer ferreux) qui présente une faible couleur verte ;
- Fe<sup>3+</sup> (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique. Fe<sup>3+</sup> peut être réduit par du cuivre métallique [64].

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

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

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

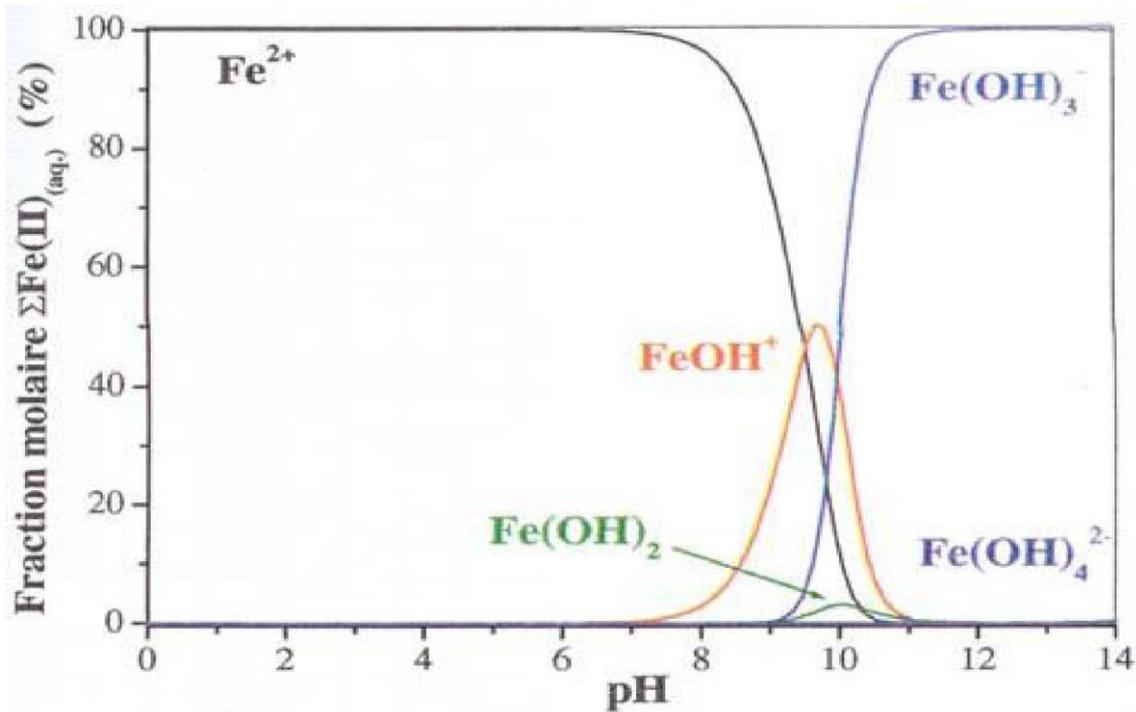


Figure II.1 Répartition molaire du  $\text{Fe}^{2+}$  en fonction du pH [65].

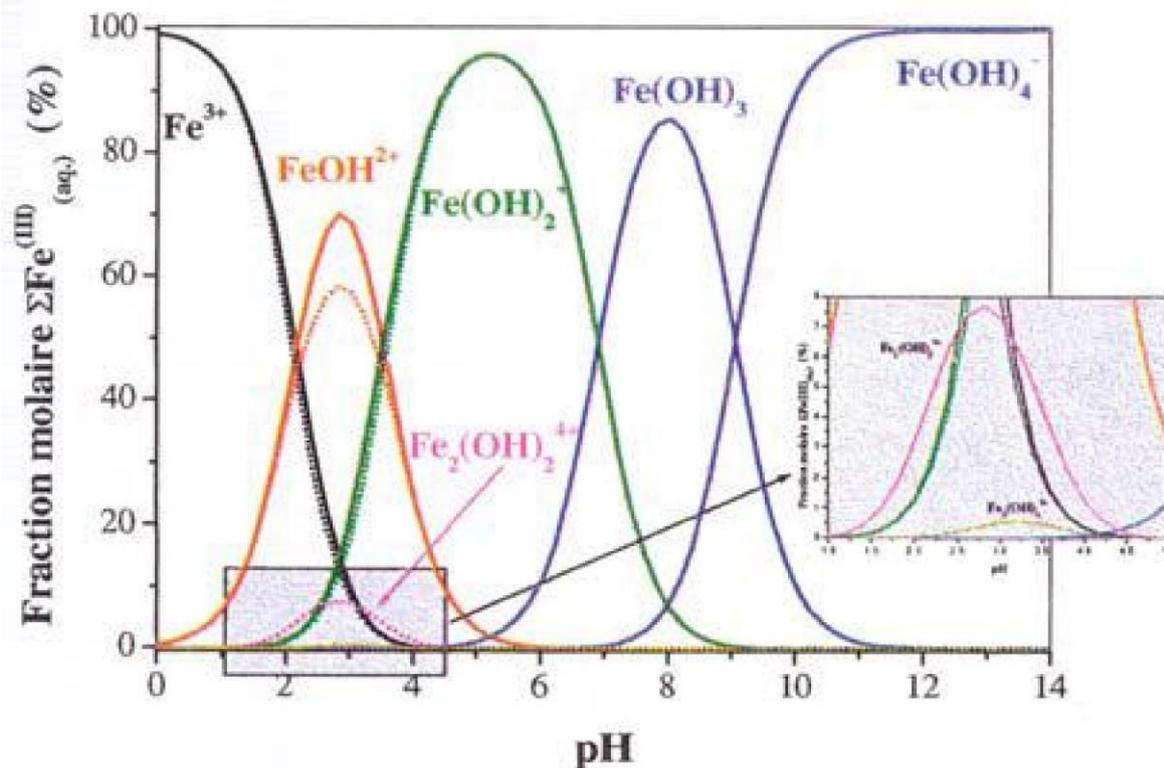


Figure II.2 Répartition molaire du  $Fe^{3+}$  en fonction du pH [65].

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

### c) Effets du fer sur la santé

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

Il peut causer des conjonctives, des problèmes de rétines s'il est en contact avec les yeux et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose, qui est observable lorsqu'il y a changement de rayon X. les fonctions des poumons ne sont pas affaiblies avec la sidérose. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés [66].

## II.2.2 Cas du manganèse

### a) Les propriétés physiques et chimiques du manganèse

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

**Tableau II.4** Propriétés physico-chimiques du manganèse [67].

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

### b) Effets du manganèse sur la santé

Le manganèse est un composé très commun que l'on peut trouver partout sur terre. Le manganèse est nécessaire à l'homme pour survivre mais il est aussi toxique lorsque des concentrations trop élevées sont présentes dans le corps humain. Quand on ne prend pas la dose quotidienne recommandée, l'état de santé se détériore. Mais lorsque la consommation est trop élevée des problèmes de santé apparaissent aussi.

La consommation de manganèse chez l'homme se fait essentiellement par la nourriture, telle que les épinards, le thé et les herbes. Les aliments contenant les concentrations les plus élevées sont les grains de riz, les graines de soja, les œufs, les noix, l'huile d'olive, les haricots verts et les huîtres. Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines.

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

Un syndrome provoqué par le manganèse a des symptômes tels que la schizophrénie, l'ennui, la faiblesse musculaire, des maux de tête et l'insomnie [68].

*Chapitre III Les différentes  
techniques chimiques de  
traitement des effluents*

## **Chapitre III les différentes techniques de traitement des effluents industriel**

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

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

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

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

### **III.2 Techniques biologiques de traitement des effluents :**

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

Cette biomasse est utilisée pour la dégradation de la pollution organique biodégradable.

Les procédés à boues activées sont à la fois économiques, et ne génèrent pas des composés toxiques [16].

Ces procédés sont capables de réduire la demande biologique en oxygène DBO5, ainsi que la dégradation de l'ammoniaque en nitrates, à leurs tours, les nitrates sont oxydés en azote gazeux, les composés phosphorés sont aussi éliminés par ces procédés.

Les éléments métalliques peuvent être aussi éliminés par le traitement biologique, les boues activées peuvent éliminer une concentration de l'ordre de 80% du Cd présent dans l'eau au bout de 10 heures de contact [17].

### **III.3 Les méthodes classiques :**

Parmi ces méthodes on peut citer :

### **III.3.1 L'échange d'ions :**

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements 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 [18,19].

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

En 1949, Mc Burney parvient à synthétiser des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrénique. Ces hauts polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs. Ils ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle *les résines échangeuses d'ions*, dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'avoir une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges. Un développement considérable des applications de ces résines échangeuses d'ions a de ce fait vu le jour [19].

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

Le domaine d'utilisation des résines échangeuses d'ions sont :

- L'élimination des substances indésirables telles que les cyanures et les sels minéraux

- Le traitement des eaux de rinçage, des eaux de galvanoplastie en vue de la récupération d'acide chromique et d'eau déminéralisée [20].

- Dans le cas de métaux présents à l'état de complexes ou acide, la récupération doit se faire dans le premier cas par échange d'anions et dans le second cas par échange de cations [21].

- 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 leurs emplois sont limités par la présence d'impuretés dissoutes et de matières organiques [22].

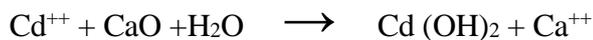
L'échange d'ions peut être appliqué comme traitement final ou comme procédé de récupération. C'est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace. Quant à l'élimination des éléments métalliques de l'eau par ce procédé, il est possible de récupérer les métaux retenus sur les résines, ce qui présente un avantage économique non négligeable [21]

### **III.3.2 La précipitation chimique :**

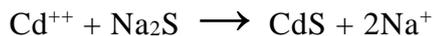
La précipitation chimique conduit, à la suite d'une réaction chimique à la formation de complexes insolubles qui peuvent par la suite être éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration.

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

La formation des hydroxydes métalliques nécessite un pH alcalin de l'ordre de 10 [6].



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



### **III.3.3 La neutralisation :**

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

- Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7,5 et 8,5).

- Transformer les métaux lourds en composés insolubles sous forme d'hydroxydes ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration [23].

Si les métaux lourds se présentent à l'état d'ions complexes, il faut avant neutralisation, détruire les complexes métalliques par oxydation ou par précipitation.[19]

### **III.3.4 La flottation :**

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

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

Ces particules considérées hydrophobes se fixent sur les bulles d'air pouvant être transportés de bas en haut dans une couche d'écume. Parmi les matières flottables, nous pouvons citer : les fibres de celluloses, les boues activées, les bactéries spores isolées, les protéines de poissons, les algues et le charbon actif et non actif [24].

### **III.3.5 La Flocculation-coagulation :**

La flocculation-coagulation consiste à ajouter des agents chimiques à des dispersions de colloïdes en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floccs. La coagulation implique donc d'une part, la réduction de charges électriques superficielles et d'autre part la formation d'hydroxydes complexes sous forme de floccs.

Ces réactions d'oxydoréductions sont capables d'oxyder et de colorer les matières organiques [25].

### **III.3.6 La biosorption :**

La biosorption signifie la rétention des polluants par une biomasse vivante ou non vivante avec un mécanisme passif (indépendant du métabolisme). Le terme biosorption est utilisé pour indiquer les variétés de mécanismes intervenant dans le procédé d'élimination des polluants (adsorption physique et chimique, interaction électrostatique, échange ionique, complexation, chélation, et micro précipitation.) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires) [26].

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

#### **a- Élimination des phénols :**

La biosorption est utilisée comme méthode efficace et moins chère pour l'élimination des phénols qui sont des produits toxiques.

Han-Qing Yu et collaborateurs [27] ont utilisé une biomasse fongique sous forme de micelles *Phanerochaete chrysosporium*. Ils ont trouvé des capacités d'adsorption de 3.7, 1.7, 1.6 et 1.0 mg/g respectivement pour les composés 4-2 dichloro phénol, 4-chloro phénol, 2 chloro phénol et phénol. Le temps d'équilibre atteint pour l'ensemble des composés est de 120 min et l'adsorption suit le modèle de Freundlich

#### **b- Élimination des métaux lourds :**

Y. Bal et collaborateurs [28] ont utilisé la biomasse de *Pleurotus mutilus* pour l'élimination du cuivre. Ils ont comparé la capacité de la biomasse *Pleurotus mutilus* avec celle de la chitine et de la chitosan. Le pH optimal pour l'adsorption est d'environ 6 et la capacité de rétention du Cu (II) est de 23,42 et 30 mg/g respectivement pour une biomasse brute et traitée par NaOH 5 %. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 60 min. Wang Jianlong et collaborateurs [29] ont étudié l'élimination du plomb (II) par un champignon comestible *Pleurotus ostreatus* immobilisé sur le gel d'alginate de calcium.

La capacité de rétention maximale du plomb est de 121.21 mg/g et l'équilibre est atteint au bout de 45 min avec une cinétique de pseudo premier ordre. Les isothermes les plus proches des données expérimentales sont celles de Freundlich et de Langmuir avec des coefficients de corrélation de 0.9752 et 0.9456 respectivement. L'analyse par FTIR montre que les groupements amide sont largement responsables de l'adsorption du plomb

Arzu. Y. Dursun [30] ont utilisé un champignon *Aspergillus Niger* prétraité par NaOH pour l'élimination du Cu(II) et du Pb(II). Le pH optimal correspondant à une meilleure capacité d'adsorption est de 5 et 4 pour les deux métaux respectivement. L'élévation de température de 20 à 35°C a entraîné une augmentation de la capacité d'adsorption. Ils ont montré que pour une concentration initiale de 150 mg/l en cuivre, la capacité d'adsorption croit de 20.7 à 25.8 mg/g soit une augmentation de 25 %. Par contre pour le Plomb, elle passe de 22.8 à 29 mg/g soit une augmentation de 27 %.

M, Joana Neiva Correia et collaborateurs [31], ont utilisé une biomasse de liège pour le traitement des effluents contenant du Cu(II), du Zn(II) et du Ni(II). Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont de 0.63, 0.76 et 0.34 meq/g pour Cu(II), Zn(II) et Ni(II) respectivement. Ils ont montré que l'échange ionique joue un rôle prédominant dans les phénomènes d'adsorption et ils ont pu mettre en évidence que les fonctions carboxyliques sont en grande partie responsable de l'adsorption de ces trois métaux

R.Jalali et collaborateurs [32] ont utilisé plusieurs algues marines pour l'élimination du plomb et l'équilibre a été atteint au bout des trois premières heures. Les valeurs des capacités maximales sont représentées dans le tableau suivant:

**Tableau III.1** Capacité d'adsorption du plomb pour différentes algues

Couleur d'algue	Nom d'algue	Capacité maximale en
Algue marron	<i>Sargassum hystrix</i>	265
	<i>Sargassum natans</i>	224
	<i>Padina pavonia</i>	210
Algue verte	<i>Ulva lactuca</i>	125
	<i>Cladophora glomerata</i>	75
Algue rouge	<i>Gracilaria corticata</i>	50
	<i>Gracilaria canaliculata</i>	36
	<i>Polysykhonia violacea</i>	100

**c- Elimination des colorants :**

Atul Kumar Mittal et collaborateurs [33] ont utilisé deux types de biomasses fongiques : *Phellinus igniarius* et *Fomes fomentarius* pour l'élimination de deux colorants, le bleu de méthylène et le Rhodamine B. Ils ont montré que le modèle de Langmuir répond mieux aux données expérimentales. La capacité d'adsorption maximale est de 202.38 mg/g et 232.73 mg/g pour le bleu de méthylène et 36.82 mg/g et 25.12 mg/g pour le Rhodamine B pour les deux biomasses *P igniarius et F*

*fomentarius*. Par ailleurs, ils ont montré que la force ionique diminue la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, mais n'a pas d'effet significatif sur la Rhodamine B3.

### **III.4 Les méthodes électrochimiques**

Ce sont des méthodes caractérisées par la simplicité de leur mise en œuvre, elles font appel à l'utilisation de l'énergie électrique.

#### **III.4.1 L'électrolyse :**

C'est une méthode de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse se compose de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode et une cathode [34].

#### **III.4.2 L'électrodialyse :**

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

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

L'électrodialyse doit avoir lieu simultanément aux électrodes.

-Au niveau de l'anode : l'oxydation qui génère des ions  $H^+$  compense l'arrivée des anions à travers la membrane

-Au niveau de la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions  $OH^-$  compense le départ des anions [35].

#### **III.4.3 Electrolyse-électrodialyse :**

On l'appelle aussi « électro-électrolyse », elle compte les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse entre deux électrodes [35].

### **III.5 L'adsorption :**

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

Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles et zéolites...) ou organiques. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif [34].

**Conclusion :**

On constate que beaucoup de méthodes sont utilisées pour l'élimination des polluants existant dans les milieux aquatiques. Ces méthodes peuvent être physico-chimiques ou biologiques. Ces procédés sont d'une importance variable selon le coût et le matériel nécessaire pour le traitement. Chaque méthode a ses propriétés, et son domaine d'application.

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

*Chapitre IV*  
*biosorption des métaux*  
*lourds*

## **Chapitre IV biosorption des métaux lourds**

### **IV.1 Introduction**

Les parois de nombreux micro-organismes; morts ou vivants, tels que les bactéries, les algues, constituent des capteurs efficaces pour des cations en solution aqueuse [36]. Les métaux lourds, extrêmement nocifs pour l'environnement, peuvent être piégés efficacement par ces micros –organismes.

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

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

La biosorption est le terme général utilisé pour décrire les propriétés que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons,..) à capter des ions métalliques (Pb, Cr, Cu, Ni,..), des composés organiques ou inorganiques et des radionucléides (uranium, thorium,) à leur surface par complexation ou par échange d'ions [37].

### **IV.3 Domaines d'application de la biosorption**

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

L'utilisation de la biosorption semble intéressante dans les domaines d'applications suivants [37] :

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

### **IV.4 Les avantages de la biosorption**

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

- 3- Une réutilisation du biosorbant plusieurs fois après sa régénération.
- 4- La disponibilité de biosorbant à bon marché ( ou gratuitement).
- 5- La biomasse peut être obtenue par fermentation industrielle et en grande quantité [37].

#### **IV.5 Les biosorbants**

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

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

#### **IV.6 Sources et provenances des biosorbants**

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

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

Les divers biosorbants sont soit:

- récupérés gratuitement à partir des déchets industriels,
- disponibles dans la nature en quantités importantes,
- cultivés car leurs croissance est rapide,
- conçus à partir d'autres microorganismes [38].

#### **IV.7 Avantages de l'utilisation des biosorbants**

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont:

- un coût très bas (généralement récupérés à partir des déchets,
- des taux d'élimination élevés,
- une sélectivité remarquable,

- une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,
- ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- ne produisant pas de déchets notables,

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

- une meilleure capacité d'adsorption,
- une insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- stockage à l'état sec,
- ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- possibilité des recyclages multiples sans dégradation [37].

#### **IV.8 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption**

Un nombre important de biosorbants est utilisé particulièrement pour décontaminer des eaux chargées en métaux lourds; on distingue [39].

##### **IV.8.1 Biosorption par des cellules vivantes**

Dans les procédés qui utilisent des biomasses actives pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire, et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale. L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes, est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques, et cela limite leurs capacités. On peut réduire cette sensibilité de différentes façons, mais le mieux est d'utiliser des cellules mortes [39].

##### **IV.8.2 Biosorption par des cellules mortes**

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent fixer les ions métalliques à l'état sec, et peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés [39].

#### **IV.9 Biosorption des métaux lourds**

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

*D. Feng* et *C. Aldrich* [40] ont étudié l'élimination des métaux lourds par adsorption sur l'algue *Ecklonia maxima* en système batch. Les équilibres d'adsorption du Cu, Pb et du Cd peuvent être représentés par les isothermes de Langmuir et la capacité d'adsorption de l'algue sèche pour les ions Cu, Pb et Cd était approximativement de 85-94, de 227-243 et de 83,5 mg/g, respectivement.

*Runping Han et al* [41] ont étudié la biosorption dynamique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  d'une solution aqueuse par la *paillette (chaff)*. L'effet des paramètres importants tels que la valeur du pH, le débit, la concentration des ions a été étudié. Le modèle de Thomas a été appliqué à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  pour différentes conditions opératoires afin de déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne et de tracer les courbes de percée.

#### IV.10 Mécanismes de la biosorption des métaux lourds

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

Les interactions sont reliées par les processus d'échange ionique, complexation et adsorption physique [39].

#### IV.11 Nature et classification des biomasses

La biosorption se base sur la propriété que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons...) à pouvoir capter des ions métalliques ou des complexes ou des composés organiques sur les parois cellulaires [39].

##### IV.11.1 Classification des biomasses

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

###### IV.11.1.1 Les bactéries

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

###### IV.11.1.2 Les algues

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

- Algue brune : phéophycée.
- Algue rouge : rhodophycée.
- Algue verte : chlorophycée.

*Tamer Akar et Sibel Tunali* [42] ont étudié la biosorption des ions  $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Cu}^{+2}$  par l'algue *Botrytis cinerea*. Cette biomasse a présenté une capacité élevée de biosorption soit  $17,03 \pm 0,76$  mg/g dans le cas des ions  $\text{Cd}^{+2}$  et  $9,23 \pm 0,64$  mg/g dans le cas des ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Les données d'équilibre d'adsorption obtenues dans ces conditions optimales ont été évaluées par des modèles d'isotherme de Freundlich et de Langmuir.

### IV.11.1.3 Les champignons

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

*Y. Bal* et *L. Bouamrane* [28] ont étudié l'élimination des ions  $\text{Cu}^{+2}$  d'une solution aqueuse par la biomasse fongique *Pleurotus mutilus* dans un système en batch. Les conditions opératoires optimales de biosorption obtenues sont : pH initial de 6, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, une quantité de biomasse de 100mg, une concentration des ions comprise entre 15 et 1000 mg/l. Cette biomasse a présenté une capacité de biosorption en  $\text{Cd}^{+2}$  de 7,03 mg/g.

### IV.12 Description de la biomasse *Pleurotus mutilus*

La biomasse brute « *Pleurotus mutilus* » utilisée au cours de ces expériences a été récupérée au niveau de l'unité BIOTIC de Médéa relevant de l'entreprise SAIDAL. C'est un sous produit de l'activité industrielle de production des antibiotiques.

Pour une utilisation adéquate de cette biomasse dans la fixation des ions, cette biomasse a subi un traitement préalable pour augmenter ses capacités adsorbantes. Le nom le plus commun de cette biomasse est *Omphalina mutila*.

#### IV.12.1 Morphologie de *Pleurotus mutilus* [43]

Nous pouvons décrire la morphologie de cette espèce comme suit:

- Chapeau 0,5-3cm, plan-convexe parfois à aspect pétaloïde.
- Marge onduleuse plus ou moins incisée, lisse, blanc à crème et palissant en blanc d'aspect soyeux.
- Lames décurrentes, moyennement serrées, plus ou moins fourchues.
- Stipe central ou latéral, totalement et très finement ruineux, (0,5-1,5) x(0,2-0,4) cm.
- Chaire très mince et fragile, blanche, insipide et inodore.

### IV.12.2 Taxonomie

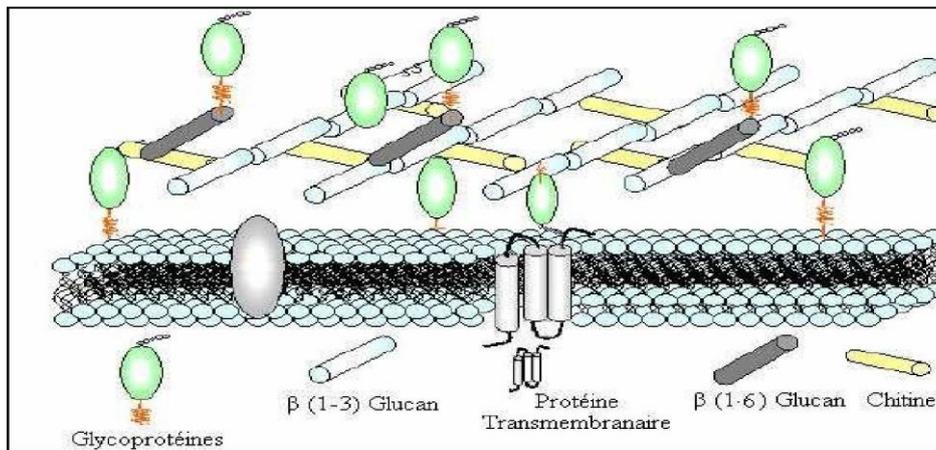
- Le règne: fungi
- Classe: basidiomycètes
- Ordre: tricholomatales
- Famille: *pleurotus*
- Espèce : *pleurotus mutilus*



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

### IV.12.3 Composition de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de biosorption. La paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou chitosane (voir la figure ci-dessous) ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques [43].



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

#### IV.12.3.1 Structure de la chitine et la chitosane

La *chitine* est un polysaccharide, de structure linéaire. C'est un polymère de *Nacétyl-glucosamine* (*N-acétyl-D-glucose-2-aminé*) reliés entre eux par une liaison du type P1,4 (Voir la figure ci-dessous), on le retrouve chez certains animaux particulièrement les crustacées, les mollusques et les insectes.

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

Le *chitosane* est un polysaccharide composé par une distribution aléatoire du *D-glucosamine* lié en B-(1-4). Les polysaccharides (parfois appelés *glycanes*) sont une forme de glucides appelés dans le langage courant les sucres. La figure (III.3) montre la structure de la *chitine* et de la *chitosane* [43].

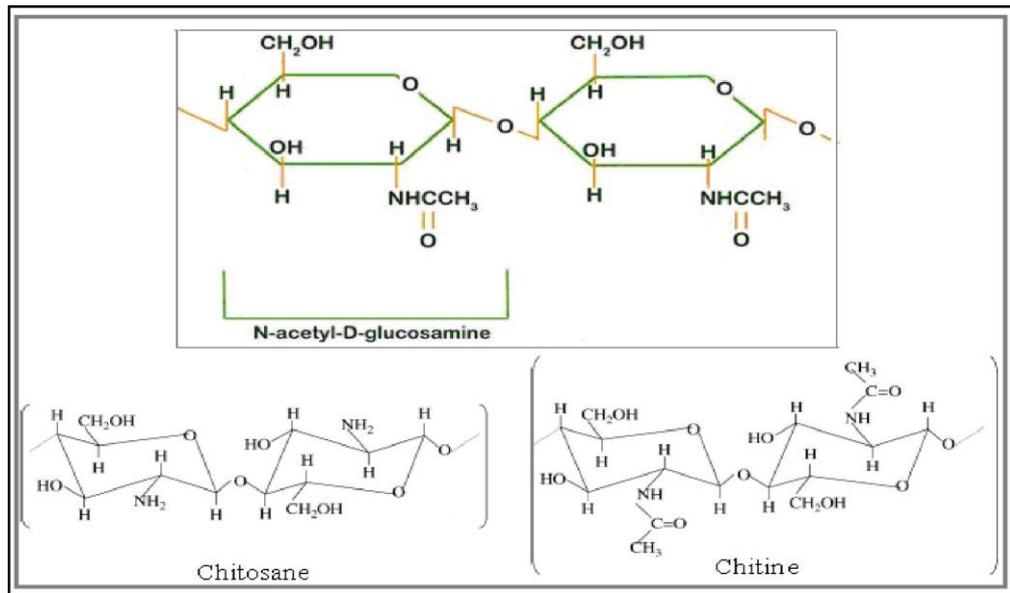


Figure IV.3 : Structure de la chitine et de la chitosane.

#### IV.12.3.2 Structure du glucane

La structure chimique du (3- glucane change d'une mycète à une autre. Sa structure contient des polysaccharides liés (1-3) au (3- glucose, et un petit pourcentage lié en (1-6) au (3- glucose [44].

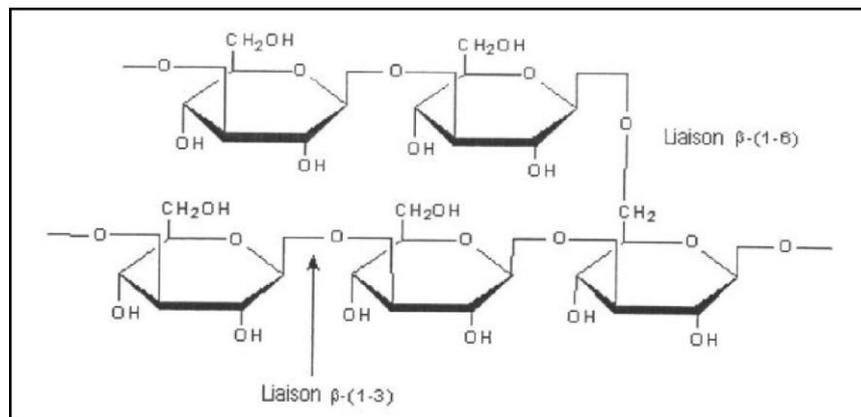


Figure IV.4 : Structure du (3- glucane)

### IV.12.3.3 Structure des glycoprotéines

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

Les glucides appartiennent à famille de molécules dont la formule chimique brute est dans la plupart des cas  $C_n(H_2O)_n$ , ce qui explique qu'ils sont également nommés hydrates de carbone [43].

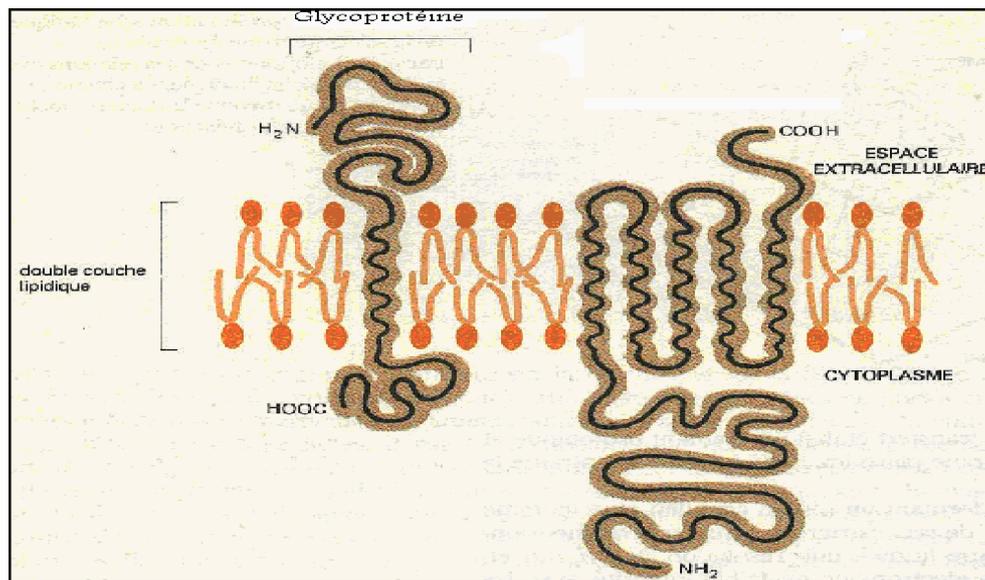


Figure IV.5 : Structure du Glycoprotéine.

# Partie expérimentale

# *Chapitre V*

## *Caractérisation de la biomasse Pleurotus mutilus*

## Chapitre V Caractérisation de la biomasse « *Pleurotus mutilus* »

### V.1 Description du biosorbant *Pleurotus mutilus* :

La biomasse utilisée *Pleurotus mutilus*, a une couleur jaune avec une odeur caractéristique et un aspect humide. Elle est fournie par le complexe d'antibiotiques SAIDAL de Médéa. Cette biomasse est utilisée pour la fabrication d'un antibiotique « Pleuromutiline » qui est destiné aux activités vétérinaires.

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus de biosorption du cadmium nécessite la caractérisation de la biomasse brute. L'objectif de cette caractérisation est la détermination des différents paramètres qui nous permettent de définir leurs propriétés intrinsèques qui ont une relation avec les phénomènes d'adsorption.

### V.2 Prétraitement et caractérisation de la biomasse *Pleurotus mutilus*

#### V.2.1 Prétraitement physique de la biomasse

- **Lavage**

La biomasse brute est lavée trois fois à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Ce lavage a pour but d'éliminer les impuretés issues des procédés d'extraction d'antibiotiques. Elle est séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 h.

- **Broyage et tamisage**

La biomasse ainsi séchée se présente sous forme de flocons. Elle subit d'abord un broyage mécanique ensuite un tamisage pendant 10 min. On obtient différentes granulométries. La biomasse séchée est tamisée puis conservée dans des boîtes en polyéthylène en fonction de leur granulométrie.

#### V.2.2 Prétraitement chimique de la biomasse

La biomasse broyée, tamisée et séchée subit un traitement chimique. Ce traitement a pour but d'augmenter le nombre des sites d'adsorption sur la surface de la biomasse [60]. Pour cela, nous avons utilisé de la soude NaOH (0,1M) pour le traitement de la biomasse.

- **Mode opératoire :**

Dans un bêcher d'un litre on introduit 500 ml d'une solution de NaOH (0,1M), nous ajoutons une quantité de 100 g de biomasse brute de granulométrie comprise entre 250 et 315 µm. On laisse le mélange sous agitation à 250 trs/min pendant 30 min. Ensuite on récupère la biomasse par filtration sur un papier filtre. Cette biomasse est séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 h. Après ces étapes, la biomasse dite traitée subit un broyage mécanique et un tamisage. Dans le cas de notre étude, nous avons sélectionné une granulométrie comprise entre 250 et 315µm.

### V.3 Caractérisation physico-chimique de la biomasse :

La biomasse fongique *Pleurotus mutilus* se présente après son extraction du Pleuromutiline sous forme de floccs humides.

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

#### V.3.1 Masse volumique apparente et réelle :

Pour mesurer la densité apparente, on introduit une quantité de biomasse dans un pycnomètre ayant un volume de 10 ml, le pycnomètre est pesé vide ( $m_0$ ) puis avec la biomasse ( $m_1$ ),  $V$  étant le volume du pycnomètre en  $\text{cm}^3$  [61].

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_1 - m_0}{V} \text{ en g/cm}^3$$

Pour mesurer la densité réelle on introduit dans le pycnomètre contenant la biomasse une quantité d'éthanol de densité 0,8142 g/ml, jusqu'à 10 ml. Soit ( $m_2$ ) la masse du pycnomètre avec la biomasse imprégnée dans l'alcool.

L'éthanol a été choisi du fait que ses propriétés n'entraînent pas le gonflement de la biomasse. La densité réelle est donnée par la formule suivante:

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m_1 - m_0}{10 - \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{éthanol}}}} \text{ en g/cm}^3$$

#### V.3.2 Surface spécifique

La surface spécifique par rapport à la masse de la biomasse peut être calculée selon l'équation [61] :

$$S = \frac{6}{\rho * d \text{ (particule)}}$$

Où :

$S$  : surface spécifique de la biomasse ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$d_{\text{particule}}$  : diamètre moyen du grain du biosorbant ( $\mu\text{m}$ ).

$\rho$  : masse volumique apparente du biosorbant ( $\text{g}/\text{m}^3$ ).

Les résultats de la caractérisation physique de la biomasse sont regroupés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1** : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.

<b>Paramètres</b>	<b>Biomasse brute</b>
Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	250-315
$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	150
$\rho_{\text{app}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,57
S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0,070

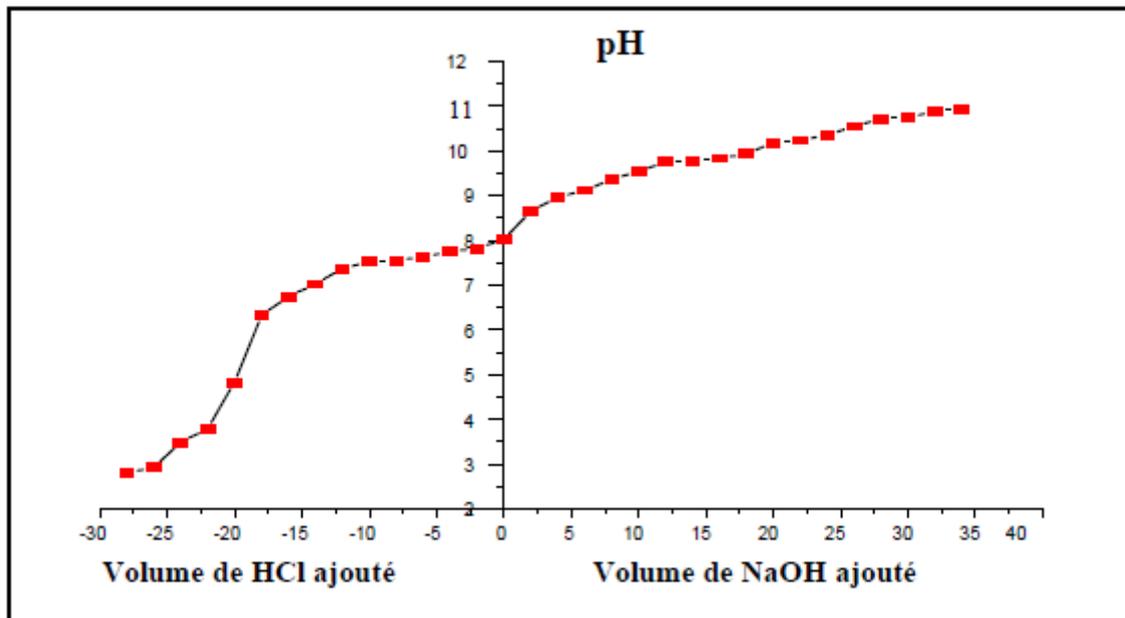
### V.3.3 Titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique est une méthode qui permet à la fois d'avoir une idée sur les groupements existants sur la surface, ainsi que la détermination de la charge globale de la biomasse [62]. Il est possible de faire une détermination qualitative des groupements carboxyliques et amines présents sur la paroi de la biomasse.

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

#### ❖ Mode opératoire

Dans des erlenmeyers de 250 ml, on met 125 ml d'eau distillée avec 1,25 g de biomasse d'une granulométrie comprise entre 100 et 160  $\mu\text{m}$ . Le titrage se fait en ajoutant une quantité précise de HCl (0,1 N) ou de NaOH (0,01 N). On laisse le mélange sous agitation à 150 trs/min avec un agitateur rotatif. Après 12 heures d'agitation on procède à la mesure de pH. Chaque erlenmeyers est fermé à l'aide d'un para film pour éviter une éventuelle contamination par des agents extérieurs.



**Figure V.1 :** Evolution du pH en fonction des volumes d'HCl et NaOH ajoutés à la solution contenant la biomasse brute.

A partir de la **figure V.1** nous constatons que nous avons deux valeurs de pKa à savoir  $pK_a = pH = 5$  et  $pH = pK_a = 8,5$  relatives à la neutralisation des groupements  $-COOH$  et  $-NH_2$  présents à la surface de la biomasse.

### V.3.4 La charge globale de la biomasse

A partir du titrage potentiométrique on peut estimer la charge globale de la biomasse en fonction du pH final selon la formule [60] :

$$Charge \ C_b / m^2 = \frac{[C_a] - [C_b] * [OH^-] - [H_3O^+]}{S \times a} F$$

$C_a$  : concentration de l'acide :

$C_b$  : concentration de la base :

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

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

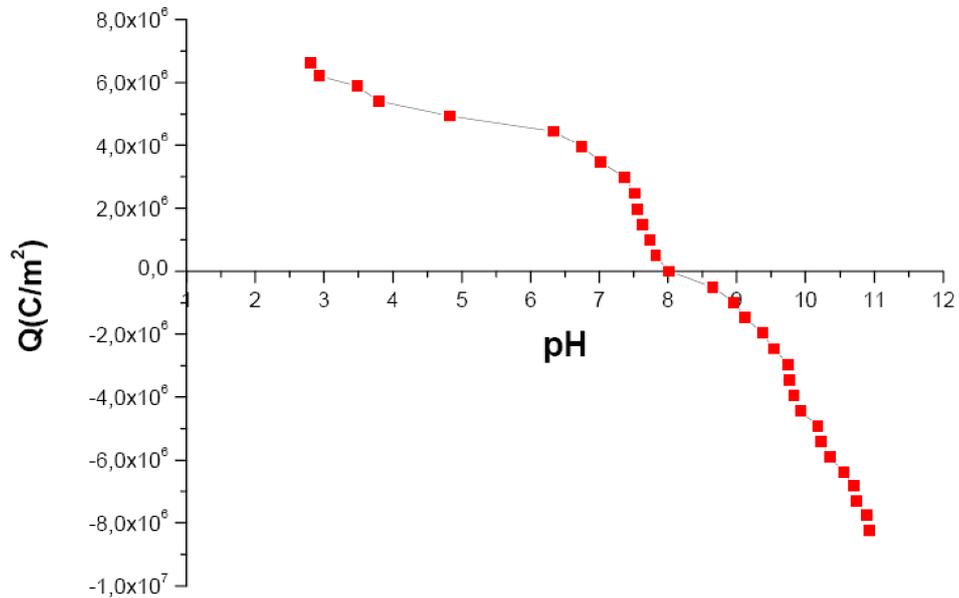
$$a = \frac{1.25}{V_{total}}$$

$S$  : surface spécifique ( $m^2/g$ )

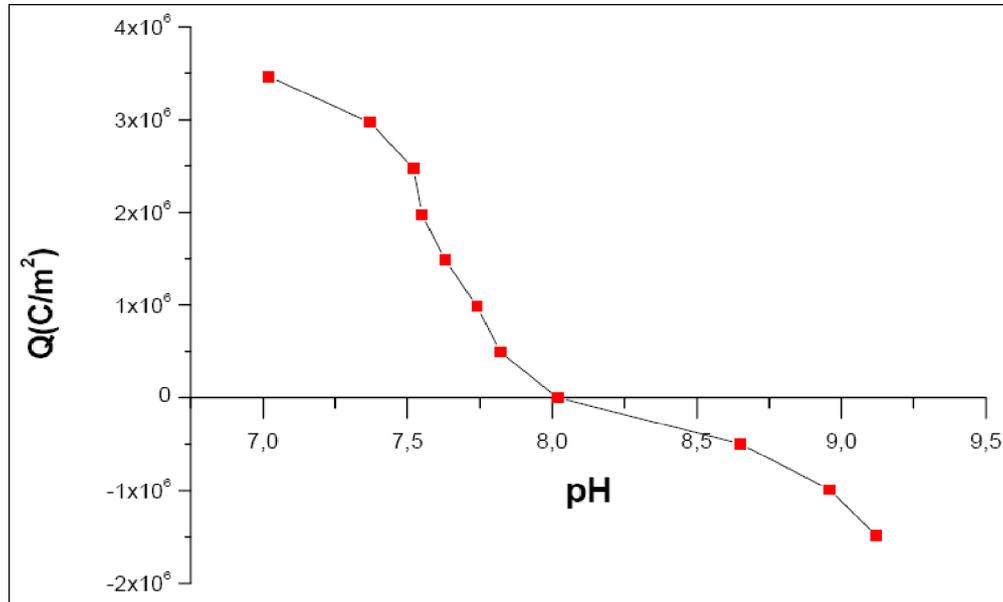
$a$  : concentration de la biomasse (g/l)

$F$  : constante de Faraday (69368 Cb/mol)

La charge globale de la biomasse *Pleurotus mutilus* brute varie en fonction du pH du milieu comme le montre La figure V.2 :



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



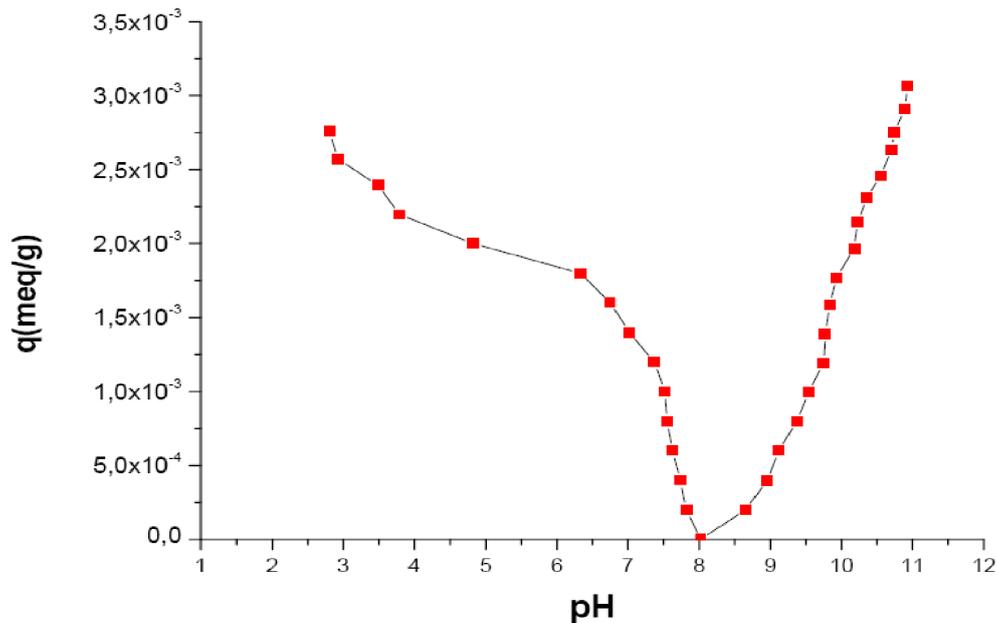
**Figure V.3** : Evolution de la charge globale de la biomasse brute en fonction du pH du milieu compris entre 6,5 et 9,5.

L'observation de cette figure montre le comportement de la biomasse dans le milieu acide et basique. En milieu acide la charge globale de la surface de la biomasse brute est positive, elle s'annule   pH=8 (**figure V.3**), elle est négative pour des pH>8.

### V.3.5 La capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique représente l'échange des ions  $H^+$  et/ou  $OH^-$  entre la surface de la biomasse et la solution aqueuse, elle est influencée par le pH de la solution. La détermination de cette capacité est importante pour la compréhension des phénomènes d'interactions entre la biomasse et le polluant.

La figure (V.4) présente l'évolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH.



**Figure V.4 :** Evolution de la capacité d'échange ionique en fonction du pH

L'observation de cette figure montre que le dosage des ions  $H^+$  ou  $OH^-$  présents sur la surface de la biomasse; nous à permis d'estimer les quantités des groupements  $OH^-$  et  $H^+$ .

## V.4 Détermination des caractéristiques structurales

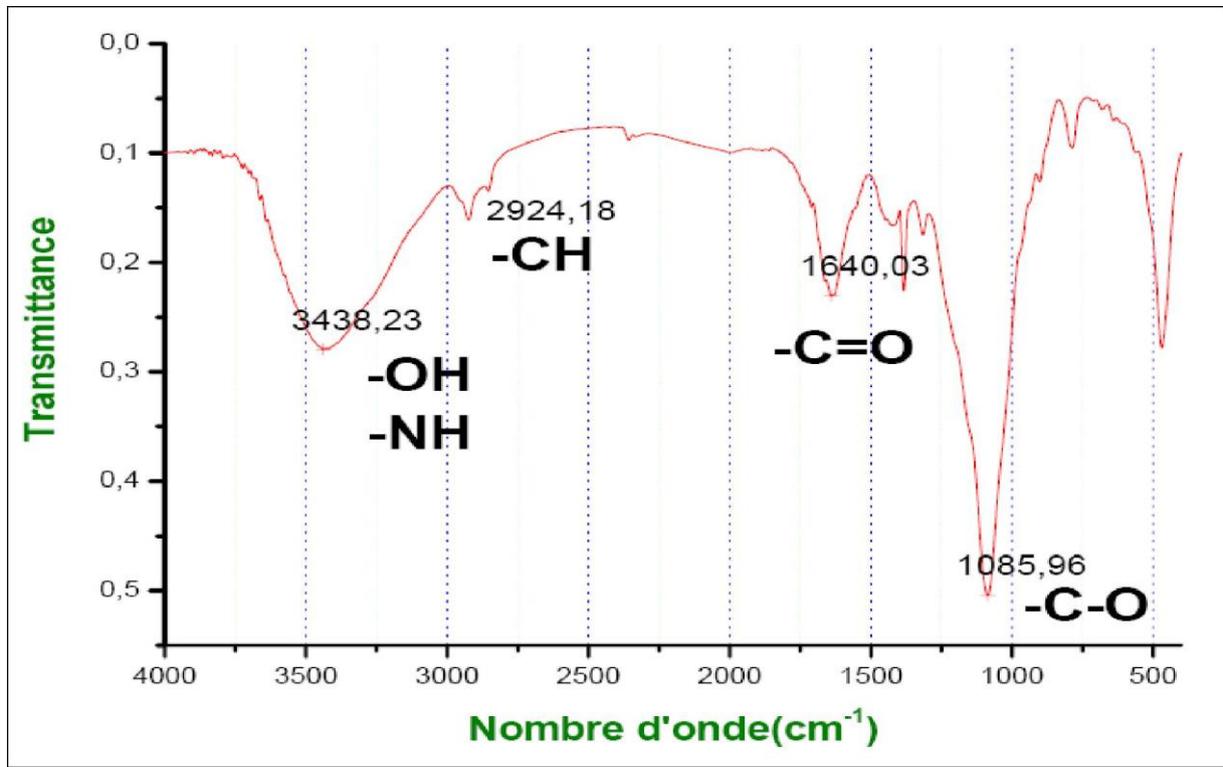
### V.4.1 Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse

Pour connaître les différents groupements chimiques existants sur la paroi de la biomasse, nous avons réalisé une analyse spectroscopique à infrarouge.

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux phénomènes de vibration moléculaire, ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc création d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption correspondant à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre et qu'on utilise pour l'analyse qualitative des groupements présents à la surface de la biomasse.

Le but de cette étude est de compléter les résultats de l'analyse des caractérisations physique et chimique.

Les différents groupements présents à la surface de la biomasse sont :



**Figure V.5 :** Spectre infrarouge de la biomasse brute.  
*Pleurotus mutilus*.

La première vibration enregistrée à  $3438,2286 \text{ cm}^{-1}$  correspond soit aux groupements -OH, présents sur les molécules N- acétyl-glucosamines (chitine), Polysaccharides (glucane : polymère du glucose), ou les glycoprotéines, soit aux groupements (N-H) relatifs aux amines présents sur N- acétyl-glucosamines ou les glycoprotéines.

La seconde vibration enregistrée à  $2924,18208 \text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement relatif aux groupements -CH relative aux groupements (-CH<sub>2</sub>-).

La vibration due au groupement de la double liaison (-C=O) est observée à une vibration à  $1640,030 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la fonction amides primaires, secondaires, ou acides carboxyliques.

Une liaison (-C-O) se manifeste en  $1085,9594 \text{ cm}^{-1}$  qui présente les groupements d'acides carboxyliques.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infra rouge et les fréquences de vibrations et les groupements fonctionnels sont présentés dans le **tableau V.2**.

**Tableau V.2** : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant.

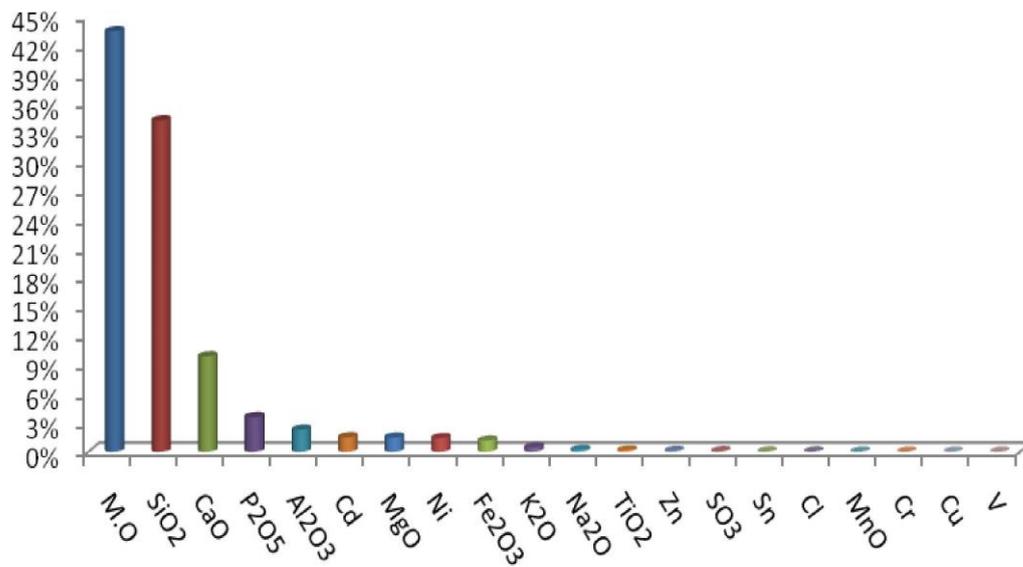
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements fonctionnels
3438,23	-OH aux molécules -NH (Amine primaire : -NH <sub>2</sub> ) -NH (relative aux amides primaires : -N-C-O)
2924,18	-CH (relative aux groupements -CH <sub>2</sub> -)
1640,03	-C=O (amides primaires, secondaire, acides carboxyliques)
1085,96	-C-O- (acide carboxyliques)

#### V.4.2 Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X

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

On place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres; c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents; nous déduisons des pics caractéristiques des éléments présents. Ces éléments sont alors identifiés et la hauteur des pics permet de déterminer les quantités des éléments dans la biomasse. L'analyse a été réalisée au niveau du centre de recherche nucléaire de Draria (Alger).

Ces résultats montrent que la biomasse contient 43,5% en poids de matières organiques et (100-43,5%) de matières minérales. La figure suivante présente la composition de la biomasse *Pleurotus Mutilus* en pourcentage (%).



**Figure V.6** Histogramme de l'analyse par spectrométrie fluorescence X.

# *Chapitre VI*

## *Etude expérimental de l'adsorption*

## Chapitre VI Etude expérimental de l'adsorption

### VI.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons l'élimination de deux métaux lourds à savoir le fer, le manganèse d'une solution aqueuse en présence de La biomasse « *Pleurotus mutilus* ». Le fer et le manganèse se retrouvent dans les eaux de barrages, ces métaux sont situés dans une même période du tableau périodique avec des propriétés physiques voisines mais qui se comportent différemment en solutions aqueuses.

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

Cette élimination a été étudiée en fonction des différents paramètres à savoir concentration initiales des ions, le pH et l'influence de précipitation.

### VI.2 Préparation d'une solution de mélange métallique (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)

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

**Tableau VI. 1** Les produits utilisés

Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Purité %
Trichlorure de fer	FeCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	270,3	98
Chlorure de manganèse	MnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	162	98

### VI.3 Les différents produits utilisés :

Le tableau suivant illustre les caractéristiques des produits utilisés :

**Tableau VI. 2** Les différents produits utilisés

Les produits	La masse molaire (g/mol)	La pureté
MnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	162	98%
NaOH	40	Pur
HCl	36,46	37%
FeCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	270.3	98%

### VI.4 mode opératoire

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

### VI.5 Technique d'analyse :

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

### VI.6 Etude cinétique

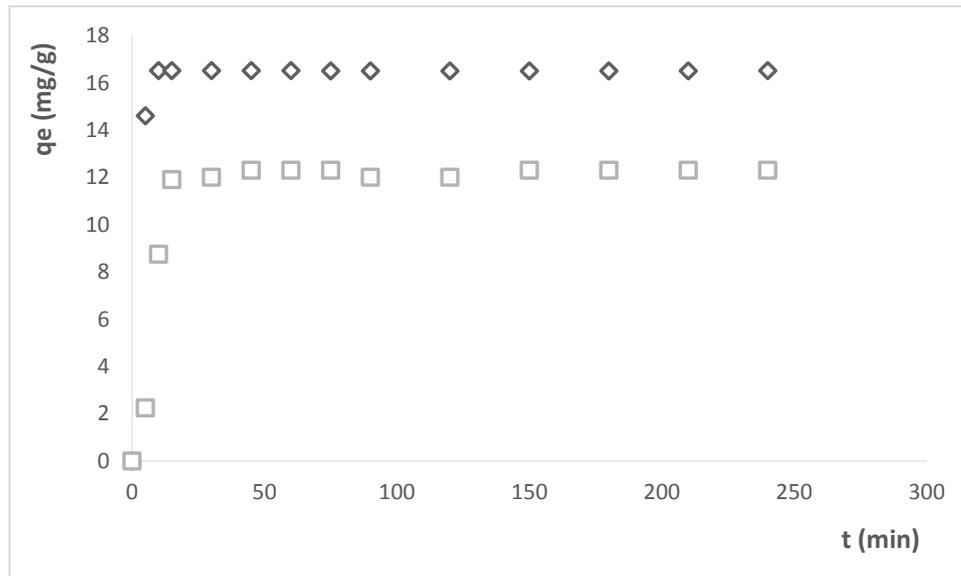
Pour déterminé le temps d'équilibre de cette absorption en fait l'expérience de détermination de l'évolution la capacité d'adsorption des ions sur notre biomasse.

#### VI.6.1 Etude cinétique de l'adsorption des ions $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}$

L'étude cinétique sur l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  a été étudié sous les conditions suivantes :

- ✓  $M_b = 1.5 \text{ g}$
- ✓  $V_s = 500 \text{ ml}$
- ✓  $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- ✓  $d_p = [250, 315]$
- ✓  $w = 250 \text{ trs/min}$
- ✓  $\text{pH} = 2$  pour la solution du  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{pH} = 8.5$  pour la solution du  $\text{Mn}^{2+}$
- ✓  $t_a = 4 \text{ h}$

Les résultats obtenus sont représenté sur la figure VI.1



**Figure VI.1** Evolution de la capacité d'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sur la biomasse en fonction du temps

A partir de cette **figure VI.1**, nous remarquons que l'équilibre est atteint :

- Pour le  $\text{Fe}^{3+}$  dans 10 min .
- Pour le  $\text{Mn}^{2+}$  dans 30 min .

Avec une capacité d'adsorption :

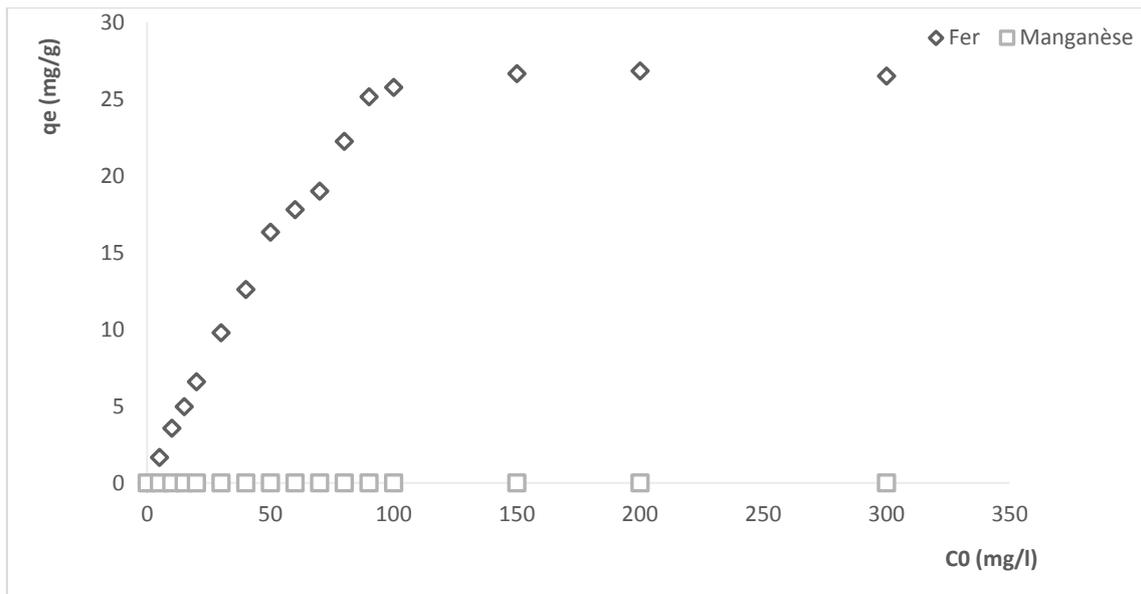
- 16.50 mg/g pour le  $\text{Fe}^{3+}$ .
- 12.30 mg/g pour le  $\text{Mn}^{2+}$ .

## VI.7 Etude de l'influence des concentrations initiales sur la biosorption d'un mélange des ions $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}$

### VI.7.1 Pour le pH=2 :

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

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



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

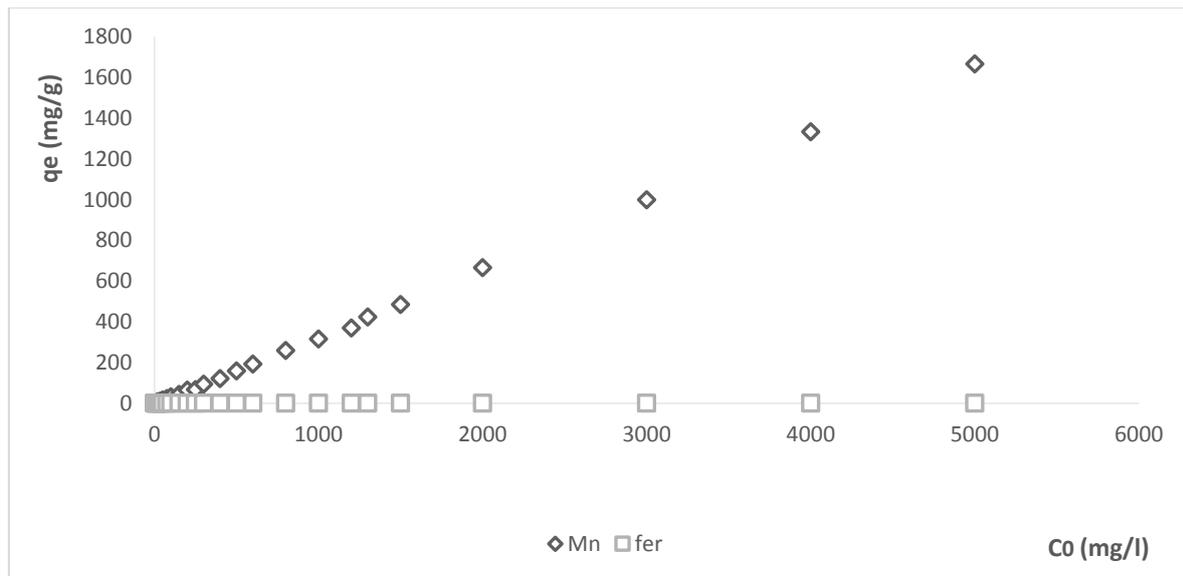
La capacité de biosorption de fer enregistre un accroissement de 1,66 à 26,49 mg/g, respectivement pour des concentrations de 5 à 300 mg/L. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de fer augmente. Plus le nombre d'ions en solution augmente, implique une capacité d'adsorption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

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

### VI.7.2 Pour le pH=8,5

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

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



**Figure VI.3** Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de Fer et de manganèse à pH=8,5

A pH=8.5 les concentrations résiduelles du fer sont nulles puisque au-delà de pH=2 l'élimination des ions  $Fe^{3+}$  est due principalement au phénomène de précipitation.

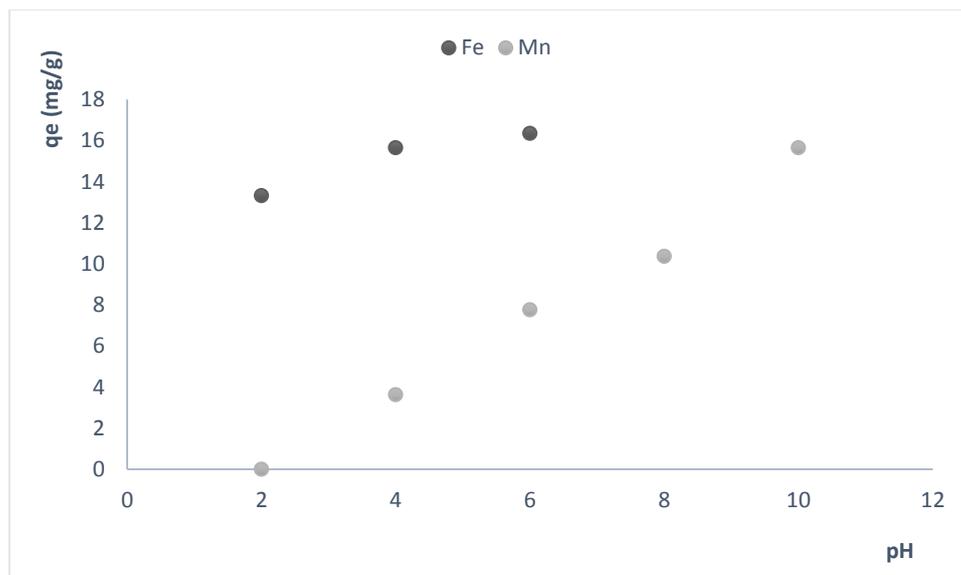
La quantité éliminée augmente avec la concentration initiale pour le manganèse sans atteindre le palier de saturation cela conduit à penser qu'il y a d'autres phénomènes qui interviennent dans l'élimination de manganèse à savoir la précipitation pour le manganèse, nous constatons que l'adsorption est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

### VI.8 effet du pH :

Le pH est un facteur essentiel à prendre en considération dans les mécanismes de fixation des métaux lourds. Le pH permet l'ionisation du biosorbant et donc agit sur les groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des métaux. En effet ces groupements peuvent se trouver sous forme protonée, déprotonée ou neutre selon le pH de la solution.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Diamètre moyen des particules  $d_{\text{moy}} = 100 \text{ et } 160 \mu\text{m}$
- Concentration en biomasse  $C_b = 3 \text{ g/l}$
- Concentration initiale en ions métalliques  $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- Vitesse d'agitation  $w = 250 \text{ trs/min}$
- Température  $T = 22^\circ\text{C}$
- Durée d'agitation  $t = 2 \text{ h}$
- pH initial  $\text{pH} = 2 \text{ à } 7$



**Figure VI.4** Influence du pH initial de la solution sur la biosorption du  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sur la biomasse brute

Pour les ions de fer on constate que la capacité de fixation est maximale pour un pH égal à 6 avec un rendement d'élimination de 98 . ca ce peut c'explique car au-delà pH=2 le phénomène de précipitation de fer apparaisse.

Pour les ions de  $Mn^{2+}$  l'allure de la courbe nous indique que la capacité croix avec l'augmentation de pH . Ceci implique que l'adsorption se fait mieux dans le milieu basique. A pH faible il y a un excès d'ions  $H^+$  qui entraine une compétition avec les ions  $Mn^{2+}$  de la même charge au niveau des cite actif ce qui réduit le taux d'élimination de ces ions. Contrairement aux pH élevé, la concentration en  $H^+$  est faible donc le  $Mn^{2+}$  s'adsorbe facilement.

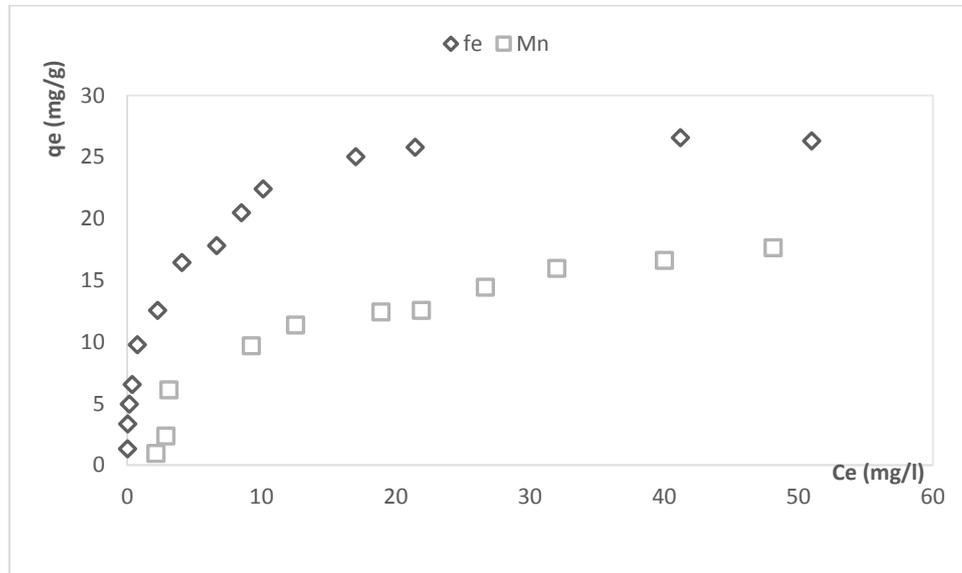
### VI.9 Etude des isothermes d'adsorption :

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

Les conditions opératoires sont :

- |  |  |
|--|--|
| ➤ Diamètre moyen des particules        | $d_{\text{moy}} = 100 \text{ et } 160 \mu\text{m}$ |
| ➤ Température                          | $T = 22^\circ\text{C}$                             |
| ➤ Durée d'agitation                    | $t = 2\text{h}$                                    |
| ➤ pH initial ( $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ ) | pH = 2 pour $Fe^{3+}$ et 8,5 le $Mn^{2+}$          |
| ➤ La masse de la biomasse              | $M_b = 1.5 \text{ g}$                              |
| ➤ Vitesse d'agitation                  | $w = 250 \text{ trs/min}$                          |
| ➤ Concentration initiale en ions       | $C_0 = 0 \text{ à } 300 \text{ mg/l}$              |

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  par la biomasse, nous avons représenté la variation de la quantité du nickel adsorbés par gramme de biomasse  $q(\text{mg/g})$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e (\text{mg/l})$  sur la figure suivante.



**Figure VI.5** Données d'équilibre d'adsorption des ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur la biomasse

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

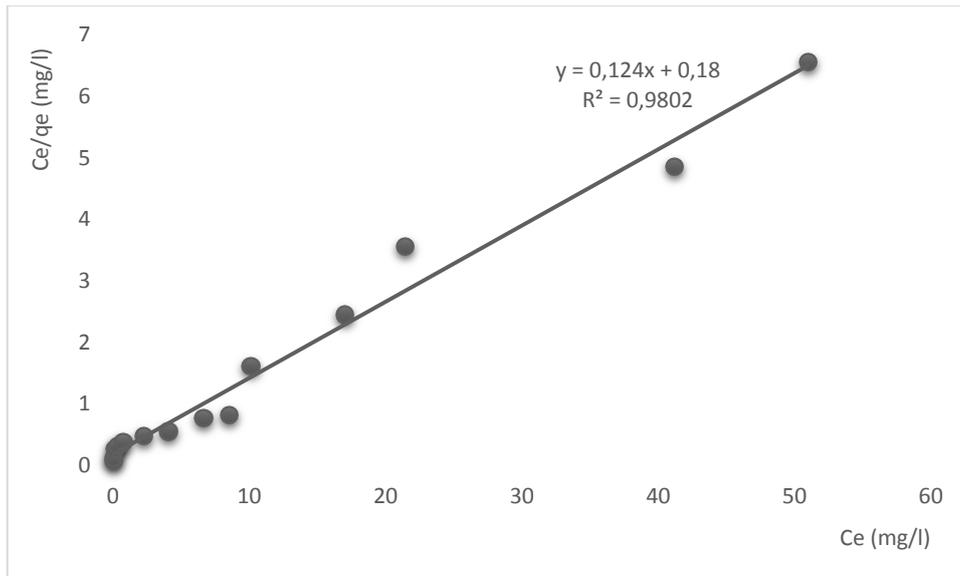
### VI.9.1 Application de différentes isothermes d'adsorption

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

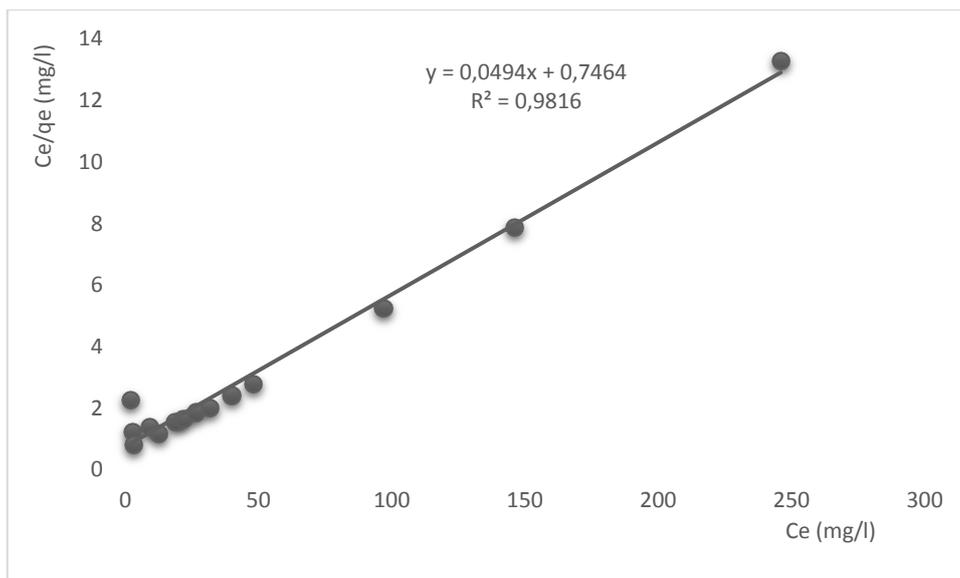
#### VI.9.1.1 Isotherme de Langmuir

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

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



**Figure VI.6** Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de Fe<sup>3+</sup>



**Figure VI.7** Application du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de Mn<sup>2+</sup>

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

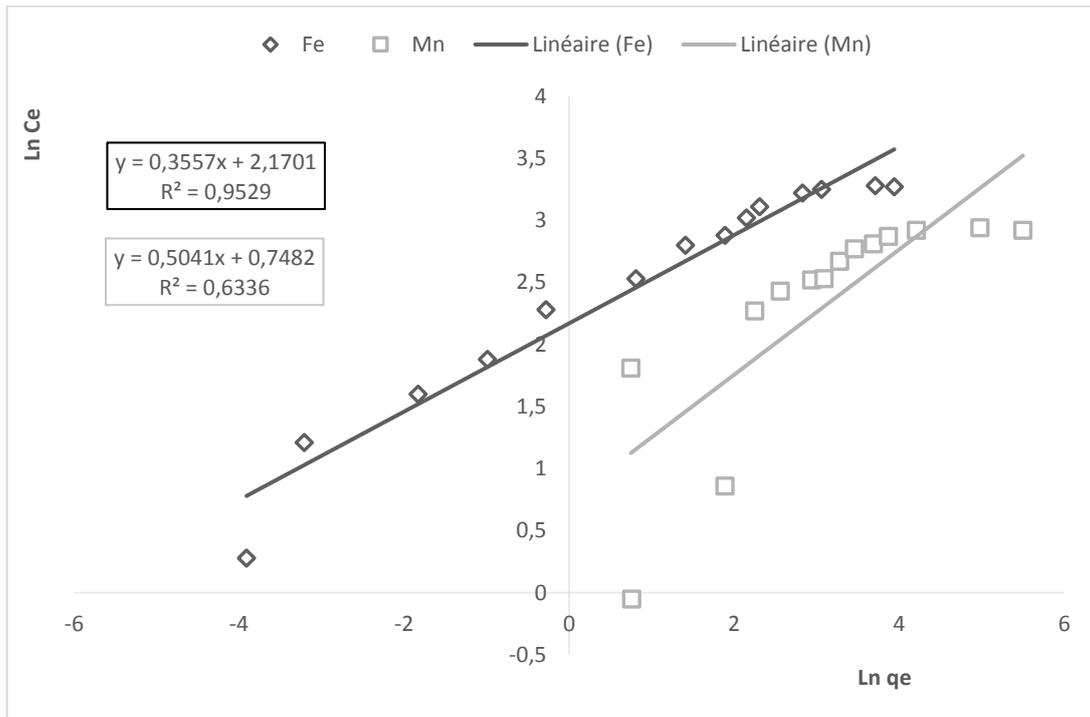
**Tableau VI.3 Valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)**

adsorbat	K <sub>D</sub> ( 1/b )	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Fe <sup>3+</sup>	1.43	26,80	0,99
Mn <sup>2+</sup>	15.48	18.40	0.98

**VI.9.1.2 Modèle de Freundlich :**

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

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (\text{eq VI.3})$$



**Figure VI.8** Application de modèle de Freundlich dans le cas d'adsorption de Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>

Les constantes de ce modèle sont les suivantes :

**Tableau VI.4** Valeur des paramètres du modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption de (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)

adsorbat	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
Fe <sup>3+</sup>	2.79	8,77	0.95
Mn <sup>2+</sup>	1.78	2.11	0.63

# Conclusion

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

L'objectif de ce travail, consiste à examiner les capacités d'adsorption des ions métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ) sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en fonction des plusieurs facteur la caractérisation par voies spectroscopiques et chimiques de la biomasse utilisée, il apparaît le comportement de la biomasse dans le milieu acide et basique. Parmi les résultats les plus marquants figurent notamment le renforcement des groupements fonctionnels (-COOH) et (-NH<sub>2</sub>), ces derniers sont les instigateurs des forces responsables (attraction électrostatique et échange d'ions) de l'adsorption des métaux en question.

A la lumière des résultats, une adsorption de fer a été obtenue à pH=2. La quantité éliminée augmente avec la concentration initiale pour le manganèse sans atteindre le palier de saturation cela conduit à penser qu'il ya des autres phénomènes qui interviennent dans l'élimination de manganèse . En raison de la complexité de la matière biologique employée et des autres paramètres qui interviennent, il est tout à fait possible que plusieurs mécanismes pourraient intervenir dans le processus d'adsorption tels que : L'échange ionique, la complexation, la coordination, précipitation, etc....

Comme nos expériences ont été faites dans un pH qui représente le seuil de précipitation pour le manganèse, nous constatons que l'adsorptions est accompagnée par la précipitation. La biotechnologie ouvre une nouvelle alternative pour la décontamination des eaux polluées par les métaux lourds. L'emploi des bactéries mortes semble permettre un bel avenir en ce que concerne la dépollution des eaux métallifères. Il peut s'avérer rentable d'utiliser des résidus de biomasse que les techniques physico-chimiques classiques.

# Bibliographie

## Bibliographie

- [1] **J. Wang, C. Chen**, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces Cerevisiale*: A Review, *Biotechnology Advances*, 2006, vol.5, p.424-451
- [2] Les pollution chimique, site internet. **www.pollution.fr.2002**
- [3] **C.Morrozig**, Evolution of toxic effects of  $Cd^{2+}$  et  $Cd(CN)^{2-}$  ions of the growth of mixed microbial population of activated sludges, *The science of the total environnement*, 1977,vol.7, p.131-143
- [4] CD ROM Encarta.2002.
- [5] **F.Ramade**, Ecotoxicologie, 2eme edition Masson, Paris new York 1979
- [6] **E.Bastarache**, Nickel et ces composés, site Internet, [http /www.sorele-tracy.qc.ca/-eddouardb/2003](http://www.sorele-tracy.qc.ca/-eddouardb/2003)
- [7] **G.Miquel**, Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé, site Internet  
[http/www.encyclopedia.com.SENAT2001](http://www.encyclopedia.com.SENAT2001)
- [8] **B.K.Labunska**, Identification of organic pollutants and heavy metal contaminants in sample collected from vicinity of the Oxiquim plant, the Sector el salto, Vina del Mar, chile.2002
- [9] **M.C.N.Meinkes**, Influence of soluble swage materials on adsorption and desorption behaviour of cadmium ,cobalt, silver and zinc in sediment -fresh water, sediment seawater systems, *Journal of oceanographical society of Japan* , 1979,vol 30, N 05,p.216 - 222
- [10] **M.Sittig**, Toxic metals; pollution control and workers protection, *Noyes Data exorporation*, 1976, p350
- [11] The harards to health of persistent substances in water technical documents on arsenic, cadmium, lead, manganese and mercury, OMS, 1972,p.177
- [12] **L.J.Albright, E.M. Wilson**, Sub-lethal of several metallic salt organic compounds combination upon the heterotrophic micro flora of a natural water, *Water research* 1974 ,vol.8,N02,p.101-105
- [13] **J.W.Carter, I.L. Cameron**, Toxicity bioassay of heavy metal in water using tetra hymena pyriformis. *JWPCF*,1977,vol. 32, N05 p.221-223
- [14] **H.C.Branch**, Corrosion resistance material for U equipment, *Material resistance and performance*, 1973, Vol.12, N03, p. 9-13
- [16] **R. M. Sykes**, *Biological Wastewater Treatment Processes*, the Ohio State University, CRC press 2003.

## Bibliographie

- [17] **R.D.Neufeld, E.R.Hermann**, Heavy metal removed by acclimated activate sludge, JWPCF, 1975 ,vol.47, N02,p. 362-376.
- [18] **R.Wiener**, Epuration des eaux résiduaire dans la transformation et la galvanisation des métaux, Ed.Eyrolles, Paris,1979
- [19]**G. Richard, B. Sutter, M.Lorhiois**,Guide d'analyse des eaux de rejets de traitement de surface,Ed. Lavoisier, Paris, 1990
- [20]**L.Levesque**, Les micro polluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles, 1979, vol.5, N0 6.
- [21] **F.Meink,N.Stoof,H.Kohlschutter**, Les eaux résiduaire industrielles, Ed.Masson, Paris,1982
- [22] **R. Thomazeau**, Station d'épuration des eaux potables-d'eau usée, Ed.Tech et doc. Lavoisier, Paris, 1982
- [23]**CD ROM dictionnaire Hachette** ,2001
- [24]**F.Edline**, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 2eme Ed, lavoisier, Paris, 1992
- [25]**D.Fourez**,Caractérisation des réacteur d'électrocoagulation à l'écoulement siphonide pour la dépollution des eaux, Univ.du Littoral- Cote d'Opale – LEGIME-LONGUENESSE-France,2001.
- [26] **Z. Aksu**, Application of biosorption for the removal of organic pollutants , A Review, Process Biochemistry, 2005,vol.40,p. 997-1026
- [27] **J. Wu, H. Yu**, Biosorption of phenol and chlorophenols from aqueous solutions by fungal mycelia, Process Biochemistry, 2006, vol.41,p. 44-49
- [28] **Y. Bal, K.E. Bal, O. Laarbi-bouamrane, A. Lallam**, Copper(II) uptake by Pleurotus mutilus biomass, chitin and chitosan , Minerals Engineering, 2006, vol.19,p.1456-1458
- [29] **P. Xiangliang, W. Jianlong, Z. Daoyong**, Biosorption of Pb(II) by Pleurotus ostreatus immobilized in calcium alginate gel, Process Biochemistry,2005, vol.40, p.2799-2803
- [30] **A. Y. Dursun**, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) an lead(II) ions onto pre-treated Aspergillus Niger, Biochemical Engineering Journal, 2006, vol.28, p.187-195
- [31] **N. Chubar, J. R. Carvalho, M. J. N. Correia**, Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II), Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, vol.230, p. 57-65
- [32] **R. Jalali, H. Ghafourian, Y. Asef, S. J. Davarpanah, S. Sepehr**, Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae, Journal of Hazardous Materials, 2002,vol .B92,p253-262

## Bibliographie

- [33] **N. S. Maurya, A. Kumar, P. Cornel, E. Rother**, Biosorption of dyes using dead macro fungi , Effect of dye structure, ionic strength and pH, *Bioresource Technology* ,2006,vol.97,p.512- 521
- [34] **A.J Bard et L.R.fanlkner**, *Electrochimie principe, méthode et application*, Ed Masson, Paris ,1982
- [35] **A. Gerault**, *Florule évolutive des Basidiomycotina du finistere , Hétérobasidiomycètes, Tricholomatales*, 2005, vol.1,p.2
- [36] **D.Gaujous**, *La pollution des milieux aquatiques*, Lavoisier, France, 1995.
- [37] **A. Zumriye , F. Gonen**, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves , *Process Biochemistry* 2004, vol. 39, p. 599–613.
- [38] **M.Litm, N. Hamdi**, *Application d'un bioprocédé hybride dans l'élimination des ions métalliques d'un effluent de traitement de surfaces* , PFE, EMP, Alger, 2006.
- [39] **A. Zumrye**, *Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review*, *Process Biochemistry*, 2005, vol.40, p. 997–1026
- [40] **N. Boudries**, *Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne morte de streptomyces rimosus*, thèse de magister. ENP, 1997.
- [41]- **D. Feng, C. Aldrich**, *Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima*, *Hydrometallurgy*, 2004, vol.73, p. 1 –10
- [42] **A. Selatnia, A. Boukazoula**, *Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead Streptomyces rimosus biomass* , *Biochemical Engineering, Journal*, 2004,vol. 19,p. 127–135
- [43]- **A.Bray, L.Raff et R.Watson**, *Biologie moléculaire de la cellule*, Flammarion médecine sciences, Décembre, 1988
- [44] **R. Carbonero et A. Helena**, *A b-glucan from the fruit bodies of edible mushrooms Pleurotus eryngii and Pleurotus ostreatoroseus* , *Carbohydrate Polymers* , 2006, vol.66, p. 252–257.
- [45] **D. Haman, Z. Bendjama**, *Adsorption de Pb(II) par la sciure de bois d'Eucalyptus*, *Récents Progrès en Génie des Procédés* ,2005,vol.92, p.18
- [46] **W. J. Masschelein**, *Processus unitaires du traitement de l'eaux potable*, traduit de l'anglais par Chevolet . H, Edition Cebedoc SPRL Liège, 1996
- [47] **K. M. Thomas**, *Hydrogen adsorption and storage on porous materials*, *Catalysis Today*, 2007, vol.120, p.389-398.

## Bibliographie

- [48] **W. H. Cheung, J.C.Y. Ng and G. Mckay**, Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2003, vol.78, p. 562-571
- [49] **A.Kettab**, *Traitement des eaux, Les eaux potable*, Office des publications universitaires, Alger, 1992
- [50] **W.Fritz, E.U. Schlünder**, Competitive of two dissolved organics onto activated carbon-II .Adsorption kinetics in batch reactors, *Chemical Engineering science*,1981 ,vol.36, p.731-741
- [51] **D.W Hand, J.C.Crittenden, W.E .Thacker**,User –Oriented batch reactor solutions to the homogenous surface diffusion model, *Journal of Environmental Engineering Division*,1983 vol.109,p.82-101
- [52] **G. Mc Kay**, the adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model, *Chemical Engineering Science*, 1984, vol. 39,p.129-138
- [53] **S Lagergren, B.K. Sevenska**, *Ventemskapaka Handl* ,1898, Vol.24.
- [54] **W.J.Weber, J.C.Morris**, *Advances in water pollution research*, ind, *Proc.Int.Conc.Onwater pollution Sym* ,1992,vol.2,p.231-266
- [55] **K.Urano,H.Tachikawa**, Process developement for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant, *Ind.Eng.Chem.Res*,1991, Vol.30,p.1887-1899
- [56] **S. Brunauer, S. L. Deming, W. E. Deming and E. Teller**, On a Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases, *Journal of American Chemical Society*, 1940, vol.62, p.1723-1732
- [57] *Techniques de l'Ingénieur*, 2006, J 2 730
- [58] **I. Langmuir**, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol 40, p.1361-1403.
- [59] **H. Freundlich and W. Heller**, The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene , *Journal of the American Chemical Society* , 1939, vol.61,p.2228-2230
- [60] CD ROM Universalis.2002
- [61] **Z .Aksu**, Equilibrium and kinetics modelling of cadmium (II) biosorption by *C.vulgaris* in batch system: effect of temperature. *Separation and purification,Technology*, 2001, vol.21,p. 285-294.
- [62] **N.Chubar, R. Jorge**, Corck biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II) , *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical. Engeneering Aspects* ,2004, vol230, p.57-65,
- [63] **A.Grinou, H.Dougha**, *Etude spectrale et thermique des mélanges de polymères (PP/PP-g-MAH/PA66)*, PFE, EMP, Alger, 2007.
- [64] ENCARTA 2009.

## Bibliographie

**[65] D.Neff** «Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à L'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols», insciences Mécaniques pour l'Ingénieur, Thèse Université de Technologie de Compiègne (2003) p36.

**[66]** [http : //pays. de.la loire@sante gouv.fr](http://pays.de.la.loire@sante.gouv.fr)

**[67]** [http :fr. Wikipedia. Org/wiki/manganese;](http://fr.wikipedia.org/wiki/manganese)”Mangânèse”.

**[68]** [http ://www. lentech.fr/data-perio/mn.htm#ixzz0kQOYNih3.](http://www.lentech.fr/data-perio/mn.htm#ixzz0kQOYNih3)

# Annexe

## Annexe 1

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du Fer par la biomasse en fonction du temps :

t (min)	C (mg/l)	q (mg/g)
0	50	0
5	6,11	14,6
10	0,5	16,51
15	0,5	16,51
30	0,5	16,51
45	0,47	16,51
60	0,5	16,51
75	0,47	16,5
90	0,47	16,5
120	0,47	16,5
150	0,5	16,5
180	0,47	16,5
210	0,47	16,5
240	0,5	16,51

## Annexe 2

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du Manganese par la biomasse en fonction du temps :

t (min)	C (mg/l)	q (mg/g)
0	50	0
5	43,25	2,25
10	23,8	8,75
15	14,3	11,9
30	13	12
45	13,1	12,3
60	13,1	12,3
75	13,1	12,3
90	13	12
120	13	12
150	13,1	12,3
180	13,1	12,3
210	13,3	12,3
240	13,1	12,3

### Annexe 3

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du Fer par la biomasse en fonction du pH de la solution :

pH	C(mg/l)	q(mg/g)
2	10,05	13,32
4	3,05	15,65
6	0,96	16,35

### Annexe 4

Evolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du Manganese par la biomasse en fonction du pH de la solution :

pH	C(mg/l)	q(mg/g)
2	50	0
4	39,11	3,63
6	26,71	7,76
8	18,88	10,37
10	3,06	15,65

## Annexe 5

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

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

## Annexe 6

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

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

Isotherms d'adsorption du Fer par la biomasse  
 Modèle de Langmuir et freundlich

Ce(mg/l)	qe(mg/g)	langmuir	freundlich	
		Ce/qe(mg/l)	Ln Ce	Ln qe
0,02	1,32	0,07	-3,91	0,28
0,04	3,35	0,12	-3,21	1,21
0,16	4,95	0,26	-1,83	1,6
0,37	6,55	0,31	-0,99	1,88
0,75	9,77	0,38	-0,28	2,28
2,26	12,55	0,48	0,81	2,53
4,07	16,44	0,55	1,41	2,8
6,66	17,81	0,77	1,89	2,88
8,51	20,49	0,82	2,15	3,02
10,12	22,42	1,61	2,31	3,11
17,02	25,03	2,45	2,83	3,22
21,45	25,79	3,56	3,06	3,25
41,2	26,57	4,86	3,71	3,28
50,98	26,31	6,56	3,94	3,27

**Annexe 8**

Isotherms d'adsorption du Manganese par la biomasse  
 Modèle de Langmuir et freundlich

Ce(mg/l)	qe(mg/g)	langmuir	freundlich	
		Ce/qe(mg/l)	Ln Ce	Ln qe
2,15	0,95	2,26	0,76	-0,051
2,89	2,36	1,22	1,89	0,86
3,12	6,11	0,79	0,75	1,81
9,25	9,68	1,37	2,25	2,27
12,54	11,36	1,15	2,56	2,43
18,91	12,43	1,53	2,94	2,52
21,91	12,55	1,63	3,09	2,53
26,68	14,44	1,85	3,28	2,67
32	15,96	2	3,46	2,77
40,02	16,61	2,4	3,69	2,81
48,11	17,64	2,78	3,87	2,87
96,93	18,54	5,25	4,21	2,92
146,06	18,91	7,86	4,98	2,94
245,97	18,51	13,29	5,5	2,92