

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE  
Département du Génie de l'Environnement



PROJET DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME D'INGENIEUR  
D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème :

Biosorption du Cu(II), Zn(II), et de Ni(II) sur la  
biomasse pleurotus mutilus immobilisée dans  
Ca-alginate

Etudié par :

M<sup>r</sup> Abdelhamid TALBI

Azzeddine SAMEUT BOUHAIK

Promoteur :	M <sup>r</sup> . A. CHERGUI	Docteur	E. N. S. P
Président du jury :	M <sup>r</sup> . R. KERBACHI	Professeur	E. N. S. P
Examineurs :	M <sup>r</sup> . H. GRIB	Maître de Conférence	E. N. S. P
	M <sup>r</sup> . D. DJABALI	Maître de Conférence	E. N. S. E

Année Universitaire 2008 – 2009

Ecole Nationale Supérieure Polytechnique

10 avenue Hassen Badi – El Harrach - Alger

## Abstract:

This work is a contribution to the use of natural, cost-effective biosorbents in industrial wastewater treatment processes, addressing more particularly to the effluents resulting from surface treatment and mining industries. A dead fungal biomass (i.e. *Pleurotus mutilus*) collected as a waste from an antibiotic production plant from Saidal.

Adsorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions on the immobilized *Pleurotus mutilus* dead biomass showed highest values at around pH 5.0. Adsorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions on the immobilized biomass increased as the initial concentration of metal ions increased in the medium. The maximum adsorption capacities of the immobilized biomass biosorbents for Cu(II), Zn(II) and Ni(II) were 141, 102 and 63 mg/g biosorbent, respectively. When the heavy metal ions were in competition, the amounts of adsorbed metal ions were found to be 96 mg/g for Cu(II), 70 mg/g for Zn(II) and 61 mg/g for Ni(II), the immobilised biomass was significantly selective for Cu(II) ions. The adsorption-equilibrium was also represented with Langmuir, Freundlich and adsorption isotherms.

The adsorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions on the immobilized biomass beads followed second-order kinetic.

Keywords: Biosorption, *Pleurotus mutilus*, immobilization, heavy metals, kinetics

## Resume:

Ce travail est une contribution à l'utilisation d'un biosorbant naturel dans le traitement des eaux usées, particulièrement dans les effluents des industries de minerai et de traitement de surface.

La biomasse fongique morte *Pleurotus mutilus* qui est un déchet provenant de l'industrie de production des antibiotiques de saidal.

L'adsorption des ions de Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur la biomasse morte *Pleurotus mutilus* immobilisée sur Ca-alginate a montré que la capacité d'adsorption est influencée par le pH du milieu. Les expériences ont montré que les capacités maximales des ions métalliques sont obtenues pour un pH initial autour de 5.

L'adsorption des ions Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur la biomasse immobilisées augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions métalliques. Les capacités maximales d'adsorption pour le Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur la biomasse immobilisée sont de 141, 102 et 63 mg/g de biosorbant, respectivement. Quand les ions métalliques sont en concurrence, les quantités d'ions adsorbés en métal sont avérées de 96 mg/g pour le Cu (II), 70 mg/g pour Zn (II) et 61 mg/g pour le Ni (II), la biomasse immobilisée est sensiblement sélectif pour les ions Cu (II).

Les équilibres d'adsorption sont également représentés avec des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption du Cu (II), Zn (II) et Ni (II) les ions sur les billes de biomasse immobilisée ont suivi la cinétique de pseudo second ordre.

Mots clés : Biosorption, *Pleurotus mutilus*, immobilisation, métaux lourds, kinetics

# Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE) du département du Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP). Et au laboratoire de l'école nationale supérieur d'enseignement (ENS). Sous la direction du Docteur **A.CHERGUI**, à qui nous éprouvons toute notre gratitude pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa patience et pour ses directives judicieuses tout au long de ce travail.

Nous remercions vivement monsieur le Professeur **R.KERBACHI**, pour avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire.

Nos remerciements vont également à monsieur **H.GRIB** et à monsieur **D.DJABALI**, pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Enfin, nous ne saurons assez remercier nos chers parents, qui nous ont toujours encouragé et soutenu dans l'effort.

# Sommaire

## LISTE DES FIGURE

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES SYMBOLES

### 1. INTRODUCTION GENERALE :

#### CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURD ..... 3

##### I-1 Introduction : ..... 4

##### I-2 Sources industrielles de pollution par les métaux lourds ..... 4

I-2-1 Origine de la pollution par les métaux lourds..... 4

I-2-2 Origine de la pollution par les métaux lourds en Algérie ..... 6

##### I-3 Toxicité des métaux lourds ..... 8

I-3-1 Introduction ..... 8

I-3-2 Toxicité du Cuivre, Zinc et Nickel..... 9

I-3-2-1 Cuivre : ..... 9

I-3-2-2 Zinc : ..... 9

I-3-3 Législation nationale et internationale en matière de rejet des effluents liquides..... 11

##### I-4 Différents procédés de traitement des effluents métallifères ..... 14

I-4-1 Introduction : ..... 14

I-4-2 METHODES CHIMIQUES..... 14

I-4-3 Les méthodes électrochimiques..... 16

I-4-4 Les méthodes membranaires..... 17

I-4-5 Les méthodes physico-chimiques: ..... 18

I-4-6 LES METHODE BIOLOGIQUE : ..... 19

##### I-5 Conclusion : ..... 20

#### CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION.....21

##### II-1 Introduction : ..... 22

II-1-1 Définition de l'adsorption ..... 22

##### II-2 Critères de sélection pour les adsorbants : ..... 22

##### II-3 Différentes étapes d'adsorption ..... 23

##### II.4. Facteurs influençant l'adsorption : ..... 24

II.4.1. La nature de l'adsorbant : ..... 24

II.4.2. Le type d'adsorbant : ..... 24

II.4.4. Les concentrations des substances à adsorber : ..... 25

II.4.6. Les facteurs physiques : ..... 25

<b>II.5. La désorption :</b> .....	<b>25</b>
<b>II-6 Différents modèles de transfert</b> .....	<b>26</b>
II-6-1 Modèle Cinétique d'adsorption :	26
II-6-2 Modèle de diffusion.....	27
<b>II-7 Isothermes d'adsorption :</b> .....	<b>28</b>
II-7-1 Isothermes en monocomposés :	30
II-7-2 Isotherme en multicomposés :	30
<b>II-8 Adsorption sur une colonne à lit fixe</b> .....	<b>31</b>
III-8-1 Définition :	31
II-8-2 Paramètres de la Z.T.M :	33
II.8.3 Modèle de Thomas :	35
<b>CHAPITRE III : GENERALITE SUR LA BIOSORPTION</b> .....	<b>36</b>
<b>III-1 Introduction</b> .....	<b>37</b>
<b>III-2 Domaines d'application de la biosorption</b> .....	<b>37</b>
<b>III-3 Les avantages et intérêt de la biosorption</b> .....	<b>38</b>
<b>III-4 Sources et provenances des biosorbants :</b> .....	<b>38</b>
III-4-1 Les bactéries .....	39
III-4-2 Les algues .....	39
III-4-3 Les champignons .....	40
<b>III-5 Mécanismes de la biosorption</b> .....	<b>40</b>
<b>III-6 Les principaux facteurs influençant la biosorption</b> .....	<b>42</b>
III-6-1 Facteurs relatifs au biosorbant.....	42
III-6-2 Facteurs relatifs au biosorbât .....	42
III-6-3 Influence des conditions physico-chimiques du milieu .....	43
III-6-4 Influence de la température .....	43
<b>CHAPITRE IV : ALGINATE ET SES APPLICATIONS</b> .....	<b>44</b>
<b>IV-1 Introduction</b> .....	<b>45</b>
<b>IV-2 Présentation de l'Alginate</b> .....	<b>45</b>
<b>IV-3 Source de l'Alginate</b> .....	<b>47</b>
<b>IV-4 Spécificité de l'alginate</b> .....	<b>48</b>
IV-4-1 Température .....	48
IV-4-2 pH .....	48
IV-4-3 Suspension bactérienne .....	48
IV-4-4 Produits chimiques.....	49
<b>IV-5 Gélification ionotropique de l'alginate</b> .....	<b>49</b>
<b>IV-6 Réticulation de l'alginate</b> .....	<b>49</b>
<b>IV-7 Différentes applications de l'Alginate</b> .....	<b>51</b>

<b>CHAPITRE V : MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>53</b>
<b>V-1. Méthodologie de travail .....</b>	<b>54</b>
V-1-1. Préparation la biomasse et des billes de (Ca-alginate) et (Ca-alginate-biomasse) :.....	54
V-1-2 Préparation des solutions : .....	56
V-1-3. Essai de biosorption .....	56
V-1-3-1 Adsorption en batch.....	56
V-1-3-2 Adsorption dynamique (sur colonne) : .....	59
V-1-4 Produits chimiques.....	60
V-1-5. Spectromètre d'absorption atomique : .....	61
V-1-5-1 Principe.....	61
V-1-5-2 Dispositif Expérimental .....	62
 <b>CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	 <b>63</b>
<b>VI-1 Introduction .....</b>	<b>64</b>
<b>VI-2 Adsorption dans un système batch .....</b>	<b>64</b>
VI-2-1 Influence des conditions opératoires .....	64
VI-2-1-1 Influence de pH initial sur la capacité d'adsorption .....	64
VI-2-1-2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption .....	69
VI-2-1-3 Cycle de vie du biosorbant .....	73
VI-2-1-4 Influence de la concentration des métaux lourds .....	76
<b>VI-3 Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption .....</b>	<b>78</b>
VI-3-1 Cinétique d'adsorption .....	78
VI-3-2 Isotherme d'adsorption .....	83
<b>VI-4 Etude de la capacité de la biosorption en colonne.....</b>	<b>88</b>
<b>VI-5 Conclusion.....</b>	<b>91</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE : .....</b>	 <b>91</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE : .....</b>	 <b>92</b>

# Liste des figure

- Figure II-1 :** Représentation des étapes de biosorption.
- Figure II-2 :** les différents type d'isothermes d'adsorption.
- Figure II-3** Progression du front de la zone de transfert de matière à travers un lit d'adsorbant.
- Figure II-4** Evolution de la concentration à la sortie du lit (Courbe de percée).
- FigureIV-1** Représentation de l'acide  $\beta$ -D-mannuronique (M) et l'acide  $\alpha$ -L-gulonique (G)
- Figure IV-2** Structure chimique des Alginates : Conformations du poly G- Blocs (à gauche), poly M-Blocs (à droite) et blocs mixtes MG (au centre).
- FigureIV-3** Schéma du modèle "boîtes à œufs"
- Figure V.1** Aspect des billes.
- Figure V-2** Dispositif expérimental pour les essais de biosorption sur une colonne à lit fixe.
- Figure V-3** Représentation schématique d'un spectromètre d'absorption atomique.
- Figure VI-1** Influence du pH initial du milieu sur la capacité d'adsorption du métal (pris séparément).
- Figure VI-2** Variation de  $\text{pH}_f$  d'équilibre en fonction de  $\text{pH}_i$  initial pour chaque métal pris séparément.
- Figure IV-3** Variation de quantité adsorbée de Cu, Zn et Ni en mélange en fonction du pH initial.
- Figure IV-4** Variation de  $\text{pH}_f$  final en fonction de  $\text{pH}_i$  initial pour le mélange.

- Figure VI-5** Evolution de la capacité d'adsorption simultanément des trois métaux en fonction du temps.
- Figure VI-6** Evolution de la capacité d'adsorption des ions pris séparément en fonction du temps
- Figure VI-7** Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange de trois métaux en fonction du temps.
- Figure VI-8** Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps dans le cas d'un mélange d'ions métalliques.
- Figure IV-9** Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps dans le cas d'un mélange d'ions métalliques.
- Figure VI-10** Capacité maximale d'adsorption en fonction du nombre de cycle par les Billes d'alginate-biomasse dans des solutions contenant un seul ion métallique.
- Figure VI-11** Capacité d'adsorption en fonction du nombre de cycle par les billes d'alginate-biomasse dans une solution contenant un mélange de trois ions métalliques.
- Figure VI-12** pH d'équilibre en fonction du nombre de cycle pour une solution contenant un mélange de trois éléments métalliques.
- Figure VI-13** Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques pris séparément par les billes Alginate-biomasse.
- Figure VI-14** Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange par les billes Alginate-biomasse.
- Figure VI-15** Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange par les billes d'Alginate.

- Figure VI-16**  $\log_{10}(q_e - q_t)/q_e$  en fonction du temps de contact pour les différents système adsorbat-adsorbant .
- Figure IV-17**  $1/(q_e - q)$  en fonction du temps de contact pour les différents systèmes adsorbat-adsorbant.
- Figure VI-18**  $\log_{10}(q_e - q_t)/q_e$  en fonction du temps de contact pour le mélange par les billes d'alginate.
- Figure IV-19**  $1/(q_e - q)$  en fonction du temps de contact pour le mélange avec les billes d'alginate.
- Figure VI-20** Application du modèle de Langmuir pour les billes d'Alginate-Biomasse.
- Figure VI-21** Application du modèle de Freundlich pour les billes d'Alginate-Biomasse.
- Figure VI-22** Application du modèle de Langmuir pour les billes d'Alginate-Biomasse.
- Figure VI-23** Application du modèle de Freundlich pour les billes d'Alginate-Biomasse.
- Figure VI-24** Evolution de la concentration des ions de Cuivre et de zinc en fonction de temps pour le premier cycle d'adsorption.
- Figure VI-25** Courbe d'élution des ions métalliques pour le premier cycle de Régénération.
- Figure VI-26** Evolution de la capacité d'adsorption du lit en fonction du nombre de cycle.

## Liste des tableaux

- Tableau I.1 :** *Origine des éléments métalliques contenus dans les eaux usées.*
- Tableau I.2 :** Teneur en métaux lourds dans les sédiments portuaire.
- Tableau I.3:** Teneurs moyennes des métaux lourds dans les sédiments.  
(Unité :  $\mu\text{g/g}$ )-les chiffres entre parenthèses indiquent les normes.
- Tableau I.4:** Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans l'industrie du traitement des surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie.
- Tableau I.5** Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en (mg/l).
- Tableau I. 6** valeurs limitent des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels.
- Tableau I.7 :** quelques exemples d'application des procédés de précipitation et Coprécipitation.
- Tableau IV.1 :** Les compositions des Alginates obtenues de différentes espèces d'algues, d'après la classification de Smidsrod et Draget 1996 .
- Tableau V-1:** Gamme de concentration pour le dosage des éléments Cuivre, Nickel et Zinc par spectrométrie d'absorption atomique.
- Tableau VI-1** Constantes des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre

# Liste des symboles

$b$  : constante de Langmuir (constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant),

$\beta L$ : coefficient de transfert de matière externe ( $m \cdot s^{-1}$ ),

$C$  : concentration de soluté en solution au temps  $t$  ( $mg \cdot l^{-1}$ ),

$C_0$  : concentration initiale du métal en solution ( $mg \cdot l^{-1}$ ),

$C_b$  : concentration en biomasse ( $g \cdot l^{-1}$ ),

$C_e$ : concentration finale ou résiduelle du métal en solution ( $mg \cdot l^{-1}$ ),

$C_L$  : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât ( $mg \cdot l^{-1}$ ),

$C_s$  : concentration du soluté à la surface de la particule ( $mg \cdot l^{-1}$ ),

$d_p$  : diamètre moyen du grain de la biomasse (m),

$D_i$  ; coefficient de diffusion intraparticulaire ( $m^2 \cdot s$ ),

$h$  : l'humidité en pourcentage % ,

$K_D$  : la constante de distribution,

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption ( $s^{-1}$ ), Si la cinétique est d'ordre 1,

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption ( $g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$ ), Si la cinétique est d'ordre 2,

$K_i$  : coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ( $mg \cdot g^{-1} \cdot s^{1/2}$ ),

$K$  : constante de Freundlich, associée à la capacité d'adsorption ( $l \cdot g^{-1}$ ),

$N_a$  : représente le nombre de moles adsorbées,

$n$  : constante de Freundlich, associée à l'affinité de l'adsorption,

$P$  : la pression de la vapeur (Pa),

$q$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $mg \cdot g^{-1}$ ),

$q_e$  : capacité d'adsorption ultime ( $mg \cdot g^{-1}$ ),

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $mg \cdot g^{-1}$ ),

$S$  : surface volumique ( $m^{-1}$ ),

$T$  : la température ( $^{\circ}C$ ),

$t$  : temps (min),

# 1. Introduction générale :

L'utilisation des biomasses en tant que biosorbants sous ses formes actives ou passives sont largement utilisés pour le traitement des solutions contenant des ions métalliques sous leurs formes simples ou complexes. Bien que ces biomasses présentent une bonne aptitude à retenir les ions métalliques, leurs utilisations toutefois posent un grand problème pratique quand à leur séparation des eaux traitées et des difficultés quand à leur utilisation dans des systèmes à lit fixe.

La polymérisation matricielle, appelée communément gelification, est une des techniques utilisées, dans laquelle conduit à la formation de billes présentant une bonne tenue mécanique et une bonne rigidité au cours de son utilisation dans le traitement des eaux industrielles.

Plusieurs travaux ont mis en évidence l'intérêt quand à l'utilisation des gels d'alginate dans l'immobilisation des différents types de biomasse pour l'élimination des composés organiques et inorganiques. Les applications de l'alginate sont nombreuses, ce qui en fait l'un des polysaccharides les plus utilisés pour des domaines variés.

L'immobilisation de la biomasse dans une structure solide crée un matériel présentant une bonne tenue mécanique, une rigidité et une porosité nécessaire pour son utilisation dans des processus de traitement des eaux et qui peut présenter une alternative aux procédés conventionnels tels que les résines échangeuses d'ions.

Le gel d'alginate est un hétéropolymère d'acide L-gulonique et d'acide D-manuronique, soluble dans une solution de sel de sodium.

L'alginate de calcium est formé suite à un échange (ou permutation) d'ions de sodium monovalent par les ions de calcium divalent sur des groupements d'acide carboxylique entraînant ainsi une formation d'un réseau polymérique de molécules de polysaccharides (voir chapitre IV).

## Introduction générale

---

Beaucoup d'auteurs se sont penchés sur l'utilisation des différents types de biomasse pour la rétention des ions métalliques mais peu de travaux ont concerné la biosorption des éléments métalliques par la biomasse *Pleurotus mutilus* sous sa forme libre et/ou immobilisée par l'alginate de calcium.

L'utilisation de ce genre de biomasse peut présenter plusieurs avantages sur le plan économique, écologique et technologique.

Pour cela, nous avons subdivisé notre mémoire en six chapitres:

Le chapitre I donne des généralités sur la pollution et ses différentes sources, les effets des métaux lourds ainsi que les différentes méthodes utilisées pour leurs éliminations.

Dans le chapitre II, quelques notions de base sont données sur l'adsorption dans un système dynamique et dans un système statique.

Le chapitre III est consacré à la biosorption et ses domaines d'applications, avec les différents types de biosorbants existants.

Les différentes applications de l'alginate ainsi que des travaux antérieurs effectués sur la biosorption par immobilisation des cellules mortes et des cellules vivantes sont cités dans le chapitre IV.

Le matériel ainsi que le protocole expérimental utilisé sont décrits en chapitre V.

Les résultats expérimentaux obtenus en batch et en colonne sont présentés en chapitre VI

Cette étude se termine par une conclusion générale et recommandation.

# **Chapitre I : Généralités sur la pollution par les métaux lourds**

**I-1 Introduction :**

La pollution est devenue l'un des problèmes majeurs de notre civilisation contemporaine. Bien que notre civilisation a améliorée considérablement la qualité de la vie et le bien être de la population, des problèmes de l'environnement se sont apparus et qui sont dus aux rejets de toutes sortes, de toutes formes, et de plus en plus nocifs en particulier les métaux lourds.

Dans ce qui suit, nous allons donner un aperçu général sur les rejets des métaux lourds en particulier en Algérie, leurs toxicités et les différents traitements préconisés pour les réduire ou les supprimer.

**I-2 Sources industrielles de pollution par les métaux lourds****I-2-1 Origine de la pollution par les métaux lourds**

La pollution est définie comme étant une contamination de l'air, de l'eau ou du sol de la substance qui altère la santé de l'homme, la qualité de la vie ou le fonctionnement normal de l'écosystème [1].

Les métaux lourds responsables de la pollution des eaux sont rejetés par différents industries en l'occurrence les industries de traitement de surface des métaux, les fonderies, les papeteries, les industries chimiques ainsi que des cokeries et des tanneries [2].

Les principaux ions métalliques présents dans les effluents sont l'argent, le cuivre, le zinc, le chrome (particulièrement sous forme de chromate), le plomb, le fer, le nickel, le cadmium et le mercure sous forme dissoute et non dissoute.

Les principales sources de rejet de nickel dans les eaux résiduaire industrielles sont essentiellement : l'industrie métallurgique, La production des batteries nickel- cadmium .

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

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, la décomposition végétale, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Les

principales sources anthropiques sont : l'industrie du cuivre et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères [4]

Le zinc principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à 120 mg/kg). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg/kg) et les schistes alors qu'elle est plus faible dans les roches-mères sableuses.les principales sources de zinc sont :

les sources minières et industrielles Traitement du minerai, raffinage, galvanisation du fer, construction de toitures, fabrication de gouttières, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc etc...

les épandages agricoles Le zinc ajouté volontairement à l'alimentation des animaux, surtout les porcs se retrouve en abondance dans les lisiers.

Le tableau N°1 montre l'origine probable des éléments métalliques contenus dans les eaux usées industrielles.

**Tableau N°1** *Origine des éléments métalliques contenus dans les eaux usées [6] ;*

<i>Elément</i>	<i>Source</i>
<i>Cuivre</i>	<i>Canalisation d'eau, fabrication de files, radiateurs d'automobiles.....</i>
<i>Plomb</i>	<i>Canalisation d'eau, fabrication des bacs de batterie, peintures, additifs pour essence</i>
<i>Zinc</i>	<i>Produits pharmaceutiques ou cosmétiques, conduit d'eau, traitement de l'acier des fils....</i>
<i>Bore</i>	<i>Détergents et lessive, industries de verre des ciments, faïences, porcelaine</i>
<i>Mercure</i>	<i>Production d'antifongiques, production électrolytique du chlore et de la Soude.</i>
<i>Cadmium</i>	<i>Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication des accumulateurs et des radiateurs automobiles</i>
<i>Nickel</i>	<i>Fabrication d'acier et d'alliages spéciaux de recouvrement des surfaces métalliques</i>
<i>Chrome</i>	<i>Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitement de surface</i>
<i>Manganèse</i>	<i>Industries métalliques des non ferreux et du fer, de la céramique, de peinture et de vernis</i>

**I-2-2 Origine de la pollution par les métaux lourds en Algérie**

Durant les années 1970, l'Algérie a connu un développement industriel important, ce qui a permis la prolifération d'unités industrielles notamment a travers le nord du pays sans toutefois adopter une logique de développement durable [7]. L'absence d'étude d'impact sur l'environnement a conduit notamment à l'utilisation de technologies polluantes. Cette situation a entraîné des conséquences dramatiques non seulement sur le plan environnemental mais aussi sur le plan sanitaire.

activités industrielles, qui se sont implantées sur le littoral, ont fortement perturbé le cycle géochimique naturel, en rejetant des déchets contenant des teneurs nuisibles en métaux lourds.

Les importantes quantités de déchets sont générés par les industries de transformation notamment chimiques, mécaniques et électrochimiques ainsi que les industries des minières et métallurgiques [7].

Les industries chimiques et pétrochimiques littorales principalement ceux des unités de Ghazaouet dans l'extrême ouest du pays rejettent des quantités importantes de Zinc, Cadmium et acide sulfurique.

Le chlore, le détergent, les matières fibreuses et les substances chromiques proviennent des complexes textiles d'EL Kerma de Dra Benkheda.

Les éléments basiques, les composés azotés, le cyanure, le chlore, les catalyseurs usagés et les goudrons prédominent dans les rejets des complexes de pate à papier de Mostaganem, et des raffineries de Béthioua et de celle D'Arzew à Oran.

Les usines d'Annaba se distinguent par les rejets des organophosphorées et du mercure.

Sur la base des données de l'étude de protection contre la pollution des ports et du littoral, les principaux métaux lourds présent dans les eaux marines côtières Algériennes sont le mercure, le plomb, le chrome, le cuivre et le zinc et qui proviennent soient des rejets d'eaux usées d'origine domestique et industrielle [8].

Des concentrations hors normes sont constatées dans les sédiments des fonds marins, dans les baies, notamment du littoral algérois, dans le golfe d'Arzew et dans la baie de Skikda.

Le tableau N°2 indique la plus haute teneur par métal dans les sédiments portuaires observée jusqu'au juin 1994. Les chiffres entre parenthèses représentent les normes algériennes officiellement recommandées.

**Tableau N° I.2 : Teneur en métaux lourds dans les sédiments portuaires [8]**

Ports	Mercur (1.5) mg /kg(ms)	cadmium (3) mg /kg(ms)	plomb (250) mg /kg/ms	Cuivre (150) mg /kg/ms	zinc (500) mg /kg/ms	Nickel (250) mg /kg/ms
Oran	2.5	2	480	200	800	380
Arzew	0.5	0.2	100	50	230	60
Béthioua	0.35	0.25	48	25	110	35
Mostaganem	3.2	0.4	50	65	200	60
Ténès	0.3	1.2	120	40	400	50
Alger	5.8	2.9	870	325	1100	100
Bejaia	0.3	2.8	100	65	440	100
Jijel	5.9	2.35	510	190	700	110
Skikda	3.3	1.58	120	200	770	70
Annaba	1.1	2.5	220	115	400	85

Au niveau des différents oueds et ports, les teneurs de certains métaux lourds dans les sédiments dépassent largement les normes algériennes comme le montre le tableau N°3.

**Tableau N° I.3:** Teneurs moyennes des métaux lourds dans les sédiments.

(Unité :  $\mu\text{g/g}$ )-les chiffres entre parenthèses indiquent les normes.

Sites	Hg(1.5)	Cd (3)	Pb(250)	Cr(250)	Zn(500)	Cu(150)
Port de Bouharoun	0.375	0.75	251	310	255	-
Large bou Ismail	0.825	1.5	62.5	57.5	140	34.5
Large Mazafran	0.420	0.45	70	67.5	60	41
Baie de Djemila	0.300	0.66	26	25	145	40.50
Baie d'Alger	3	1.5	73	62.8	135	42.6
Oued El Harrach	1.17	4.5	-	130	140	22.5
Oued Nador	0.80	4.2	70	68	130	18

### **I-3 Toxicité des métaux lourds**

#### **I-3-1 Introduction**

La toxicité englobe l'intégralité des substances présentes ou déversées dans le milieu naturel (eau, sédiment, sols, atmosphère). Une substance est dite toxique lorsque sa présence à une concentration donnée dans le milieu considéré ou son absorption à une dose donnée, entraîne chez les organismes vivants tels qu'ils soient des perturbations des fonctions métaboliques ou physiologiques susceptibles d'aboutir à la mort [9].

Dans la plupart des cas, la présence des métaux lourds dans les eaux entraîne une toxicité soit aigue ou chronique et ce en fonction de leurs concentrations, de leurs durées d'exposition et des conditions environnantes.

Dans ce qui suit, nous allons citer les principaux effets de trois éléments, qui font l'objet de notre étude, à savoir le Cuivre, Nickel et le Zinc sur la faune et la flore.

**I-3-2 Toxicité du Cuivre, Zinc et Nickel****I-3-2-1 Cuivre :**

Les sels de cuivre solubles sont toxiques par ingestion. Ils peuvent provoquer des intoxications graves avec vomissement et syndrome dysentérique entraînant un collapsus. L'inhalation des fumées de cuivre peut être aussi responsable de la « fièvre du fondeur » (frissons, nausées et parfois vomissement et courbatures) qui réaccompagne d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête.

Parmi les intoxications chroniques liées au cuivre, il y a la maladie de WILSON, qui est une maladie héréditaire, à transmission autosomique récessive, liée à l'accumulation de cuivre dans le foie et les noyaux gris centraux [10].

Dans une étude sur la toxicité de différents composés, il a été constaté que des homards sont morts au bout d'un jour dans un bac garni de plaques de cuivre. La limite de toxicité du sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) est de  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  pour les Salmonidés, très sensibles ; de  $0,35 \text{ mg.l}^{-1}$  pour la Carpe ; et pour les poissons moins délicats, elle est de  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Chez les végétaux, le cuivre provoque aussi bien dans les racines que dans les parties situées au dessus du sol un développement anormal. En solutions nutritives,  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  de  $\text{CuO}$  ont une action détériorante[11].

**I-3-2-2 Zinc :**

Le zinc réduit l'activité de la microflore des rivières pour des concentrations supérieures ou égales à 0.05 ppm. C'est un métal toxique vis-à-vis des bactéries et des protozoaires, mais aussi sur les huitres, les œufs et les larves de poissons ainsi que sur les poissons eux mêmes. [5]. Chez l'homme, les sels solubles du zinc sont toxiques par ingestion. Ils peuvent provoquer des irritations des muqueuses gastro-intestinales (chlorure de zinc). L'inhalation de leurs fumées peut également provoquer des irritations des muqueuses respiratoires des dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale (chromate de zinc). Ce dernier est soupçonné d'avoir une action cancérogène pour l'homme.

L'inhalation des fumées d'oxyde de zinc peut entraîner des effets connus sous le terme de « fièvre du fondeur », à des concentrations supérieures à  $200 \mu\text{g.l}^{-1}$  [12].

Dans une étude récapitulative sur la toxicité de différents composés, il est dit notamment que des homards, dans un bac garni de tôle de zinc ont péri en l'espace de 9 jours. Il suffit de 25 mg/l de sulfate de zinc pour provoquer la mort chez *Salmo gairdneri* en 133 minutes.

D'après Borgmann une quantité de 10 mg/l s'est montrée mortelle pour des truites.

Les sels de zinc provoquent, chez les végétaux une détérioration de l'appareil chlorophyllien, et par suite, compromettent l'activité d'assimilation.

Une dose de 1 mg/l de Zn, sous forme de sel soluble, est inoffensive pour tous les végétaux, une quantité de 2,0 à 3,3 mg/l Zn influe défavorablement sur la croissance en longueur, et 5,0 mg/l Zn représentent la limite de toxicité [11].

### **I-3-2-3 Nickel :**

La toxicité du nickel pour les organismes marins est considérée comme faible. Cette toxicité devient significative pour des concentrations qui varient entre 0,030 et 0,107 mg/l chez les mollusques d'eau de mer [13].

Dans l'air Le seul produit combiné avec l'atome du nickel considéré comme toxique est le carbonyle du nickel.

De nombreux cas d'empoisonnement par inhalation chez les ouvriers de l'industrie du nickel ont été répertoriés ; on cite:

1- Symptômes immédiats [maux de tête, vertiges, nausées, vomissement, insomnie].

Qui persistent quelques heures ;

2-Symptômes à retardement [serrement thoracique, toux non productive, perturbation visuelle, faiblesse, lassitude]

Dans des eaux très douces, la limite mortelle pour le nitrate de nickel, vis-à-vis de l'épinoche, pour un temps de contact d'une semaine, est de  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ . En présence de sels de cobalt, il se produit normalement une addition des effets toxiques des deux métaux. S'il y a présence de sels de Zinc en même temps, on constate que l'action toxique des deux métaux est multipliée plusieurs fois.

Dans des expériences de culture en eau , une dose de 2,5 mg.l<sup>-1</sup> NiO, sous forme de sulfate de nickel , empêche le développement des végétaux ,ou même provoque la mort des plantes [11].

**I-3-3 Législation nationale et internationale en matière de rejet des effluents liquides**

**I-3-3-1 Normes de rejet des eaux résiduaires industrielles**

Pour chaque pays des normes de rejet des eaux résiduaires ont été établies donnant la concentration maximale tolérée pour chaque métal jugé nocif à l’environnement.

Le tableau N°4 résume les normes des rejets des eaux résiduaires issues des activités de traitement de surface dans quelques pays industrialisés.

**Tableau N° I.4:** Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans l’industrie du traitement des surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie [14,15].

Paramètres de pollution	Concentration maximale (en mg/L)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etats-unis	Japon	Algérie
Aluminium	5.0	–	–	10	–	–	5.0
Cadmium	0.2	3.0	2.0	0.2	1.2	0.1	0.2
Chrome VI	0.1	0.5	–	0.1	–	0.5	0.1
Chrome III	3.0	–	–	2.0	–	–	3.0
Cuivre	2.0	1.0	0.5	0.1	4.5	3.0	3.0
Fer	5.0	2.0	5.0	1.0	–	–	5.0
Nickel	5.0	3.0	2.0	2.0	4.1	3.0	5.0
Plomb	1.0	–	2.0	1.0	0.6	1.0	1.0
Zinc	5.0	3.0	–	2.0	4.2	5.0	5.0

**1-3-3-2 Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable**

Les normes de potabilité fixées par l'organisation mondiale de la santé (OMS) pour les métaux lourds sont données dans le tableau N° I.5 [13] :

**Tableau N°5** Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en (mg/l).

Métal	Teneur limite (µg/l)
Cadmium	5
Chrome	50
Nickel	50
Mercure	1.0
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	200
Cuivre	100
aluminium	200
Fer	200
Arsenic	50

**I-3-3-3 Législation Algérienne**

Le décret N°26 du Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire du 23 avril 2006 nous donne les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (Tableau N° I.6).

**Tableau N° 6** Valeurs Limites des Paramètres de Rejets d'Effluents Liquides Industriels.

Paramètre	Unités	Valeurs limites	tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	30
pH	---	6.5-8.5	6.5 – 8.5
MES	mg/l	35	40
Azote kjeldahl	“	30	40
Phosphore total	“	10	15
DCO	“	120	130
DBO <sub>5</sub>	“	35	40
Aluminium	“	3	5
Substances toxiques Bioaccumulables	“	0.005	0.01
Cyanures	“	0.1	0.15
Fluor et composés	“	15	20
Indice de phénols	“	0.3	0.5
Hydrocarbures totaux	“	10	15
Huiles et graisses	“	20	30
Cadmium	“	0.2	0.25
Cuivre total	“	0.5	1
Mercuré total	“	0.01	0.05
Plombe total	“	0.5	0.75
Chrome total	“	0.5	0.75
Etain total	“	2	2.5
Manganèse	“	1	1.5
Nickel total	“	0.5	0.75
Zinc total	“	3	5
Fer	“	3	5
Composés organiques chlorés	“	5	7

**I-4 Différents procédés de traitement des effluents métallifères****I-4-1 Introduction :**

La pollution des eaux par les métaux lourds suscite une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Pour cela, différentes techniques de traitement des effluents métallifères sont utilisées. Ces techniques sont classées en quatre grandes classes : les méthodes chimiques, électrochimiques, membranaires, et physico-chimiques.

**I-4-2 METHODES CHIMIQUES****A/ Traitement par neutralisation**

La neutralisation est un traitement qui consiste à modifier le pH d'une eau résiduaire pour l'amener à une valeur d'environ 7.5 à 8.5 avant de la rejeter dans l'émissaire [16].

Il s'agit d'une opération dans laquelle on ajoute à une eau à caractère basique ou acide une quantité suffisante soit d'acide soit de base, de manière à réaliser un échange protonique complet entre les deux constituants acide et basique [17].

La neutralisation des métaux lourds provoque toujours la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes s'ils ne sont pas présents à l'état d'ions complexes.

La neutralisation de l'eau résiduaire a deux buts :

- ❖ D'une part elle doit amener les eaux résiduaires à un pH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques.
- ❖ D'autre part, la neutralisation doit convertir les métaux lourds toxiques dissous en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires par une simple décantation [16].

Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas pouvoir éliminer des ions métalliques à des concentrations faibles.

### B/ Traitement par précipitation et coprécipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour des métaux des eaux industrielles. 75% des usines d'électroplacage emploient la précipitation obtenant des hydroxydes, carbonates ou sulfures [18]. La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées industrielles consiste à les précipiter sous formes d'hydroxydes par ajout de produit chimique tels que du CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, NaOH et NH<sub>4</sub>OH.

La coprécipitation est moyen souvent efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents de traitement de surface et les rejets d'hydrométallurgie [20], un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer ajouté sous forme de FeCl<sub>3</sub>, de FeSO<sub>4</sub> ou de Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. la formation d'hydroxyde de fer entraîne par coprécipitation, selon le pH utilisé, l'enlèvement des autres métaux [19].

Le tableau N°7 nous donne quelques exemples d'application des procédés de précipitation et coprécipitation.

Type d'effluent à traiter	Technologie utilisée
Eau de lixiviation de boue d'épuration municipale	Précipitation avec Ca(OH) <sub>2</sub>
Eau usée industrielle de Transformation de nickel	Précipitation et coprécipitation avec carbonate de fer
Eau usée industrielle D'électroplacage de métaux	Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S et FeO <sub>4</sub>
Eau usée industrielle De placage du zinc	Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH) <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Solution aqueuse de Métaux	Précipitation avec NaOH et Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Eau usée municipale et Industrielle	Précipitation avec Ca(OH) <sub>2</sub> , NaOH, et Mg(OH) <sub>2</sub>

**C/ Traitement par oxydoréduction**

L'oxydation est une opération par laquelle on ajoute à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur, une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants. Ces réactions chimiques sont mises en œuvres en particulier dans le traitement de détoxification des effluents de galvanoplastie pour la réduction des chromates ( $Cr^{6+}$ ) [19].

**I-4-3 Les méthodes électrochimiques****A/ Cémentation**

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (par exemple : oxydation du fer métallique (Fe) en  $Fe^{2+}$ ) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (exemple : réduction du  $Cu^{2+}$  en  $Cu^0$ ). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction d'oxydation réduction [20].

Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70 % à plus de 99 % selon les systèmes de traitement des effluents considérés [21].

**B/ Electrolyse :**

Ces méthodes sont mises en œuvres dans certains procédés industriels. L'électrolyse est l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique : Les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode [22].

La récupération du cuivre par électrolyse est notamment appliquée au traitement des bains de décapage. L'électrolyse peut être aussi appliqué à la récupération du nickel, néanmoins l'efficacité du traitement est faible permettant dans le meilleur des cas, la récupération de seulement 65 à 70% du nickel présent dans les effluents traités [23].

**I-4-4 Les méthodes membranaires**

Les procédés membranaires sont des traitements poussés de purification de l'eau. Leurs emplois nécessitent un prétraitement préalable afin d'éviter un colmatage trop rapide de la membrane et d'optimiser l'élimination des composés indésirables.

**A /Osmose inverse :**

L'osmose inverse est un système comportant une membrane semi-perméable séparant une solution aqueuse saline moins concentrée. La membrane semi-perméable a la propriété de laisser passer l'eau pure (solvant) et non les corps en solution (ions).

L'osmose inverse consiste à appliquer à la saline une pression supérieure à la pression osmotique, il y a transfert du solvant vers le compartiment contenant le solvant pur, ceci conduit à un enrichissement en sel de la solution. [24].

L'une des applications de l'osmose inverse est la récupération du nickel, le chrome, le cuivre et le zinc dans l'industrie métallurgique.

**B/ Electrodialyse :**

C'est une opération qui se réalise dans un électrodialyseur. 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 [25].

**B/ Electolyse-électrodialyse :**

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

**I-4-5 Les méthodes physico-chimiques:****A/ Traitement par échange d'ions :**

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, minérales ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique, qui comportent des fonctions acides ou basiques susceptible d'échanger leurs ions mobiles avec les ions de même signe contenus dans la solution avec lesquelles ils sont mis en contact.

Cette permutation, ne modifie ni l'aspect, ni la structure, ni le caractère insoluble de l'échangeur d'ions, par contre elle permet de modifier la composition ionique de la solution à traiter [26].

La capacité de rendement de l'installation d'échangeurs d'ions dépend essentiellement de la qualité des eaux résiduaires [16].

Ce procédé convient pour le traitement des eaux résiduaires d'ateliers de galvanoplastie et des usines d'affinages d'or et d'argent ainsi que pour les eaux de mines contenant du nickel et du plomb [24].

Toutefois ce procédé présente certains inconvénients qui sont dus à la sensibilité des résines à la présence du fer, de l'Aluminium, de la matière colloïdale et de la matière en suspensions.

**B/ la sorption :****B.1 l'adsorption :**

L'adsorption définit la capacité de certains matériaux à fixer sur 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 [27].

La capacité d'adsorption du solide dépend :

- ❖ De la surface spécifique développée par le matériau.
- ❖ De la nature de la liaison adsorbat-adsorbant.
- ❖ Du temps de contact entre le solide et les solutés [22].

### **B.2 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, complexations, chélation, et micro précipitation.) qui peuvent intervenir au niveau de la surface externe de la biomasse (parois cellulaires) [28].

Depuis quelques années, L'adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des matériaux biologiques a été largement utilisée pour le traitement des effluents de faibles concentrations. Elle présente l'avantage par rapport aux autres procédés d'être moins coûteuse, sélective et rentable. Cette partie sera traitée en détail dans le chapitre II

### **I-4-6 LES METHODE BIOLOGIQUE :**

Les méthodes biologiques servant à l'élimination des métaux lourds sont principalement des méthodes de phytoremédiation utilisant des plantes spécifiques :

#### **a. La rhizofiltration**

Ce traitement est un processus de traitement de métaux lourds par les racines des végétaux, au cours du transit d'un affluent pollué au travers de la masse racinaire (bassin, lagune, canal...). Les mécanismes mis en jeu sont nombreux, il s'agit surtout d'absorption et précipitation de sels, de métaux voire de dégradation d'organiques dissous. Régulièrement il faut enlever la masse végétale de l'unité de traitement la mettre en décharge et la remplacer par des plantes neuves; si le milieu est en équilibre, le

renouvellement de la masse végétale peut se faire naturellement et progressivement eu fur et à mesure de la croissance [29].

### **b. La phytoextraction**

C'est un processus d'extraction et d'accumulation des contaminants dans les tissus des racines et les parties aériennes des végétaux; la technique est utilisée pour les métaux lourds qui sont littéralement pompés par les plantes et transférer ainsi du sol (à condition qu'ils soient accumulables en quantité suffisantes par les plantes sans devenir toxiques). Au départ, la méthode nécessite la plantation des végétaux spécifiques et l'optimisation de bonnes conditions de croissance (engraissement, terreautage,...). Ensuite, les plantes seront régulièrement coupés et incinérées et les cendres mise en décharge [29].

### **Inconvénient :**

Certaines plantes qui absorbent une grande quantité de métaux toxiques pourraient mettre en danger la chaîne alimentaire si des animaux les mangent.

C'est un processus lent puisqu'il dépend du cycle naturel des plantes [58].

### **I-5 Conclusion :**

Beaucoup de méthodes sont utilisées pour l'élimination des polluants existant dans les effluents industriels. Ces méthodes peuvent être de nature physique, chimiques ou biologiques. Chaque méthode a ses propriétés et son domaine d'application. Le choix et l'importance d'une méthode dépend essentiellement de ses aspects technique, économique et écologique.

## **Chapitre II : Généralités sur l'adsorption**

## II-1 Introduction :

L'adsorption représente une technique largement utilisée dans les procédés industriels, parmi ces derniers nous citons la décoloration des huiles par le charbon actif, la désodorisation par la bentonite et le traitement des effluents contenant les métaux lourds par biosorption. L'adsorption est choisie pour son coût bas et son efficacité même à des faibles concentrations [30].

### II-1-1 Définition de l'adsorption

L'adsorption signifie la rétention d'un soluté à l'interface entre un solide et un fluide. La concentration à cette interface est supérieure à celle qui est présente dans la masse du fluide. L'adsorption est parfois différenciée en physisorption et chimisorption [31].

#### II-1-1-1 Physisorption :

Abréviation de physical adsorption en anglais, signifie l'interaction de nature Van Der Waals entre l'adsorbat et le substrat. Ces interactions sont faibles mais interviennent à des longues distances. Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [32]. La nature chimique d'une molécule physisorbée n'est pas modifiée.

#### II-1-1-2 Chimisorption :

Abréviation de chemical adsorption en anglais, dans ce cas les molécules ou les atomes adhèrent à la surface en formant une liaison chimique (généralement covalente) et tendent à se loger dans des sites pour lesquels le nombre de coordination avec le substrat est maximum, l'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle relative à la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [31].

## II-2 Critères de sélection pour les adsorbants :

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées d'une manière générale, l'évaluation de la qualité d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères :

- **Capacité** : Plus les capacités d'adsorption sont grandes, plus les productivités sont importantes, et moins les coûts d'investissement seront élevés.

- **Sélectivité** : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.
- **Regénéralité** : Pour les procédés avec régénéralion *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.
- **Cinétique** : Un bon adsorbant doit posséder non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes, mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes.
- **Résistance mécanique, chimique et thermique** : Les adsorbants doivent être résistants aux changements des conditions opératoires (P, T,...), aux éventuelles attaques et différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.
- **Coût de fabrication** : Le coût de l'adsorbant peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé [34].

### II-3 Différentes étapes d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse d'échange dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [23].

Cette vitesse globale est régie par :

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

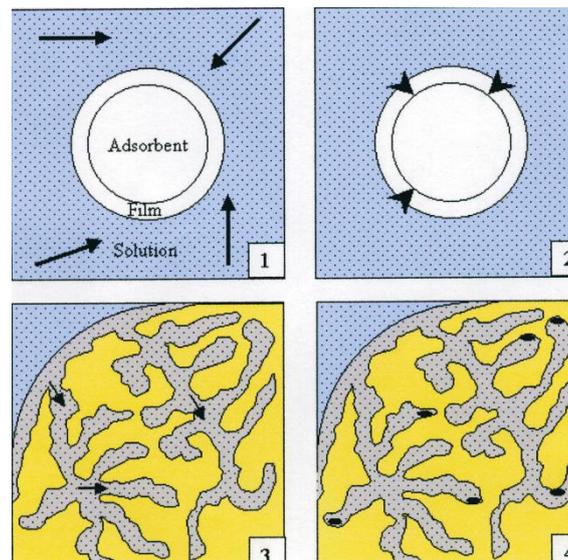
L'étude de la cinétique d'adsorption est d'une grande importance pour définir l'efficacité du processus d'adsorption. Lors de réaction fluide – solide, quatre étapes déterminent séquentiellement la vitesse de réaction comme le montre la figure II.2.

**Etape 1** : Transfert des molécules de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule de l'adsorbant.

**Etape 2** : Transfert des molécules du film vers la surface de la particule.

**Etape 3** : Diffusion des molécules adsorbées de la surface de la particule, vers les sites à l'intérieur de la particule adsorbante.

**Etape 4** : Fixation des molécules sur les sites activés.



**Figure II-2 Représentation des étapes de biosorption**

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

#### **II.4. Facteurs influençant l'adsorption :**

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

##### **II.4.1. La nature de l'adsorbant :**

- ❖ Les adsorbants polaires : Ce sont des adsorbants énergétiques de l'eau et des alcools, tels que le gel de silices, l'alumine..., ils adsorbent préférentiellement des corps polaires [37].
- ❖ Les adsorbants non polaires :  
Tels que le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires [37].

##### **II.4.2. Le type d'adsorbant :**

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

- ❖ La surface spécifique : elle s'étend de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  à plus de  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , c'est à dire L'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface ;
- ❖ Le volume des pores et leurs distributions ;
- ❖ les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant [36].

#### II.4.3. La nature de l'adsorbât :

Elle est caractérisé par :

- ❖ Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire,
- ❖ Son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire,
- ❖ Sa structure moléculaire [35].

#### II.4.4. Les concentrations des substances à adsorber :

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables. Plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant [36].

#### II.4.6. Les facteurs physiques :

- ❖ **L'agitation** : L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [34].
- ❖ **La température** : L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [35].

#### II.5. La désorption :

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse et la moins bien connue par rapport à l'adsorption [38]. On peut envisager les différents types de désorption suivant :

- ❖ Désorption par élévation de température,
- ❖ Désorption par diminution de pression,
- ❖ Désorption par élution,
- ❖ Désorption par déplacement.

## II-6 Différents modèles de transfert

### II-6-1 Modèle Cinétique d'adsorption :

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, les cinétiques obtenues ont été analysé en utilisant deux modèles différents de cinétique. Le modèle du premier ordre de Lagergreen [40] et le modèle du deuxième ordre proposée par Ho et Mc Kay [42] et Aksu [28]. L'équation différentielle qui décrit la vitesse d'adsorption est :

$$V_t = -\frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^n \quad (1)$$

Où

$V_t$  : vitesse d'adsorption (m/s)

$n$  : L'ordre d'adsorption,

$k$  : Constante de vitesse d'adsorption,

$q_e$  : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$q_t$  : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

➤ Si l'ordre égal à 1, la relation cinétique s'écrira par l'équation suivante :

$$\frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t] \quad (2)$$

En l'intégrant entre l'instant initial et un instant  $t$  on arrive à l'expression de la cinétique proposée par Lagergreen [40]. Cette cinétique est généralement exprimée par la relation suivante :

$$-\text{Log}_{10} \left[ \frac{(q_e - q)}{q_e} \right] = \frac{k_1}{2.3} t \quad (3)$$

Où

$k_1$  : Constante de vitesse de biosorption du premier ordre ( $s^{-1}$ ).

- **Si l'ordre égal à 2**, l'équation différentielle du second ordre est exprimée selon (Ho et Mc Kay [42], Aksu [28]) à partir de la relation suivante :

$$\frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^2 \quad (4)$$

L'intégration de l'équation entre l'instant  $t=0$ ,  $q_0=0$  et l'instant  $t$  donne l'équation suivante :

$$\left[ \frac{1}{(q_e - q)} \right] = \left[ \frac{1}{q_e} \right] + k_2 t \quad (5)$$

Où

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

Pour déterminer l'ordre d'une réaction, il suffit donc de suivre l'évolution de la quantité adsorbé «  $q$  » au cours du temps et de tracer la courbe  $q_t = f(t)$ . Si l'on obtient une courbe quelconque, on peut tracer  $\ln q_t = f(t)$ . Si celle-ci est une droite, la réaction est d'ordre 1, car on a alors  $\ln q_t = a + bt$ , dans le cas contraire, on trace  $1/q_t = f(t)$ . S'il s'agit d'une droite, la réaction est d'ordre 2. Dans les deux cas précédents, les deux courbes nous permettent de déterminer la constante de vitesse  $k$  [42].

## II-6-2 Modèle de diffusion

### II-6-2-1 Modèle de diffusion intraparticulaire :

Le modèle développé par Weber et Morris [41] peut être utilisé pour la détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire. Ce modèle peut être représenté par la formule suivante :

$$q = f\left(\frac{D \times t}{r_p^2}\right)^{0.5} = K_p \times t^{0.5} \quad (6)$$

Ou :

$r_p$  : rayon de la particule (adsorbant) (mètre)

$D$  : diffusivité effective du soluté à la particule ( $m^2 \cdot mg^2 \cdot g^{-2} \cdot min^{-1}$ )

$t$  : temps de contact en minute.

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

$K_p$  : vitesse de diffusion intraparticulaire en (mg/(g.min<sup>0.5</sup>)).

Si la courbe précédente est linéaire et passe par l'origine. La diffusion intraparticulaire sera l'étape déterminante de la vitesse d'adsorption [41].

### II-6-2-2 Modèle de diffusion externe

La concentration à la surface du solide dépendra de la diffusion à travers la couche limite (étape 2). On supposant que la concentration de l'adsorbat à la surface ( $c_s$ ) est négligeable à  $t = 0$ , la diffusion intraparticulaire est négligeable.

Le coefficient de transfert de matière est défini par la relation [40] :

$$\frac{dq}{dt} = \beta A (C - C_s) \quad (7)$$

Avec :

$C$  : concentration du soluté dans le liquide (g/m<sup>3</sup>).

$C_s$  : concentration du soluté à la surface de la particule solide (g/m<sup>3</sup>).

$A$  : surface spécifique par unité de masse du biosorbant (m<sup>2</sup>/g).

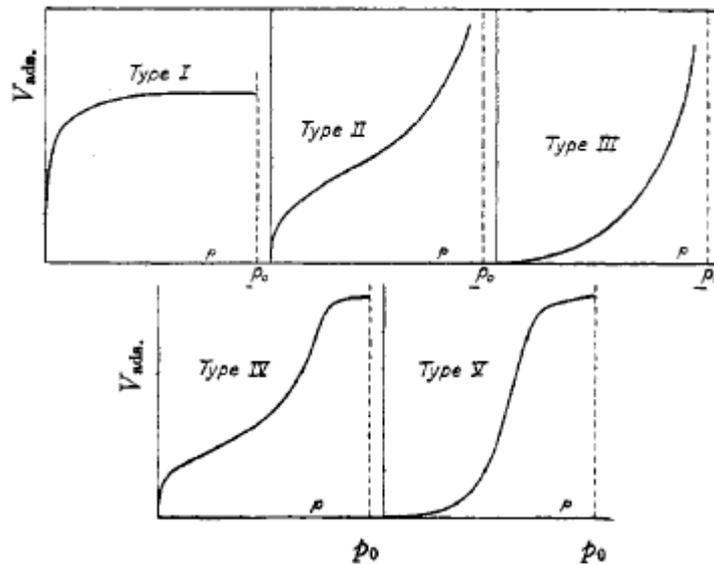
$\beta$  : coefficient de transfert de masse externe (m/s).

$q$  : quantité en mg de l'adsorbat par g de biosorbant (mg/g).

### II-7 Isothermes d'adsorption :

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

Les équilibres d'adsorption sont regroupés en 5 grands types [36] :



**Figure II -2 L différents types d'isothermes d'adsorption**

Les données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures [37].

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

- ✓ **Les isothermes de type I** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- ✓ **Les isothermes de type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant une distribution large des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la saturation.
- ✓ **Les isothermes de type IV** peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- ✓ **Les isothermes de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible [37].

**II-7-1 Isothermes en monocouposés :**

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

**II-7-1-1 Modèle de Langmuir [40] :**

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

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (8)$$

Où :

$q_{eq}$  et  $C_{eq}$  sont la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration en mg/l à l'équilibre.

$q_{max}$  est la capacité d'adsorption maximale en mg/g

$b$  : constante de Langmuir

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

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

**II-7-1-2 Modèle de Freundlich [41]:**

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

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

Où

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

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

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

**II-7-2 Isotherme en multicomposés :**

Les procédés d'adsorption industriels impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Pour ces systèmes, il est important de connaître

non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes de coadsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances des procédés.

Les mesures des isothermes de coadsorption sont nettement plus compliquées que dans le cas des corps purs, ce qui rend particulièrement intéressant le développement des modèles de coadsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs. En pratique, le succès des modèles de coadsorption prédictifs reste cependant souvent limité en raison des non-linéarités des systèmes d'adsorption causées par la non-linéarité de la solution adsorbée d'une part et par l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant d'autre part.

### II-7-2-1 Modèle modifié de Langmuir :

Il est écrit sous la forme :

$$q_{eqi} = \frac{q_i^0 b_i \left( \frac{C_{eqi}}{n_i} \right)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \left( \frac{C_{eqj}}{n_j} \right)} \quad (10)$$

Ou :  $C_{eqi}$ ,  $q_{eqi}$  sont la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre du composé i.

$b_i$ ,  $q_i^0$  sont obtenues de l'équation de Langmuir pour un seul composé.

$n_i$  est le coefficient de correction de Langmuir.

### II-7-2-2 Isotherme modifié de Freundlich :

Pour un système de deux composés, il peut être écrit sous la forme :

$$q_{eq1} = \frac{K_{F1} C_{eq1}^{\frac{1}{n1+x1}}}{C_{eq1}^{x1+y1} C_{eq1}^{z1}} \quad (11)$$

$$q_{eq2} = \frac{K_{F2} C_{eq2}^{\frac{1}{n2+x2}}}{C_{eq2}^{x2+y2} C_{eq1}^{z2}} \quad (12)$$

Ou :  $K_{F1}$ ,  $K_{F2}$  et  $n_1$  et  $n_2$  sont calculés par le modèle de Freundlich pour chaque composé.

## II-8 Adsorption sur une colonne à lit fixe

### III-8-1 Définition :

La biosorption des métaux lourds sur la colonne à lit fixe peut être expliquée par la méthode de la zone de transfert de matière (ZTM) (Figure N°.....). Ce concept a été développé par Michael pour l'échange d'ions et plus tard adapté par Lukchis pour

l'adsorption [49]. Il a été remarqué que quand l'adsorption se déroule dans une colonne garnie d'adsorbant (filtre), ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène d'adsorption, mais seulement une partie de ce dernier, dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 80% de l'échange de soluté entre les phases mobile et fixe. Cette portion de lit nommée Zone de Transfert de Matière se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation.

Cette méthode de la zone de transfert de matière est basée sur l'interprétation des données cinétiques dans un lit fixe représentées par une courbe caractéristique S qui porte le nom de courbe de percée (figure ..... ) [34].

La figure ... montre la progression des trois zones de transfert de matière jusqu'à saturation complète de l'adsorbant.

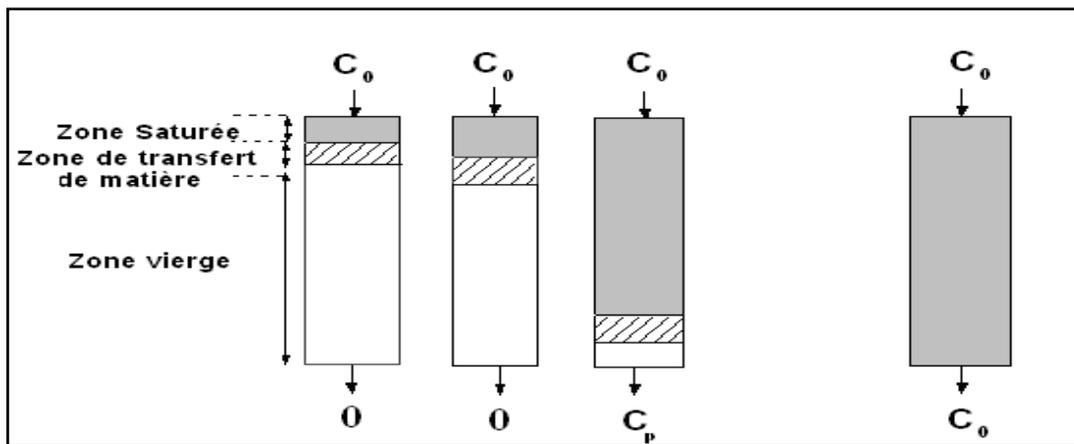


Figure II-3 Progression du front de la zone de transfert de matière à travers un lit d'adsorbant

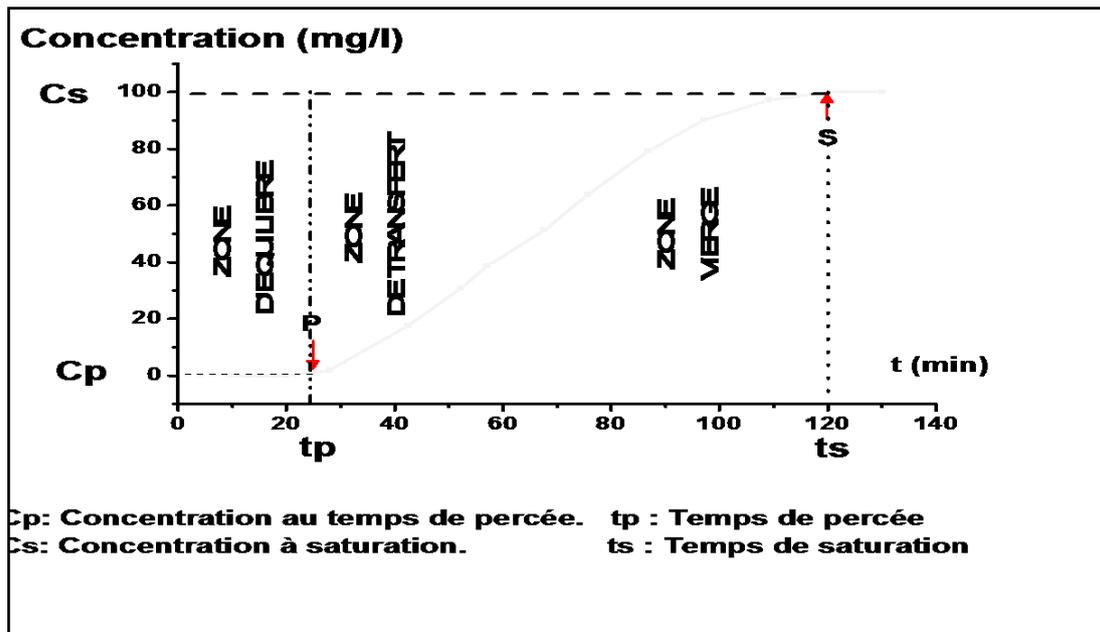


Figure II-4 Evolution de la concentration à la sortie du lit (Courbe de percée)

### II-8-2 Paramètres de la Z.T.M :

Les différentes relations entre les paramètres caractéristiques de la zone de transfert de matière (Z.T.M) sont obtenues à partir de la courbe de percée (Figure N° II-4).

#### II-8-2-1 Temps et volume de percée :

Le temps de percée  $t_p$  est déterminé graphiquement sur les courbes de percée. Il est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$V_p = D t_p$$

#### II-8-2-2 Temps et volume de saturation :

Le temps de saturation est celui à partir duquel la concentration de sortie reste constante. De même que le temps de saturation, le volume de saturation est déterminé par l'équation suivante [34] :

$$V_s = D t_s$$

#### II-8-2-3 Capacité d'adsorption de percée et de saturation :

La capacité d'adsorption au temps de percée  $X_p$  représente la quantité des ions fixés par un gramme de biosorbant entre  $t = 0$  et  $t = t_p$  (min). Et la capacité d'adsorption au temps de saturation «  $X_s$  » représente la quantité des ions fixés par un gramme de biosorbant entre  $t = 0$  et  $t = t_s$  (min) [71].

$$X_p = \int_0^{V_p} \frac{(C_0 - C)dV}{M} \quad (12)$$

$$X_s = \int_0^{V_s} \frac{(C_0 - C)dV}{M} \quad (13)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale (mg/l).

$V_p$  : Volume de percée (ml).

$V_s$  : Volume de saturation (ml).

$X_p$  : Capacité d'adsorption de percée (mg/g).

$X_s$  : Capacité d'adsorption de saturation (mg/g).

#### II-8-2-4 Hauteur et vitesse de déplacement de la Z.T.M :

La hauteur de la zone de transfert de matière détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbât par l'adsorbant. Indirectement elle nous donne des indications sur la résistance au transfert de matière, plus faible est cette résistance, plus rapide est la vitesse d'échange, plus petite est la profondeur de cette zone et par conséquent plus rapide est la saturation du lit. C'est un paramètre effectif de quantification des vitesses globales d'échange.

La vitesse du déplacement de la zone de transfert de matière  $U_z$  mesure la vitesse de saturation du biosorbant. Plus elle est grande, plus la saturation est rapide.

$$H_z = \frac{H(t_s - t_p)}{t_s + F(t_s - t_p)} \quad (14)$$

$$U_z = \frac{H_z}{(t_s - t_p)} = \frac{H}{t_s + F(t_s - t_p)} \quad (15)$$

Avec :

$F$  : Capacité fractionnaire (%).

$t_p$  : Temps de percée (min).

$t_s$  : Temps de saturation (min).

$H$  : Hauteur de biosorbant (cm)

$H_z$  : Hauteur de la Z.M.T (cm).

### II-8-2-5 Capacité fractionnaire et capacité utile :

La capacité fractionnaire du lit (F) est définie comme étant le rapport entre la quantité adsorbée (q) et la capacité maximale ( $q_{max}$ ) entre le point de percée (P) et le point de saturation (S) de la courbe de percée figure II-4

$$F = \frac{q}{q_{max}} = \frac{\int_{V_P}^{V_S} (C_0 - C) dv}{C_0 (V_s - V_p)} \quad (16)$$

La capacité utile  $C_u$  ( $C_u = X_s - X_p$ ) représente la quantité des ions fixée par gramme du biosorbant entre le point de percée et le point de saturation.

### II.8.3 Modèle de Thomas :

Divers modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire la biosorption à travers une colonne à lit fixe, nous citons en l'occurrence les modèles de Thomas, Yonn-Nelson, MDR. Actuellement, le modèle le plus utilisé et qui répond au mieux à la biosorption des composés organiques et inorganiques est celui de Thomas [32]. En traçant la courbe  $\ln(C_0/C - 1)$  en fonction de volume de l'effluent traité à l'instant t donnée, nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir la constante  $K_{Th}$  et  $q_0$  [32].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{th}}{D} (q_0 m - C_0 V_{eff})\right]} \quad (17)$$

Ou :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{th} q_0 m}{D} - \frac{K_{th} C_0}{D} V_{eff} \quad (18)$$

Avec :

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

$C$  : Concentration d'effluent au temps t ( $mg.l^{-1}$ ).

$m$  : masse du biosorbant (g).

$K_{Th}$  : Constante de Thomas ( $ml.min^{-1} mg^{-1}$ ).

$q_0$  : Capacité d'adsorption maximum ( $mg.g^{-1}$ ).

D : Débit d'alimentation de la colonne ( $\text{ml. min}^{-1}$ ).

V<sub>eff</sub> : Volume d'effluent (l).

## **Chapitre III : Généralité sur la biosorption**

**III-1 Introduction**

La biosorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours de ces dernières années. Elle représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux ou en composés organiques [44].

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, Zn, Cu, Ni,..), des composés organiques et des radionucléides (uranium, thorium,) à leur surface par complexation ou par échange d'ions [44].

Les parois de nombreux microorganismes morts ou vivants, tels que bactéries, levures, champignons filamenteux et algues, constituent des capteurs efficaces pour les polluants toxiques extrêmement préoccupants pour l'environnement.

Cette fixation est possible grâce aux radicaux carboxyles, sulfhydryles, phosphate, amines et amides, présents sur les parois cellulaires qui sont constituées de cellulose, de chitine, de chitosane, de glucanes et de polyuronides [38].

**III-2 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 [44] :

- 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, tels que les organochlorés, les colorants synthétiques (teintures), les phénols et poly phénols...etc.

### III-3 Les avantages et intérêt de la biosorption

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

- Une capacité d'adsorption des ions métalliques même à faible concentration.
- Une capacité d'adsorption sélective d'un métal en laissant les autres métaux en solution.
- La disponibilité de biosorbant à bon marché.
- La biomasse peut être obtenue par fermentation industrielle et en grande quantité [44].
- des taux d'élimination élevés,
- une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,
- ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- ne produisant pas de déchets notables [50].

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

- Une meilleure capacité d'adsorption,
- Une insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- Stockables à l'état sec,
- Ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- Possibilité des recyclages multiples sans dégradation [46].

### III-4 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 :

- ❖ Obtenues gratuitement à partir des déchets industriels,
- ❖ Disponibles dans la nature en quantités importantes,
- ❖ Cultivées car elles ont une croissance rapide,
- ❖ Conçues à partir d'autres microorganismes [45].

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

#### III-4-1 Les bactéries

Les bactéries sont les plus petits organismes connus, doués de métabolismes et capables de croître et de se diviser au dépend des substances nutritives. On distingue les bactéries gram<sup>+</sup> et gram<sup>-</sup> selon la composition de leur paroi.

Dans le cas des bactéries gram<sup>+</sup>, la capacité d'adsorption est élevée, du fait que la paroi à une forte densité de charge de peptidoglycane, responsable de l'adsorption et la complexation des métaux, en particulier, des cations métalliques divalents [71].

Berthelin relève que *Pseudomonas* a une grande affinité pour l'Argent. En effet au cours de sa croissance, cette biomasse peut accumuler jusqu'à 300 mg/g [34].

Remacle *et al* ont montré que l'espèce *A. denitrificans*, isolée à partir de boues polluées par les métaux lourds, peut fixer plus de 90 % des ions Cadmium à partir d'une solution de concentration égale à 240 mg Cd/l [71].

A. Chergui *et al*, ont étudié la biosorption du complexe fer(III)-CN par une biomasse fongique morte *Pleurotus mutilus*. Ils ont montré que sous certaines conditions opératoires, la capacité d'adsorption du complexe de fer peut dépasser 600 mg de fer(III)-CN/g de biomasse [71].

#### III-4-2 Les algues

Certaines macromolécules présentes dans les algues marines se comportent comme des résines échangeuses de cations. Les alginates en particulier, présentent une forte affinité pour les ions divalents et multivalents, ce qui en fait une matière première de choix pour la sorption des métaux lourds dans des effluents industriels [31].

Le mécanisme de biosorption du cobalt (Co) par l'algue morte *Ascophyllum nodosum* implique de manière plus dominante le processus d'échange d'ions. L'expérience montre que la fixation du Co s'accompagne d'une libération de  $\text{Ca}^{2+}$  et de protons par la biomasse [20].

Brown a signalé que *Chlorolla vulgaris* est connue pour son affinité pour l'or, en effet cette microalgue accumule préférentiellement l'or aux autres métaux [3].

### III-4-3 Les champignons

Les champignons filamenteux ont suscité un intérêt particulier de part leur structure mycélienne et leurs constituants de la paroi cellulaire tels que la chitine et le chitosane, qui ont une grande affinité pour les métaux lourds ainsi que pour les éléments radioactifs [37].

Rao et viraraghavan ont étudié la biosorption du phénol à une concentration de 1mg/l par la biomasse morte d'*Aspergillus niger*, traitée à l'acide sulfurique, et ils ont trouvé que l'élimination du phénol des solutés, était à 50 % [3].

La tendance incontestable des champignons à accumuler les métaux lourds, laisse présager des conséquences toxicologiques et environnementales.

Leur mycélium enfoui dans le sol peut aller pomper le métal en question assez loin, c'est-à-dire, qu'on peut trouver un champignon pollué à plusieurs dizaines de mètre d'une tâche de pollution dans le sol [72].

Afin d'évaluer l'implication de la paroi cellulaire dans le transport des ions métalliques, une étude a été faite par LATHA J.N. *et al* sur l'incorporation du cobalt chez *Neurospora crassa*. Le cobalt incorporé était surtout lié à la surface (> à 90 %) résultant en un relâchement du calcium et du magnésium [72].

M. Teresinha Veit *et al*, ont étudié la biosorption du cuivre Cu (II) par la biomasse fongique morte *pleurotus pulmonarius* en système batch, dans les conditions : pH 4, température de 50 °C, concentration de biomasse de 3g/l, et la concentration initiale du substrat est de 100 mg/l. La capacité d'adsorption du cuivre par le champignon à été estimée à 6.20 mg/g [34].

### III-5 Mécanismes de la biosorption

La structure complexe des microorganismes implique qu'il existe plusieurs phénomènes de fixation des ions par le biosorbant. Les mécanismes de biosorption sont donc divers et ne sont pas actuellement entièrement compris [46].

1- Le transfert du métal à travers les parois de la cellule par accumulation : ce genre de biosorption ne peut avoir lieu que sur les cellules vivantes. Il est souvent associé à un système actif de la défense du microorganisme, qui réagit en présence du métal toxique [47].

2- La fixation du métal est par interaction physico-chimique avec les groupements fonctionnels présents sur la cellule microbienne. Ceci est basé sur l'adsorption physique, l'échange ionique et la chimisorption, qui ne dépendent pas du métabolisme des cellules [48].

3- L'accumulation des polluants par précipitation sur la surface des cellules où, la fixation des métaux est liée à la fois aux métabolismes et aux processus de précipitation.

4- Par échange ionique, car les parois des cellules des microorganismes peuvent contenir des polysaccharides permettant cet échange avec les ions métalliques.

5- Par complexation où, l'élimination du métal peut également avoir lieu par formation de chélates suite à une interaction avec les groupements actifs.

Plusieurs études ont montré qu'une adsorption physique peut avoir lieu. Kuyucak et Volesky [47] ont supposé que la biosorption de l'uranium, du cadmium, du zinc, du cuivre et du cobalt par des algues et des levures, a lieu par des interactions électrostatiques entre les ions métalliques et les parois cellulaires. Ces mêmes interactions ont été établies par **Z. Aksu et Coll.** [28] dans la fixation du cuivre par *Chlorella vulgaris*, ou la fixation du chrome par *Aspergille niger*. D'autres auteurs ont prouvé que la biosorption était liée également à l'échange ionique avec des polluants métalliques comme le  $\text{Fe}^{2+}$ , le  $\text{Cu}^{2+}$ , le  $\text{Cd}^{2+}$  et le  $\text{Pb}^{2+}$ , se substituant avec des ions tels  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  existants dans les cellules de certaines biomasses *Ganoderma lucidium* et *Aspergille niger* [47].

Par contre, Aksu et Coli ont supposé que la biosorption du  $\text{Cu}^{2+}$  est réalisée suite à la formation de liens de coordination entre les ions métalliques et les groupes aminés, carboxyliques ou polysaccharides de la *Chlorella vulgaris*. La complexation s'est avérée le seul mécanisme responsable de l'accumulation du  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et du  $\text{Hg}^{2+}$  par *Pseudomonas syringae* [46].

D'autres cas de précipitation peuvent être l'une des conséquences de l'interaction chimique des ions et de la surface des cellules, ce qui prouve encore une fois que l'ensemble des mécanismes mentionnés ci-dessus peuvent avoir lieu simultanément [50].

### **III-6 Les principaux facteurs influençant la biosorption**

Plusieurs facteurs peuvent influencer la biosorption. Ces facteurs sont relatifs aux conditions physico-chimiques du milieu, à l'adsorbât, et au biosorbant lui-même.

#### **III-6-1 Facteurs relatifs au biosorbant**

Le traitement du biosorbant, sa concentration, les caractéristiques physico-chimiques de sa paroi, joue un rôle important dans la fixation des éléments toxiques.

La surface de contact entre la phase solide constituée par le biosorbant et la phase liquide, joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

#### **III-6-2 Facteurs relatifs au biosorbât**

Pour une même biomasse, les éléments toxiques sont fixés préférentiellement : cela tient surtout de l'affinité des groupements fonctionnels responsables de la biosorption vis-à-vis de ces adsorbâts.

Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de complexation attribué aux groupements fonctionnels de cette biomasse (carboxylates, phosphate,...).

La concentration de l'adsorbât est aussi déterminée dans la biosorption. En effet, comme tous processus de transfert de matière, la concentration initiale de l'adsorbât joue un rôle important dans la vitesse de biosorption [34].

Brandt *et al* [5], ont observé que la capacité d'adsorption du pentachlorophénol, par *M. chlorophenicium P.C.P-1*, augmentait significativement en diminuant la concentration de la biomasse (inférieure à 0.5g/l).

De même, Jianlong *et al*, ont démontré l'effet de la concentration des boues activées sur l'adsorption du pentachlorophénol. Ils ont varié la concentration de la biomasse de 0.5 à 5 g/l.

et ont observé que la capacité d'adsorption baisse de 2.6 à 1.1 mg/g, lorsque la concentration de la biomasse augmente de 0.5 à 5 g/l [5].

### III-6-3 Influence des conditions physico-chimiques du milieu

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme de fixation. Il agit à la fois sur la spécification de l'adsorbât en solution, sur le comportement chimique de la paroi cellulaire et donc indirectement sur le mécanisme de fixation. Il intervient sur l'état d'ionisation du biosorbant, et donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles. En effet, ces derniers peuvent se trouver sur une forme protonnée, déprotonnée, ou neutre selon les conditions de pH [34].

Aksu et Akpınar, ont étudié l'élimination du phénol par des boues activées sèches, et des boues anaérobiques sèches. Leurs résultats montraient que l'adsorption du phénol augmentait avec la diminution du pH, et qu'elle était maximale à pH 1 pour les deux types de biosorbants [28].

### III-6-4 Influence de la température

La température est un paramètre très important affectant la capacité d'adsorption par les biomasses.

Zhou et Banks [34] ont étudié l'effet de la température sur la biosorption de l'acide humique par *R. arrhizus*. Ils ont observé que les basses températures (de 36 à 16°C), favorisent l'augmentation de la biosorption. Ils suggèrent alors que la biosorption entre *R. arrhizus* et l'acide humique, est un processus exothermique, et que le mécanisme est une adsorption physique dominante à basses températures.

D'autres études dans le domaine, ont montré également que la capacité de biosorption augmente avec la diminution de la température [5].

## **Chapitre IV : Alginate et ses applications**

**IV-1 Introduction**

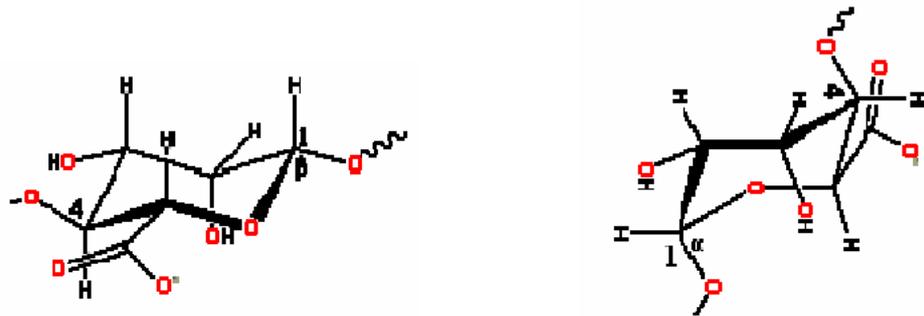
L'alginate est relativement abondant dans la nature, il est présent sous deux formes : en tant que composant structurel de l'algue marine brune ou Phaeophyceae et comme polysaccharide présent dans les bactéries du sol.

Les applications industrielles de l'alginate sont liées à sa capacité à retenir l'eau ainsi qu'à ses propriétés gélifiantes, viscosifiantes et stabilisantes. Ses nouvelles applications biotechnologiques sont soit basées sur les effets biologiques spécifiques de la molécule d'alginate soit sur sa transition sol/gel unique et quasiment indépendante de la température en présence de cations divalents. Ceci fait de l'alginate une matrice de choix pour l'immobilisation par exemple de cellules vivantes ou morte.

**IV-2 Présentation de l'Alginate**

Les premières expériences scientifiques sur l'extraction de l'alginate à partir d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais Stanford à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Mais le début de la production industrielle de cette dernière ne fut que dans les années 1930 aux USA. L'alginate est l'un des biopolymères les plus « polyvalents » car il possède de nombreuses propriétés: épaississantes, stabilisantes, gélifiantes, et forme des biofilms [53].

L'alginate est un polysaccharide linéaire à longues chaînes moléculaire soluble dans l'eau présentant des propriétés gélifiantes lorsqu'elle est complexée avec des ions cationique [54]. L'alginate qui est un copolymère anionique naturel, est un acide polyuronique constitué par l'enchaînement alternant de l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et de l'acide  $\alpha$ -L-guluronique liés entre eux en (1→4) par des liaisons glycosidiques [56], de proportion et d'arrangement séquentiel variable. Les supports d'alginate sont habituellement faits en réticulant, par liaisons physiques, le groupe carboxylique de l'acide  $\alpha$ -L-guluronique avec un ligand cationique [58].



Acide  $\beta$ -D-mannuronique (M)

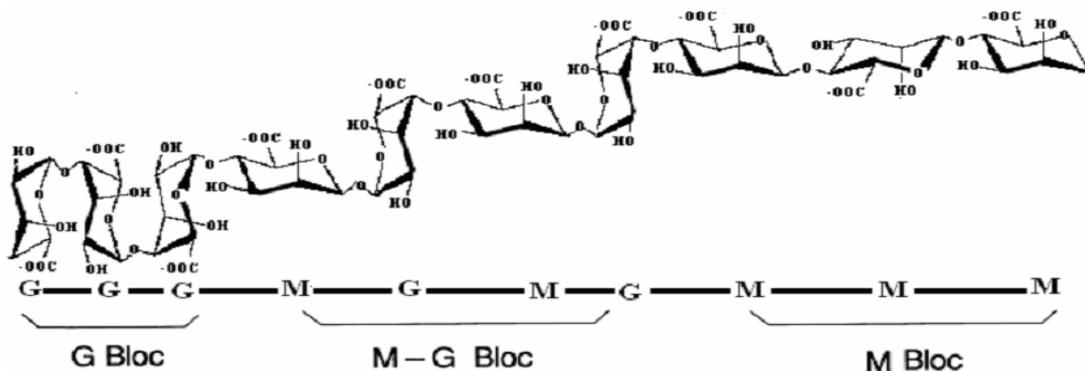
Acide  $\alpha$ -L-guluronique

(G)

**Figure IV-1 Représentation de l'acide  $\beta$ -D-mannuronique (M) et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique (G) [59]**

Contrairement aux autres polysaccharides comme la pectine (poly- $\alpha$ -1,4-D-galacturonique acide) ou la cellulose (poly-  $\beta$ -1,4-D-glucose), les séquences d'alginate ne sont pas répétitives, mais des motifs appelés "Blocs" sont observés : séquence (M-blocs) riches en acide mannuronique, séquences (G-blocs) riches en acide guluronique, séquence M-G ou G-M où les deux Blocs d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles [59]. La résistance mécanique du gel dépend des proportions des blocs présents et suit l'ordre croissant suivant  $MG < MM < GG$ , et donc elle dépend de la proportion en bloc G [60].

Les structures cristallines des segments de l'acide polymannuronique et de l'acide polyguluronique ont été déterminés grâce à des études réalisées sur spectroscopie de diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [55].



**Figure ..... Structure chimique des Alginates : Conformations du poly G-Blocs**

(à gauche), poly M-Blocs (à droite) et blocs mixtes MG (au centre) [59]

Autrement dit, l'acide alginique et ces sels sont des blocs de copolymère, contenant tous des MM et des GG blocs homopolymères et des blocs mixtes contenant des séquences d'unités irrégulières de M et de G, de proportion variable qui varie avec la variation de la source d'alginate [55]. La proportion, la distribution et la longueur de ces blocs déterminent les propriétés chimiques et physiques de la molécule d'alginate [62].

### IV-3 Source de l'Alginate

Les alginates sont généralement obtenues par extraction des grandes algues brunes dont elles constituent les parois cellulaires, celles qui sont les plus commercialisées sont : Laminaria, Macrocystis, Ascophyllum, Durvillaea, Ecklonia, Lessonia, Sargassum et Turbinaria. Si l'extraction de l'alginate est facile (par précipitation ou par centrifugation), des dangers environnementaux comme les conditions climatiques ou la pollution peut en affecter la production [59].

Le tableau ... nous donne les différentes compositions pour différentes espèces d'algues d'après la classification de Smidsrod et Draget [55].

**Tableau IV-1 Les compositions des Alginates obtenues de différentes espèces d'algues, d'après la classification de Smidsrod et Draget 1996 [55]**

Espèces	M(%)	G(%)	Rapport M/G
Macrocystis pyrifera	61	39	1,56
Ascophyllum nodosum	65	35	1,85
Laminaria digitata	59	41	1,45
Laminaria hyperborea	31	69	0,45
Ecklonia cava	62	38	1,63
Durvillea antarctica	71	29	2,44
Sargassum asperifolium <sup>163</sup>	41	59	0,69

Beaucoup de bactéries comme les aérobies *Azotobacter vinelandii* [65] et les opportunistes pathogènes *Pseudomonas aeruginosa* et *Pseudomonas spp* produisent de l'alginate et peuvent donc être des sources alternatives de production. Mais par rapport aux autres bactéries, seule l'alginate synthétisée par *Azotobacter vinelandii* a une structure similaire à son équivalente en algues et est actuellement la plus étudiée pour la production industrielle [59].

#### **IV-4 Spécificité de l'alginate**

Le comportement de l'alginate diffère suivant qu'elle est confrontée à des agents physiques chimiques ou biologiques, les paramètres les plus influents sont :

##### **IV-4-1 Température**

La viscosité décroît avec la croissance de la température. Cependant, si la solution d'alginate est maintenue à une température supérieure à 50°C pour plusieurs heures, une dépolymérisation peut se produire causant une perte permanente de la viscosité. La solution d'alginate peut être gelée puis dégelée sans que cela ne provoque un changement dans la viscosité initiale, aussi longtemps que le calcium est absent (moins de 0,5 %); par contre si le calcium est présent, la viscosité va augmenter et le gel peut prendre formes et ce changement est irréversible [61].

##### **IV-4-2 pH**

La viscosité d'une solution d'alginate n'est aucunement affectée dans l'intervalle de pH variant entre 5 et 11. Avec un pH entre 3 et 4, un gel se formera systématiquement, cependant si la solution d'alginate contient des résidus de calcium, la gélification se fera à un pH de 5. Si le pH diminue rapidement de 6 à 2, une précipitation gélatineuse d'acide alginique se formera. À un pH=11, une petite dépolymérisation se produit dans la solution d'alginate, provoquant une chute de la viscosité [61].

##### **IV-4-3 Suspension bactérienne**

Les microorganismes peuvent croître aisément dans des solutions commerciales, cette croissance peut toutefois causer une dépolymérisation et une perte de la viscosité de la solution d'alginate [61].

#### IV-4-4 Produits chimiques

La présence de sucre, d'amidon, les sels monovalents comme le chlorure de sodium dans l'eau, réduit la vitesse d'hydratation et dissolution de l'alginate. L'alginate de sodium est difficilement soluble dans une eau dure ou le lait car ces substances contiennent des ions de calcium [61].

#### IV-5 Gélification ionotropique de l'alginate

Quand un polyélectrolyte est combiné à un ion multivalent de charge opposée, il peut former un hydrogel physique connu sous le nom d'hydrogel "ionotropique". N'importe quel cation peut causer la gélification de l'alginate, sauf le Magnésium qui fait exception à cette règle. La résistance mécanique du gel reflète le degré d'affinité, qui varie légèrement suivant la source d'alginate :  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} = Ni^{2+} = Zn^{2+} > Mn^{2+}$  [59]. Quelques cations qui ont une bonne affinité avec l'alginate, peuvent être toxique pour les cellules vivantes comme  $Ba^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  [66].

Des différences entre les propriétés mécaniques des billes sont obtenues : les ions avec une haute affinité donne toujours une résistance mécanique supérieure, excepté pour les ions de nickel où elle est plus faible. Les ions trivalents comme  $Ti^{3+}$  et  $Al^{3+}$  sont aussi utilisés pour la production de polymère d'alginate. Une possibilité d'échange d'ions d'affinité supérieure a été réalisée pour le traitement des eaux résiduaires et pour l'élimination des métaux lourds [59]. L'alginate forme aussi de puissants complexes avec les polycations comme le chitosane, l'acide polyamino, polyéthylèneamine, ou polyacrylamide [55].

Les ions de calcium sont les plus communément utilisés pour la polymérisation à cause de leur faible coût, leur abondance et leur faible toxicité. Le cation  $Ca^{2+}$  réagit avec le groupe de carboxyle du polysaccharide agissant comme un agent de réticulation [67].

#### IV-6 Réticulation de l'alginate

Les premières hypothèses sur la gélification étaient que les ions de calcium déplacent les ions d'hydrogène des chaînes adjacentes des groupes d'acide carboxylique et forment un

pont ionique entre les chaînes. Plus tard, Rees développa le modèle de "boite à oeufs" [59] qui admet qu'une chaîne bouclée de blocs d'acide guluronique représenté en deux dimension analogue à une ondulation de boite à oeufs avec des interstices dans lesquelles les ions de calcium sont emballés et coordonnés. Alors que le calcium aide à maintenir les molécules liées, leur nature polymérique et leur agrégation font qu'elles se lient au calcium plus fortement; c'est ce que l'on appelle "liaisons coopératives". Ce qui conduit à la formation de gel d'alginate de calcium  $(C_6H_7O_6 - Ca_z)_n$  [56].

Lors du fractionnement en gouttes de la solution initiale d'alginate de sodium  $(C_6H_7O_6 - Na_z)_n$  contenant les microorganismes, dans celle de chlorure de calcium, la polymérisation interfaciale est instantanée avec précipitation de l'alginate de calcium suivie par une gélification graduelle de l'intérieur selon la perméation des ions à travers le système du gel d'alginate, le gel est réticulé par interactions ioniques, emprisonnant les cellules vivantes ou mortes dans une matrice tridimensionnelle. Une partie de l'eau présente dans la solution d'alginate de sodium est piégée dans la matrice, après réticulation, et peut migrer librement dans cette dernière [70], et l'autre partie est expulsée de la matrice d'alginate de calcium [59].

La dimension des pores de la structure d'alginate reste sujette à des discussions, une dimension élevée des pores coïncide avec un alginate de forte teneur en acide guluronique, ce qui induit à une grande résistance à la pression de cette structure. Typiquement 2%G Ca-alginate montre une dimension des pores de 5 à 200 nm dans des études de microscope électronique [59].

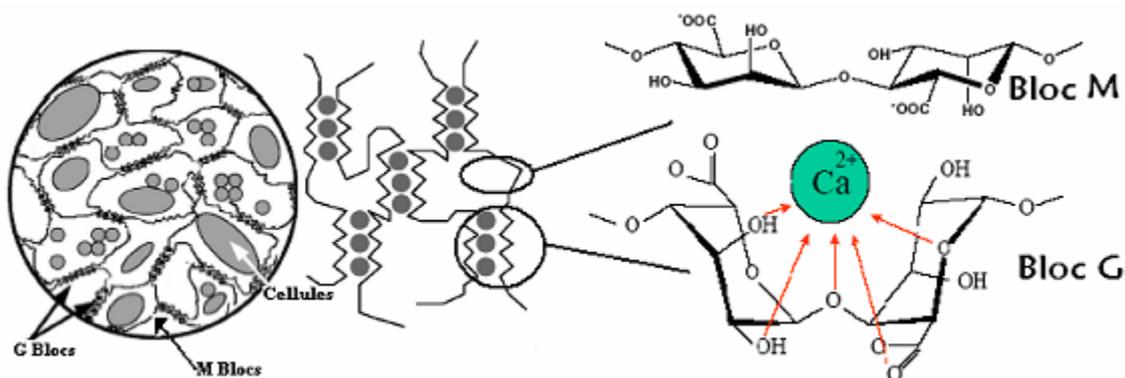


Figure IV-3 Schéma du modèle "boîtes à oeufs" [59]

La gélification peut être reversée avec des agents de chélation de calcium (produits chimiques séquestrant qui vont entrer en concurrence avec l'alginate pour se lier au calcium) comme le phosphate, le citrate et le lactate ou avec un excès d'ions anti-gélification comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , ainsi que les ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  [68], ce qui permet la récupération des cellules.

#### **IV-7 Différentes applications de l'Alginate**

Les applications de l'alginate sont nombreuses, ce qui en fait l'un des polysaccharides les plus utilisés pour des domaines variés.

Il est utilisé dans les teintures textiles pour ses propriétés viscosifiantes, dans les enduits papiers et comme agent complexant pour la production de tiges de soudure.

En médecine l'alginate est utilisé depuis de décennies dans des applications traditionnelles comme pansement, moulage dentaire et dans des formulations contre le reflux gastrique. Mais l'alginate est aussi utilisé dans un domaine techniques plus avancées : en tant que matrice d'immobilisation. La perspective la plus intéressante des cellules immobilisée sur gel d'alginate est sans doute leur utilisation potentielle dans la transplantation de cellules.

L'alginate est utilisé aussi dans l'industrie alimentaire comme additif pour améliorer, modifier et stabiliser la texture des aliments.

L'immobilisation de la biomasse dans une structure solide crée un matériel avec une rigidité mécanique et une porosité nécessaire pour son utilisation dans des opérations unitaires de génie chimique et qui peut présenter une alternative aux procédés conventionnels tel que les résines échangeuses d'ions.

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'immobilisation de la biomasse. Parmi ces méthodes, est l'emprisonnement de la biomasse par un système de polymérisation matricielle qui permettra aux solutés de se diffuser en profondeur à l'intérieur de cette structure et de s'adsorber par différents mécanismes.

L'Alginate a été utilisé comme un matériel de support de *Chryseomonas luteola* pour la biosorption des ions de  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  contenus dans une solution aqueuse.

L'importance et le rôle de cette biomasse immobilisée dans les systèmes matriciels alginate et alginate-chitosane dans la rétention de ses ions eu regard de sa capacité, sa sélectivité, son efficacité et de sa réutilisation a été mise en évidence. [60].

D'autres études ont rapportée que l'immobilisation de la biomasse algale *Chlorella vulgaris* a permis une élimination de 65% de nickel contre 50% par des billes d'Alginate pour une concentration initiale de 100ppm de nickel. [73]

L'adsorption du cadmium par des cellules de *Spirulina* en utilisant des billes d'alginate et des billes de gel de silice ont été étudiée par Rangsayatorn et col. [29], Ils ont trouvé que les billes d'alginate avec et sans biomasse présentent une meilleure efficacité et une bonne réutilisation avec les mêmes temps d'équilibres.

Des études ont montré aussi que la capacité de biosorption du plomb  $Pb^{2+}$  par *Pleurotus ostreatus* immobilisé dans un gel d'alginate de calcium est proche de 121mg/g et que les analyses par Infra rouge ont révélée que l'adsorption du plomb est attribuée essentiellement aux groupements amide présents sur la surface de la biomasse et que l'étape déterminante du processus n'est pas attribuée seulement au phénomène de diffusion intraparticulaire [60].

L'immobilisation des cellules d'algues *Chlorella vulgaris* à l'état vivante et morte à largement contribué à l'augmentation de la capacité de biosorption des ions  $Ni^{2+}$  en présentant une cinétique à deux étapes l'une rapide correspondant à une sorption passive sur la surface de l'algue ou sur la surface des billes et l'autre lente due à une réaction métabolique [73].

L'immobilisation de la biomasse *Mucor rouxii* dans une matrice polysulphone a donnée une capacité de biosorption du  $Pb^{2+}$  et de  $Zn^{2+}$  de 4,06 et de 3,76 mg par g de biosorbant respectivement. [34]

Les caractéristiques du polyvinyl alcohol (PVA) et d'alginate de calcium comme matrice immobilisatrice de la biomasse fongique *Fomitopsis carnea* sont examinées et comparées pour l'adsorption et l'élimination de l'or. L'immobilisation de la biomasse par le PVA montre une meilleure stabilité mécanique et chimique pour différents pH du milieu [34].

## **Chapitre V : Matériel et méthodes**

## V-1. Méthodologie de travail

Afin d'éliminer les métaux lourds présents dans les eaux, nous avons choisi parmi les nombreuses techniques existantes la biosorption.

Avant toute étude expérimentale en colonne, une étude en batch doit être faite pour déterminer le pH optimal et analyser les différentes interactions adsorbat-adsorbant.

Durant les expériences effectuées en batch, nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption de chaque métal en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et les ions métalliques. Cette expérience a été réalisée sous agitation afin d'homogénéiser le milieu dans des erlenmeyers soigneusement fermés.

Pour les expériences en colonne, les concentrations initiales des ions  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  et la quantité des adsorbants (Ca-alginate-biomasse et Ca-alginate) ont été fixées à 2 mmol/L et 10 g respectivement.

### V-1-1. Préparation la biomasse et des billes de (Ca-alginate) et (Ca-alginate-biomasse) :

#### V-1-1-1 Préparation de la biomasse :

*Le Pleurotus mutilus* est un champignon comestible, qui pousse sur les souches et les arbres en décomposition. Il présente l'avantage d'avoir une teneur élevée en protéines, c'est pourquoi il est apprécié par les cueilleurs de champignons.

La paroi de ce champignon est constituée essentiellement de chitine, glucane, protéines et de phospholipides. Cependant c'est la chitine qui est présente en forte proportion. Ce polymère de N- acétyl glucose amine forme des chaînes ionisables qui permettent de fixer les éléments organiques et inorganiques en solution. Grâce à cette propriété, la chitine est utilisée pour le traitement des eaux usées.

*Le Pleurotus mutilus* est utilisé par les complexes pharmaceutiques dans le but d'extraire la pleuromutiline qui est un antibiotique naturel.

La biomasse provenant du complexe pharmaceutique a subi des lavages successifs à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés qui peuvent perturber le phénomène d'adsorption (interférences), ensuite, broyée et tamisée pour obtenir des poudres de granulométrie inférieure à 25  $\mu\text{m}$ .

**V-1-1-2 Préparation des billes**

Pour obtenir les billes de Ca-alginate, nous devons tout d'abord préparer une solution de Na-alginate. Pour cela, on mélange dans un bécher 25 ml d'eau distillée et 24 g de poudre de Na-alginate et on laisse le mélange sous agitation pendant 24 h.

Puis, à l'aide d'une seringue, on prélève une certaine quantité de la solution visqueuse obtenue et on le fait couler goutte à goutte dans un bécher contenant une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 0,1M.

Dès que le contact se fait entre la goutte de Na-alginate et la solution de  $\text{CaCl}_2$  une réaction a lieu qui a pour conséquence la formation d'une bille plutôt rigide de Ca-alginate.

Ensuite les billes obtenues doivent être rincées à l'eau distillée avant d'être conservées dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24h pour augmenter leur rigidité.

Par la suite, nos billes subissent un séchage à l'air libre pendant quelques jours jusqu'à la stabilisation de leurs poids. On remarque une baisse sensible de leur volume et de leur poids qui peut aller jusqu'à 80% en masse.



**Figure V.1 Aspect des billes.**

Pour la préparation du Ca-alginate-biomasse, la méthode est la même que celle utilisée pour la préparation de Ca-Alginate. On ajoute à la poudre de Na-alginate de la biomasse dans les proportions suivantes : 8 g de Na-alginate pour 16 g de biomasse en poudre.

La biomasse utilisée dans notre cas est la *Pleurotus mutilus* de granulométrie inférieure à 25µm

La photo N°V-1 nous montre l'aspect des billes alginate-biomasse avant et après le séchage

### V-1-2 Préparation des solutions :

Pour nos expériences, nous avons préparé des solutions mères des différents métaux étudiés (Cu, Zn et Ni) à des concentrations de 20 mmol/L. Les différentes concentrations des métaux lourds sont préparées à partir de ces solutions mères.

### V-1-3. Essai de biosorption

#### V-1-3-1 Adsorption en batch

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, à savoir le pH, le temps de contact et la concentration des métaux lourds.

#### 1-Influence du pH initial sur la biosorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ :

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de biosorption des métaux car il agit à la fois sur le métal en solution et sur l'état d'ionisation du biosorbant, et donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles pour la fixation sur les billes d'alginate et les billes d'alginate-biomasse.

Nous avons procédé comme suit :

Dans un erlenmeyer, on met 100 ml de la solution chargée en métaux, on y ajoute 0,3 g de billes de (Ca-alginate+biomasse). On met le dispositif à l'agitation pendant 24h.

Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs bien déterminées. A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution.

Les échantillons avant et après traitement sont conservés dans des flacons en plastique afin d'être analysés ultérieurement par SAA.

On récupère les billes après chaque essai afin de mesurer la variation de leur masse sèche (après séchage) pour différents pH initial.

Les gammes de pH ont été choisies de manière à éviter la précipitation des métaux dans la solution.

Les constantes de solubilité pour les hydroxydes des différents métaux (Cu, Zn et Ni) sont données comme suit :

Cu :  $K_S(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-19}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$

Zn :  $\text{Zn(OH)}_2 : K_S = 4,5 \cdot 10^{-17}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$

Ni :  $K_S (\text{Ni(OH)}_2) = 1,6 \cdot 10^{-16}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$

Ces expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Granulométrie des billes d'alginate et d'alginate-biomasse: 0,8mm
- Concentration en biosorbant :  $C_b = 3\text{g/l}$ .
- Concentration initiale en métal : 2mmol/l.
- Volume de la solution :  $V=100\text{ ml}$ .
- Température de l'expérience :  $25^\circ\text{C}$ .
- Vitesse d'agitation : 250 tr/min.
- Durée de l'agitation : 24h.

La fixation du pH initial a été faite en utilisant des solutions soit d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH).

### **2-Cinétique de la biosorption :**

L'étude cinétique de la biosorption des métaux par les différents adsorbants consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps pour une durée n'excédant pas 6 h.

Nous avons procédé comme suit :

Dans des béchers de 1L, des solutions chargées en métaux ont été préparées, de concentration  $2\text{ mmol.L}^{-1}$ , ensuite ces béchers ont été placés dans des agitateurs pendant 6 h.

Des prélèvements de 10 ml ont été effectués à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution des concentrations et du pH en fonction du temps. Pour les concentrations en métaux les mesures sont faites par spectrométrie à absorption atomique SAA.

L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

- Concentrations initiales en cuivre, zinc et nickel sont de 2 mmol/l soit pris séparément ou en mélange.
- pH initial pour les différentes solutions de 5.

- Concentration en biosorbant :  $C_b = 3 \text{ g/l}$ .
- Température :  $T=25 \text{ °C}$ .
- Volume de la solution :  $V=1000 \text{ ml}$ .
- Vitesse d'agitation :  $250 \text{ tr/min}$ .
- Temps de contact adsorbat – adsorbant de 6h.

### 3-Isothermes d'adsorption :

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale en métaux. Les capacités de fixation sont déterminées pour des concentrations initiales comprises entre 0,25 et 20 mmol/l.

Nous avons procédé comme suit :

Contrairement à la cinétique où les concentrations initiales en métaux étaient constantes, lors de l'isotherme nous avons fait varier les concentrations initiales de 0,25 à 20 mmol.L<sup>-1</sup>.

Dans des erlenmeyers, des quantités de 100 ml de solutions chargées en métaux ont été versées en y ajoutant des billes de (Ca-alginate+biomasse) ou Ca-alginate sous une agitation constante pendant 24h. On mesure le pH final qui correspond à l'équilibre d'adsorption. Des échantillons ont été prélevés au début et à la fin de chaque processus d'adsorption et analysés par SAA.

L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

- pH initial des solutions de cuivre, de zinc, de nickel ainsi que du mélange de 5.
- Concentration en biosorbant :  $C_b = 3 \text{ g/l}$ .
- Température :  $T=25 \text{ °C}$ .
- Volume de la solution :  $V=100 \text{ ml}$ .
- Vitesse d'agitation :  $250 \text{ tr/min}$ .
- Temps de contact adsorbat – adsorbant: 24h.

### 4-Cycle de vie du biosorbant en système batch (adsorption-désorption) :

Dans des erlenmeyers, on verse 100 ml de solution chargée en métaux en y ajoutant des billes de (Ca-alginate+biomasse). L'ensemble est mis sous agitation pendant 4h. A la fin de

chaque étape du cycle adsorption-désorption, on mesure le pH final du milieu et un échantillon est conservé pour être analysé par SAA.

Six cycles ont été effectués, chaque cycle comprenant une adsorption et une désorption.

L'expérience a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

pH initial : 5.

- Concentration :  $C=2$  mmol/l.
- Concentration en biosorbant :  $C_b=3$  g/l.
- Température :  $T=25$  °C.
- Volume de la solution :  $V=100$  ml.
- Vitesse d'agitation : 250 tr/min.
- Durée de l'agitation : 4h.

Après chaque opération d'adsorption, on procède à la désorption des billes d'alginate-biomasse. Les billes sont retirées puis lavées à l'eau distillée, la procédure de désorption des ions métallique (Cu, Zn, Ni) par élution consiste à plonger le biosorbant dans une solution d'éluant chimique  $\text{CaCl}_2$  pendant une heure avec agitation.

Les expériences de désorption ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- pH initial : 2,5.
- Concentration d'éluant :  $C=0,1$  mol/l.
- Température :  $T=25$  °C.
- Volume de la solution :  $V=25$  ml.
- Vitesse d'agitation : 250 tr/min.
- Durée d'agitation : 60min.

#### **V-1-3-2 Adsorption dynamique (sur colonne) :**

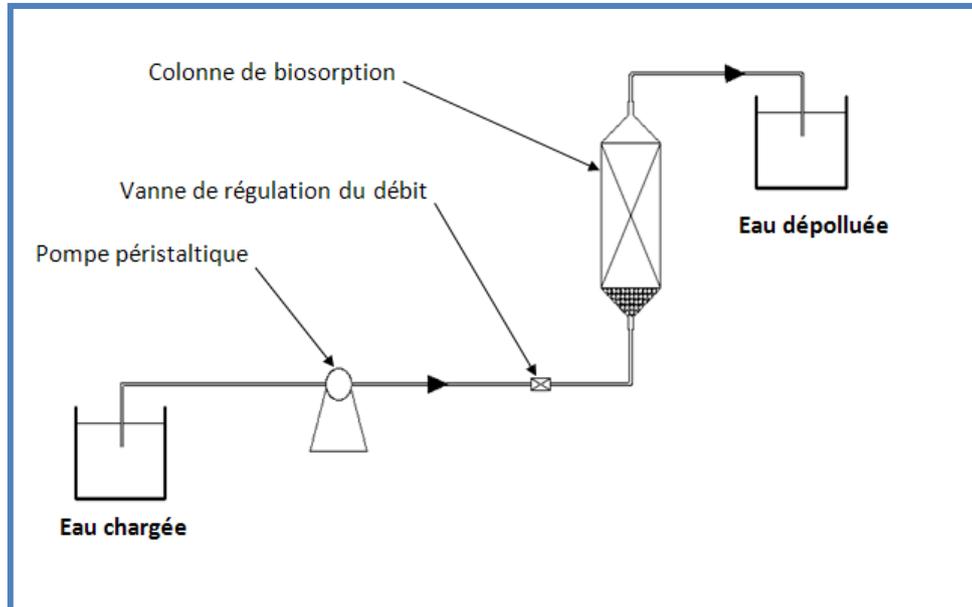
Il s'agit d'étudier la capacité de fonctionnement d'un lit d'adsorbant (Ca-alginate-biomasse) dans l'élimination de certains ions métalliques.

Nous avons procédé de la manière suivante :

- 1- Nous avons mis dans la colonne 10g de billes Ca-alginate-biomasse.
- 2- Nous avons fait passer à travers le lit des solutions chargées en métaux avec des concentrations de 2 mmol/L et un pH à l'entrée fixé à 5 ; les concentrations initiales étant constantes, nous avons étudié l'influence du débit d'alimentation sur la courbe de percée: Les débits étudiés sont : 15, 30, 40 et 50 mL/min.

- 3- Après chaque adsorption, quand nous avons estimé que la colonne était saturée, nous avons effectué une désorption avec une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 0,1 mol/L et à  $\text{pH} = 2,5$ .
- 4- A différents intervalles de temps, nous avons fait des prélèvements afin de suivre l'évolution des concentrations et du pH à la sortie de la colonne.

**Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure N°V-1**



**Figure V-2 Dispositif expérimental pour les essais de biosorption sur une colonne à lit fixe.**

Le dispositif expérimental est constitué des éléments suivants :

- Une pompe péristaltique de marque Cole Parmer, type Masterflex, modèle 77240-00 pouvant aller jusqu'à 100 tours/min. Elle est alimentée par un courant continu : 13,5V et 2,4A (voir photo V-2)

Une colonne en verre cylindrique, de longueur 15 cm et de diamètre intérieur 1,7 cm.

La colonne a pour rôle de contenir le lit adsorbant, sous forme de billes. Elle est disposée verticalement. L'eau chargée entre par le bas et ressort en tête de la colonne pour être finalement acheminée vers un grand seau.

#### **V-1-4 Produits chimiques**

Les produits chimiques utilisés durant toutes nos expériences sont :

Chlorure de Calcium deux fois hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pur à 99%, de masse molaire égale à 147,02 g/mol ; de marque Riedel-de Haën, référence 12064.

Chlorure de Cuivre II deux fois hydraté ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pur à 99%, de masse molaire 170,48 g/mol ; de marque Riedel-de Haën AG Zeelze-Hannover, référence 12825.

Chlorure de Nickel pur cristallisé ( $\text{NiCl}_2$ ) ; de marque Prolabo (Rhône Poulenc), référence 25850.

Chlorure de Zinc ( $\text{CaCl}_2$ ), de masse molaire égale à 136,28 g/mol ; de marque Panreac, référence 141779.

Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 37%, de masse molaire égale à 36,46 g/mol ; de marque Riedel-de Haën, référence 1789.

Acide nitrique très pur ( $\text{HNO}_3$ ), de pureté 65%, de masse molaire égale à 63,01 g/mol, de densité égale à 1,4 ; de marque Riedel-de Haën, référence 07006.

Hydroxyde de sodium (NaOH), de masse molaire égale à 40 g/mol ; de marque Biochem Chemopharma, référence 319251000.

Solutions étalon de Cu, Zn, Ni pour SAA, de concentration égale à 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  dans du  $\text{HNO}_3$  1M ; de marque Reagecon.

### **V-1-5. Spectromètre d'absorption atomique :**

#### **V-1-5-1 Principe**

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde  $\lambda$  ; ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques.

La mesure est effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Le rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée de la flamme permet de calculer la concentration C de l'élément considéré à l'aide de la loi de Beer-Lambert .

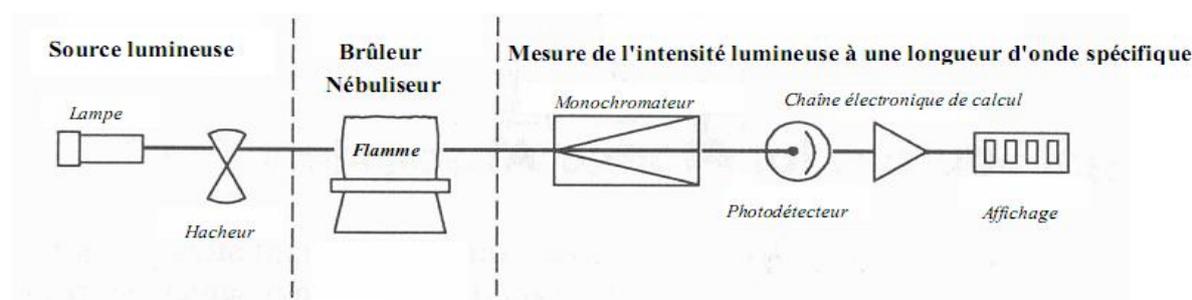
$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec  $A = -\ln_{10}(I_0/I)$  l'absorbance de la flamme ;  $I_0$  l'intensité du faisceau émis ; I l'intensité du faisceau après la traversée de la flamme ;  $\epsilon$  ( $\text{L.mol.cm}$ ) le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément, et l (cm) la longueur de flamme traversée.

La quantité  $\varepsilon.l$  est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde  $\lambda$  sélectionnées avant chaque série de mesure.

### V-1-5-2 Dispositif Expérimental

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil thermo Elemental, composé d'une lampe à cathode creuse (enveloppe de verre scellée contenant une cathode creuse constituée de l'élément à doser) servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données (figure II.1). Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant : pour les trois éléments dosés (Cuivre, nickel et zinc) un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ 2500°C.



**Figure V-3 Représentation schématique d'un spectromètre d'absorption atomique.**

La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur où elle est transformée en un aérosol (dispersion colloïdale de gouttes de liquide dans un gaz). Cet aérosol pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les sels et particules solides sont alors fondus, atomisés, puis ionisés sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haute énergie en absorbant la lumière émise par la source. Le photodétecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et un traitement électronique permet la lecture de l'absorbance  $A$  et le calcul de la concentration  $C$ . Un étalonnage spécifique à l'élément choisi est effectué avant chaque série de mesures de concentration de façon à déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe  $A=f(C)$  est une droite (tableau V-1).

**Tableau V-1: Gamme de concentration pour le dosage des éléments Cuivre, Nickel et Zinc par spectrométrie d'absorption atomique**

<b>Elément</b>	<b>Gamme de dosage (mg.l<sup>-1</sup>)</b>
Cuivre	0 ÷ 5
Nickel	0 ÷ 5
Zinc	0 ÷ 4,5

## **Chapitre VI : Résultats et discussion**

## **VI-1 Introduction**

Comme nous avons vu dans la partie bibliographique, les métaux sont des composés qui se trouvent fortement dans les effluents issus de traitement des minerais, de traitement de surface et des industries métallurgiques [6]. Les méthodes utilisées généralement pour l'élimination de ces polluants sont généralement coûteuses et parfois de mise en œuvre difficile.

Dans ce chapitre nous étudierons l'élimination de trois métaux lourds à savoir le nickel, le cuivre et le zinc d'une solution aqueuse en présence des billes d'alginate et des billes d'alginate-biomasse. La biomasse utilisée dans notre cas est la *Pleurotus mutilus*. Les trois métaux se retrouvent dans la plupart des effluents industriels et en plus sont situés dans une même période du tableau périodique avec des propriétés physiques voisines mais qui se comportent différemment en solutions aqueuses.

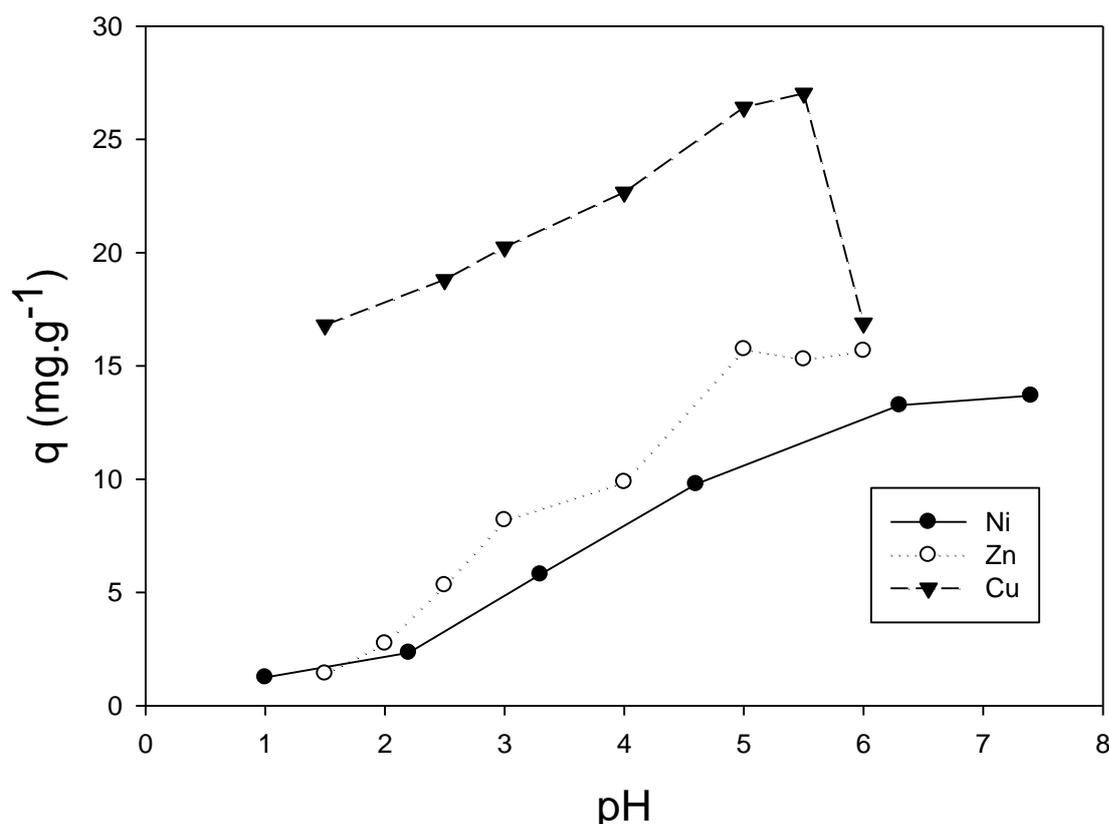
Les différents paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption sont étudiés, à savoir le temps de contact, le pH, la concentration en adsorbat.

## **VI-2 Adsorption dans un système batch**

### **VI-2-1 Influence des conditions opératoires**

#### **VI-2-1-1 Influence de pH initial sur la capacité d'adsorption**

Le pH initial de la solution est un paramètre qui joue un rôle très important dans les phénomènes de biosorption qui peut être à l'origine du type de mécanisme mise en jeu. Différents travaux ont montré l'effet du pH sur la biosorption du métal, et les résultats ont indiqué que les valeurs du pH de la solution pourraient de manière significative influencer la biosorption [23.24]. Nous avons étudié l'influence du pH initial sur les capacités d'adsorption de trois métaux en utilisant soit l'alginate ou l'alginate-biomasse comme sorbant. Les résultats de l'influence de pH sur la capacité de biosorption du métal pris soit séparément ou en mélange sur des billes d'alginate-biomasse sont représentés dans la figure VI-1 et la Figure VI-2.



**Figure VI-1 Influence du pH initial du milieu sur la capacité d'adsorption du métal (pris séparément)**

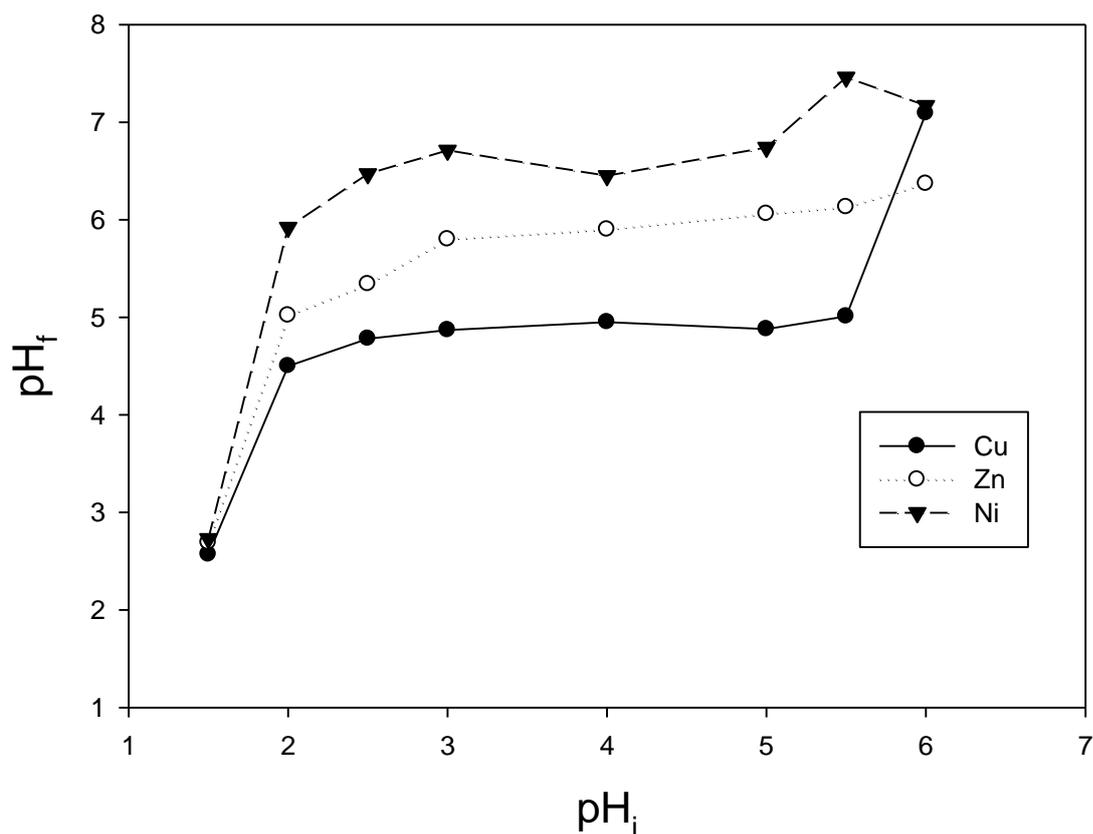
(Bille d'alginate-biomasse,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , temps de contact 24h, sous agitation,  $[\text{Zn}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )

Nous observons l'influence du pH initial sur les capacités d'adsorption des trois métaux. Légers changements pour les capacités d'adsorption dans la marge de pH initial 1-2. Nous avons pu observer une tendance croissante de la capacité d'adsorption du métal avec l'augmentation du pH pour tous les deux sorbants utilisés pour des valeurs de pH au-dessus de 2. Nous avons aussi observé des capacités optimales pour les trois métaux entre le pH 5 - 6. Ainsi, le pH optimal est autour de 5 pour le cuivre et le zinc et autour de 6,5 pour le nickel.

Il est important de noter ici que les capacités d'adsorption de quelques ions métalliques peuvent diminuer quand le pH est supérieur au pH optimum.

Chaque sorbant a son propre pH optimum pour la séquestration du métal. Ces comportements fournissent une indication préliminaire du comportement du sorbant vis-à-vis du métal. La dépendance de la capacité d'adsorption en fonction de pH peut être expliquée en considérant la nature du sorbant. Les sorbants contiennent un grand nombre de groupements fonctionnels sur leurs surfaces, parmi lesquels les groupements carboxyliques qui sont généralement les groupements fonctionnels acides les plus abondants dans les structures des biomasses [25]. À pH faible, des groupements carboxyliques sont étroitement associés aux ions hydroniums et par conséquent l'accès des ions métalliques aux ligands sera restreint. Avec l'augmentation du pH, les groupements carboxyliques prennent une charge négative ce qui entraîne une augmentation des forces d'attractions électrostatiques entre ces charges et les métaux et par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption sur la surface des sorbants [.....]. L'effet de pH peut être encore expliqué par rapport à la concurrence entre les ions  $H_3O^+$  et les ions métalliques. À pH faible, la concentration en  $H_3O^+$  dépasse de loin celle des ions métalliques et par conséquent, neutralisent la plupart des groupements basiques présents sur la surface des sorbants, laissant des ions métalliques en solution. Quand le pH augmente, l'effet de concurrence des ions  $H_3O^+$  diminue ce qui favorise le rapprochement et la liaison des ions métalliques avec les donneurs libres des groupements présents sur la surface des sorbants. Par conséquent, La capacité d'adsorption du métal augmente avec le pH dans la limite de solubilité.

La figure VI-2 nous donne la variation du pH final d'équilibre de biosorption en fonction du pH initial pour les trois solutions de métal. Nous voyons que le pH final augmente, suivant nos conditions opératoires, en fonction du pH initial. Cette augmentation est plus importante pour les pH acide, ce qui montre que les ions  $H_3O^+$  participent eux aussi et de manière active selon le pH initial du milieu à l'équilibre adsorbât – adsorbant.



**Figure VI-2** Variation de  $\text{pH}_f$  d'équilibre en fonction de  $\text{pH}_i$  initial pour chaque métal pris séparément

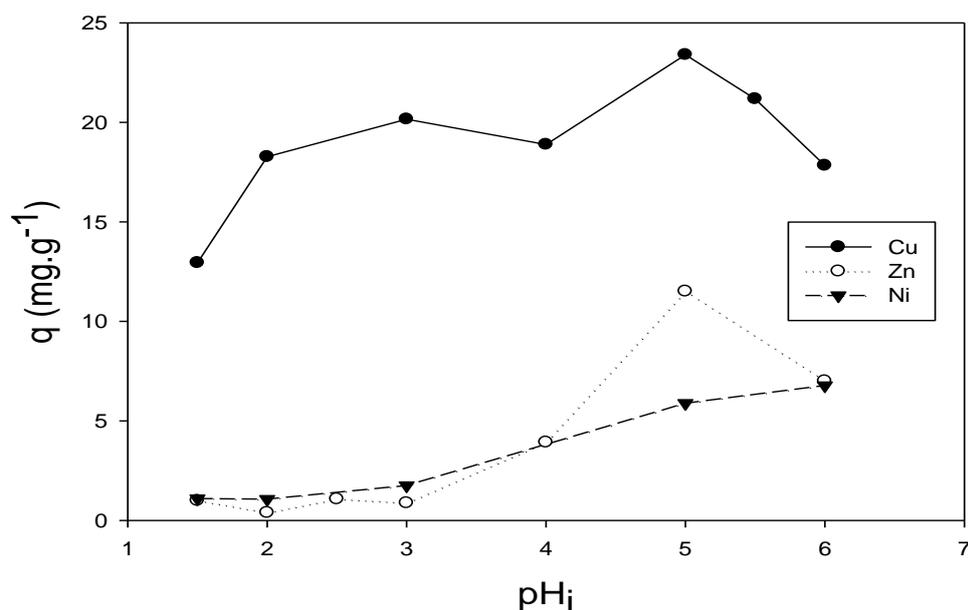
(Bille d'alginate-biomasse,  $T = 25^\circ\text{C}$ , temps de contact 24h, sous agitation,  $[\text{Zn}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )

Nous remarquons aussi que l'efficacité du biosorbant est très faible pour le Ni, contrairement au Cu et au Zn. Ceci nous laisse penser que le biosorbant a plus d'affinité pour le Cu que pour le Zn et le Ni. Quant au pH optimal de la biosorption, il est lié aussi à la constante de solubilité des hydroxydes métalliques. La capacité optimale est de l'ordre de 26,92, 15,96 et 13,69 mg/g pris séparément respectivement pour le Cu, Zn et Ni. Nous voyons que la capacité suit l'ordre  $\text{Cu (II)} > \text{Zn (II)} > \text{Ni (II)}$ . Cette différence dans la capacité d'adsorption du métal peut être due aux propriétés des ions métalliques (par exemple taille ionique, poids atomique, ou potentiel de réduction des espèces métalliques) et à des propriétés du biosorbant (par exemple structure du biosorbant, groupements fonctionnels).

En étudiant le comportement de biosorbant en fonction du pH initial dans une solution contenant un mélange de trois métaux avec les mêmes concentrations molaires, nous constatons que la capacité d'adsorption pour chaque métal évolue de la même manière que dans le cas où ces métaux sont pris séparément dans différentes solutions (figure VI-3). Bien évidemment, les capacités d'adsorption pour chaque élément dans le mélange sont inférieures à celles obtenues dans le cas où ces éléments sont pris séparément. Ainsi, la capacité d'adsorption est de 23,22, 11,48 et de 6,02 mg/g respectivement pour le cuivre, le zinc et le nickel. Le cuivre reste toutefois l'élément le mieux adsorbé par rapport au nickel et au zinc.

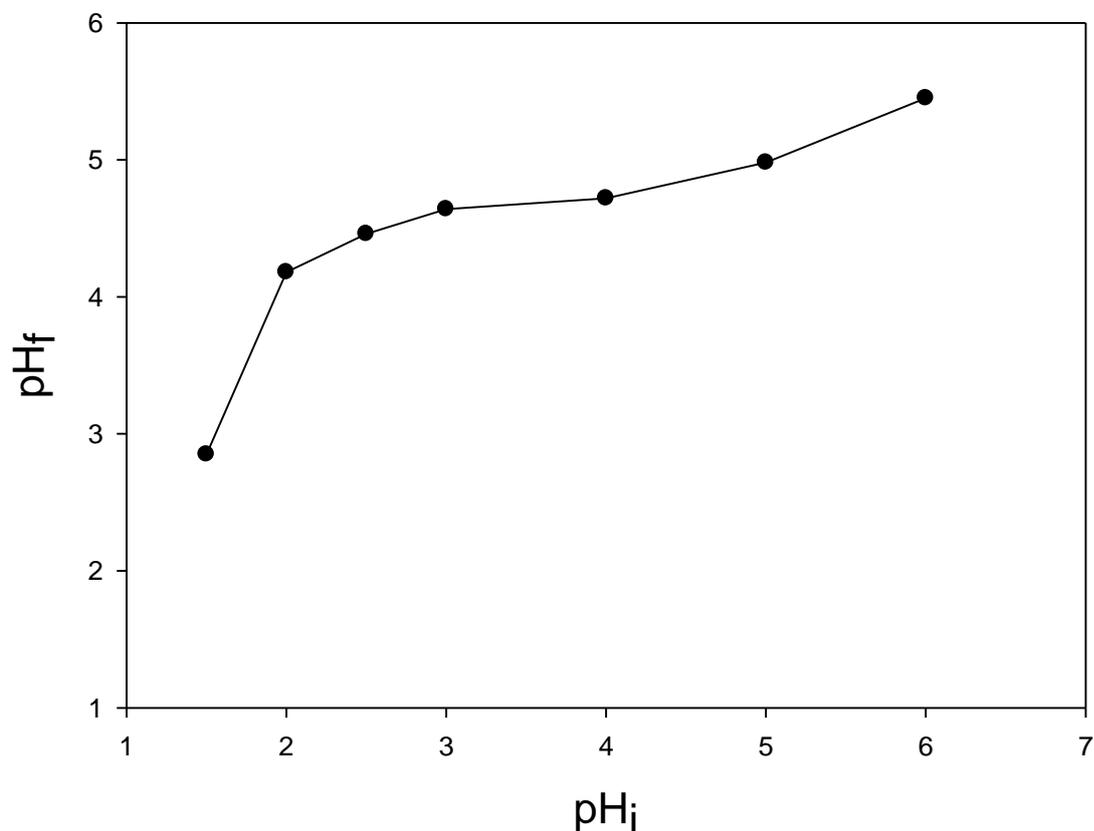
L'évolution du pH final ou pH d'équilibre du mélange en fonction du pH initial est représentée dans la figure IV-4. Nous constatons que le biosorbant se comporte de la même manière avec les métaux pris séparément ou en mélange. Nous pouvons ainsi déduire que l'adsorption peut être due en partie à un phénomène d'échange ionique.

Par conséquent, un pH initial de 5 est retenu pour les prochains essais de biosorption réalisés sur les billes d'alginate-biomasse et les billes d'alginate.



**Figure IV-3** Variation de quantité adsorbée de Cu, Zn et Ni en mélange en fonction du pH initial

(Billes d'alginate-biomasse,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , temps de contact 24h, sous agitation,  $[\text{Zn}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )



**Figure IV-4 Variation de pH<sub>f</sub> final en fonction de pH<sub>i</sub> initial pour le mélange**

(Bille d'alginate-biomasse, T = 25°C, temps de contact 24h, sous agitation, [Zn]<sub>o</sub>=2mmol.l<sup>-1</sup>, [Cu]<sub>o</sub> = 2mmol.l<sup>-1</sup>, [Ni]<sub>o</sub> = 2mmol.l<sup>-1</sup>, C<sub>b</sub> = 3g.l<sup>-1</sup>)

### VI-2-1-2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

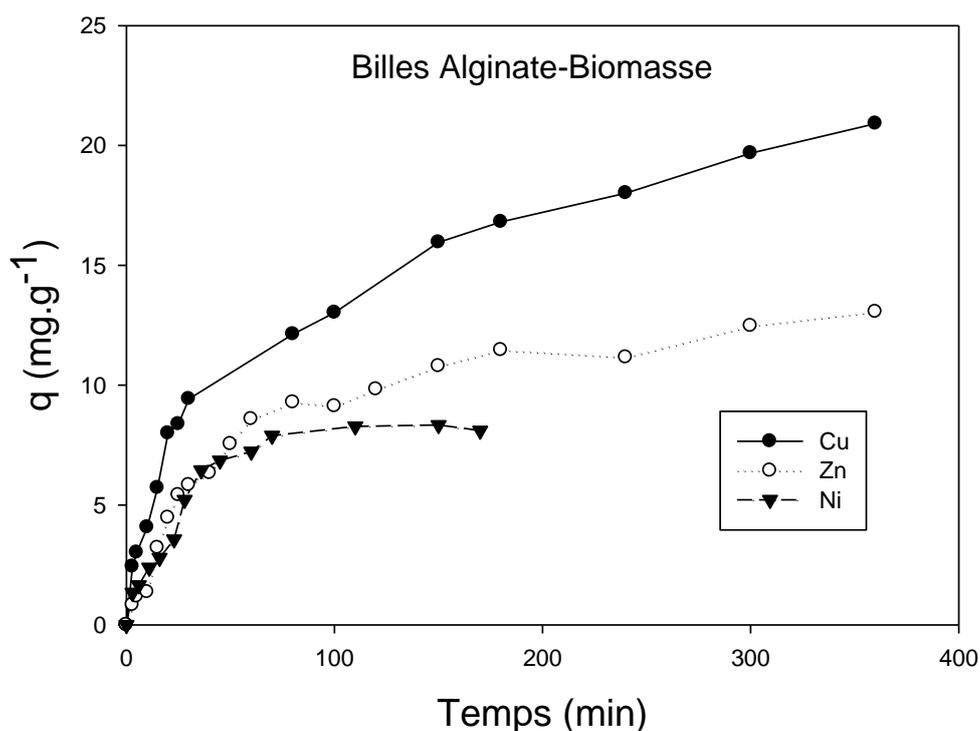
La cinétique de la sorption des ions métallique est un paramètre important pour le choix des conditions de fonctionnement optimales des systèmes de sorption.

Les figures VI-5, VI-6 et VI-7 montrent l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

Pour les biosorbants utilisés nous avons observé que 3 h de contact est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les trois métaux (figures VI-5 ,6 et 7). À mesure que le temps de contact augmente, les capacités d'adsorption augmentent jusqu'à atteindre un palier qui

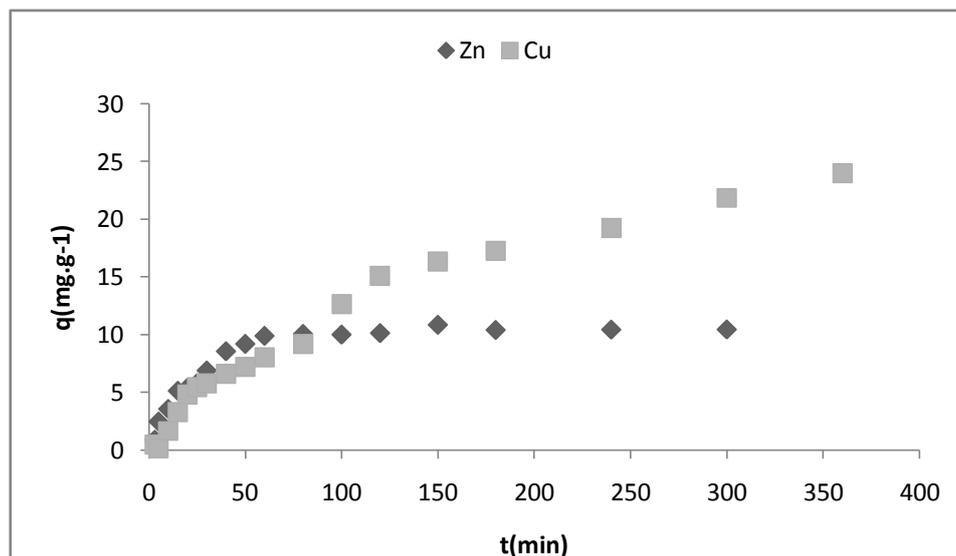
correspond à un équilibre adsorbat-adsorbant. Ces variations de la capacité d'adsorption peuvent être dues au fait que, au commencement, tous les sites d'échange de l'adsorbants sont vides et la concentration des ions métalliques est grandes. Et puis, cette variation diminue jusqu'à où la concentration résiduelle devient relativement constante.

Par ailleurs, nous constatons que les capacités d'adsorption pour les billes d'alginate et les billes d'alginate- biomasse sont proches pour le zinc et le cuivre. La capacité d'adsorption du cuivre est supérieure à celle du zinc pour les billes d'alginate et les billes d'alginate- biomasse.



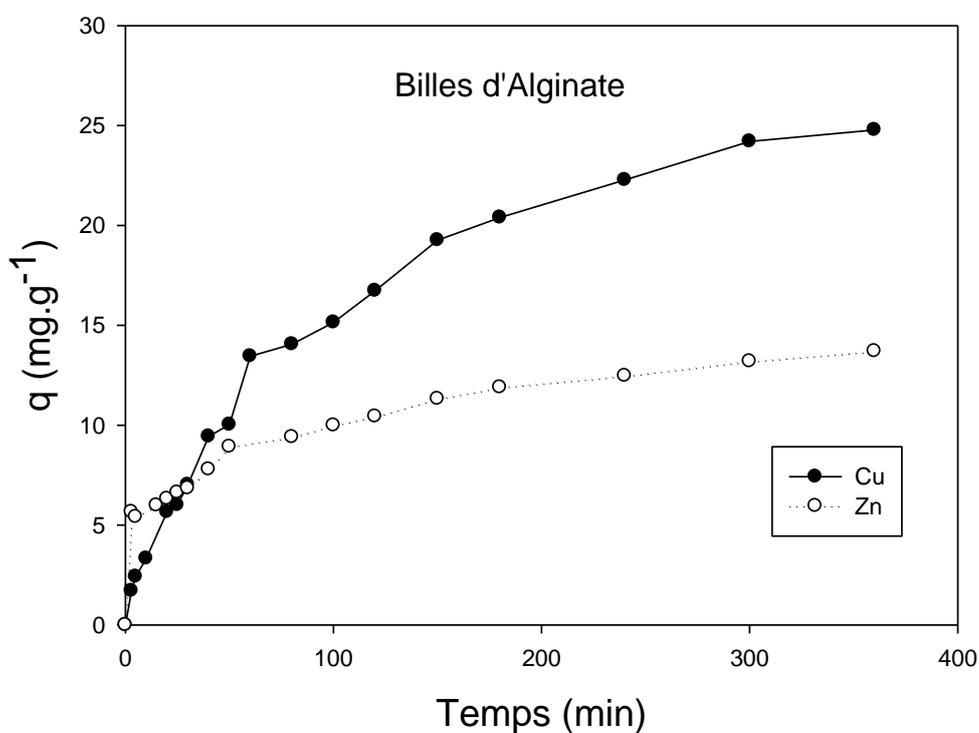
**Figure VI-5 Evolution de la capacité d'adsorption simultanément des trois métaux en fonction du temps**

(Bille d'alginate-biomasse,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ , sous agitation,  $[\text{Zn}]_0 = 2\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_0 = 2\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}]_0 = 2\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )



**Figure VI-6 Evolution de la capacité d'adsorption des ions pris séparément en fonction du temps**

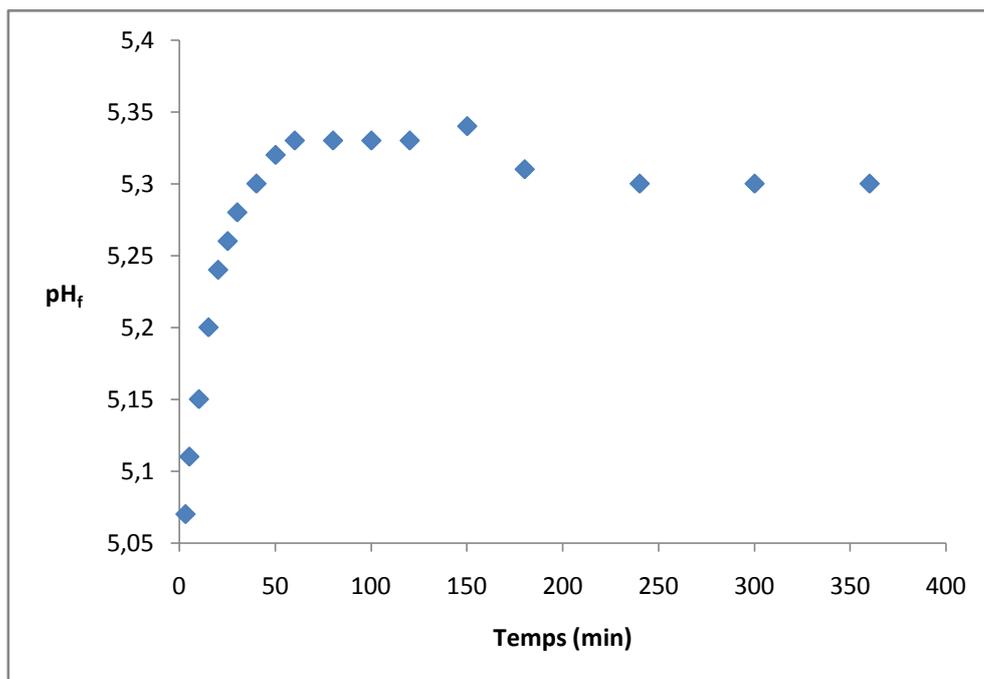
(Billes d'alginate-biomasse,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ , sous agitation,  $[\text{Zn}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )



**Figure VI-7 Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange de trois métaux en fonction du temps**

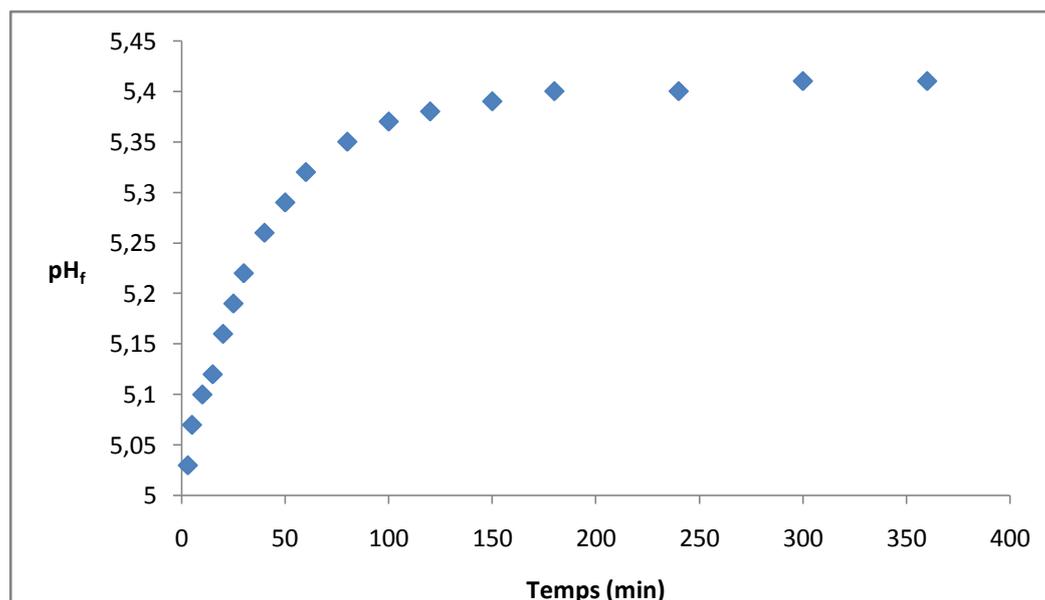
(Billes d'alginate,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ , sous agitation,  $[\text{Zn}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )

Le pH de la solution augmente avec l'augmentation de la capacité d'adsorption au cours du temps pour les billes d'alginate et les billes d'alginate-biomasse comme nous le montre les figures VI-7 et VI-8.



**Figure VI-8** Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps dans le cas d'un mélange d'ions métalliques

(Billes d'alginate-biomasse,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}_i = 5$ , sous agitation,  $[\text{Zn}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )



**Figure IV-9** Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps dans le cas d'un mélange d'ions métalliques

(Billes d'alginate,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}_i = 5$ , sous agitation,  $[\text{Zn}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )

Pour la suite de nos expériences, toutes les sorption ont été réalisées pour un temps supérieur au temps d'équilibre.

### VI-2-1-3 Cycle de vie du biosorbant

La réutilisation de l'adsorbant est d'une importance cruciale dans l'industrie de traitement et de récupération des polluants dans les eaux usées. Il est donc souhaitable d'étudier la désorption de l'adsorbat et la régénération du biosorbant pour un autre cycle.

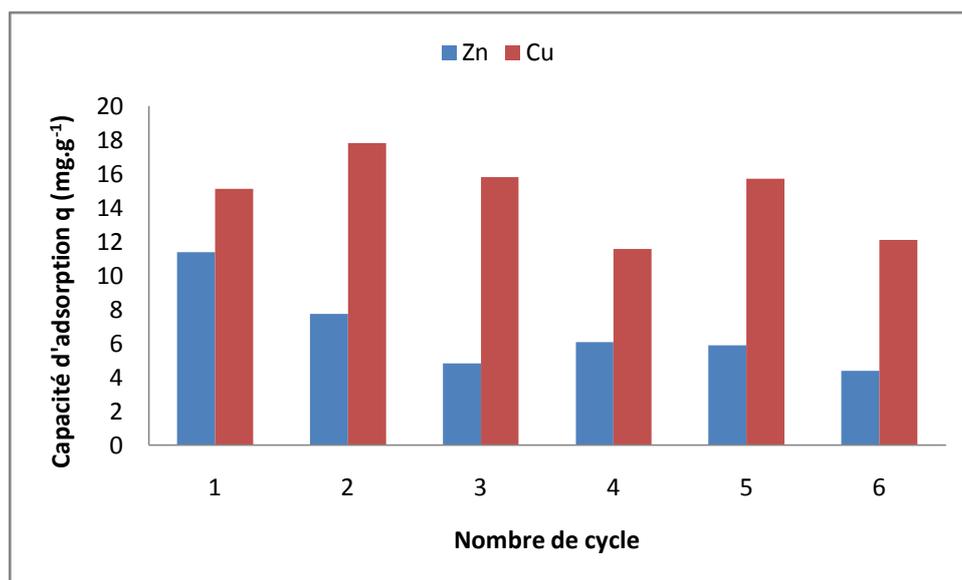
Afin de montrer la réutilisabilité des biosorbants, le cycle de désorption d'adsorption des ions métalliques a été répété six fois en utilisant les mêmes conditions opératoires.

Les billes d'alginate-biomasse ont été régénérées en batch avec  $\text{CaCl}_2$  comme éluant à une concentration de 0.1M et un pH autour de 2,5.

Nous constatons que les capacités d'adsorption diminuent après six cycles adsorption/désorption (figures VI-10 et VI-11). Cette diminution est de 20% et de 60% pour respectivement les ions Cu (II) et Zn (II) pris individuellement. Pour le cas d'un mélange de trois métaux, la diminution est de 35% et 36% pour le Cu et le Zn respectivement. Nous constatons que la capacité d'adsorption n'a pas sensiblement changé (seulement on a observé un changement maximum de 20% avec les billes d'alginate-biomasse) pendant les opérations répétées de désorption/d'adsorption dans le cas du cuivre.

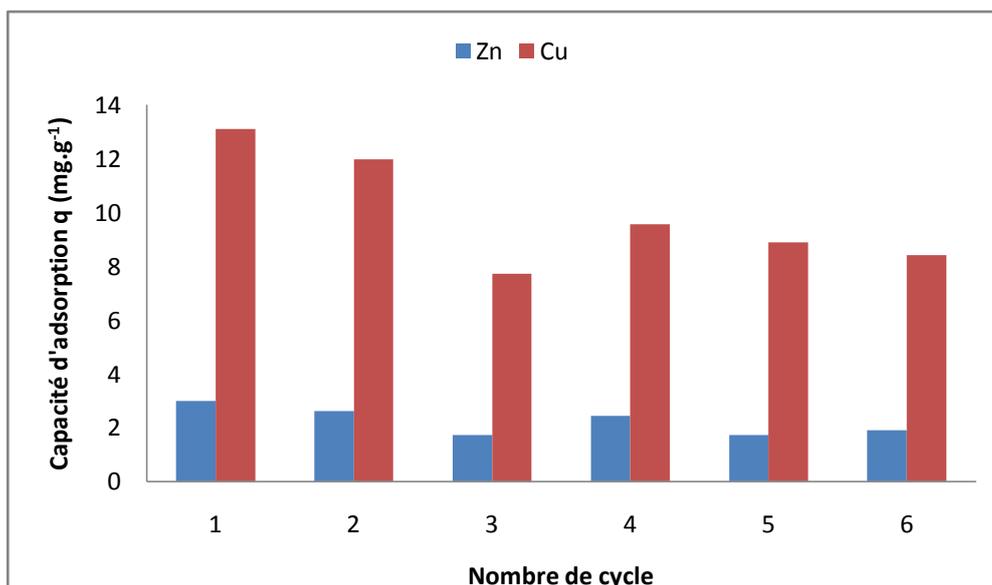
La figure VI-12 montre l'évolution du pH final d'équilibre en fonction du nombre de cycle des billes d'Alginate-biomasse. Nous notons une diminution du pH en fonction du nombre de cycle. Il convient de noter que le mécanisme d'éluion pourrait impliquer un échange ionique entre soit  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{Ca}^{2+}$  et Cu (II), Zn (II) et Ni (II).

Ces résultats prouvent que des billes de Ca-alginate et de Alginate-biomasse pourraient être utilisés plusieurs fois dans le traitement des effluents métallifères.



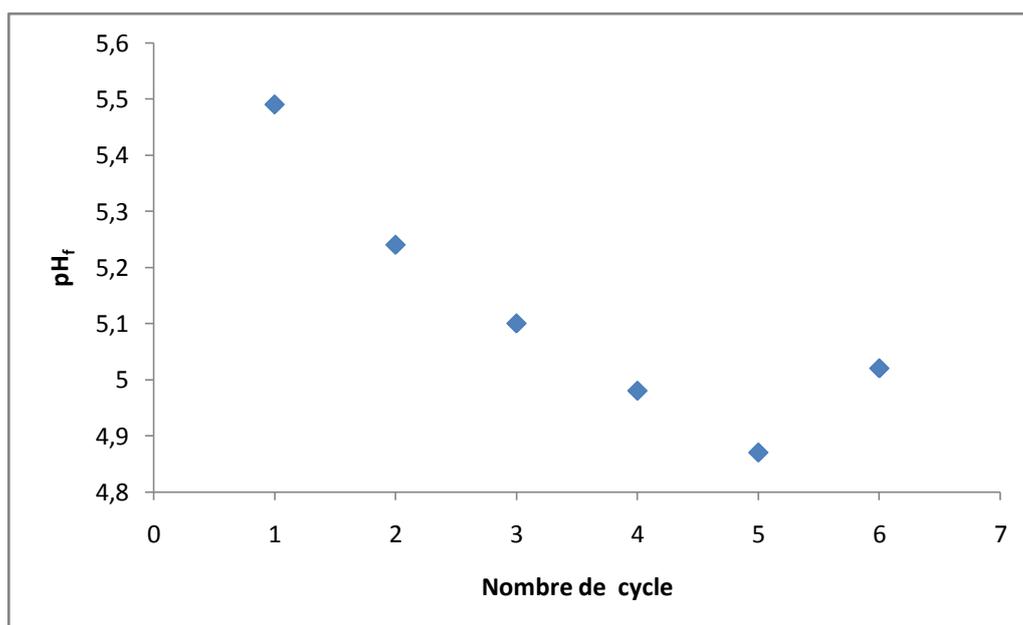
**Figure VI-10 Capacité maximale d'adsorption en fonction du nombre de cycle par les billes d'alginate-biomasse dans des solutions contenant un seul ion métallique**

(Billes d'alginate-biomasse,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ , temps de contact 4h, sous agitation,  $[\text{Zn}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}]_0 = 2\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$ )



**Figure VI-11 Capacité d'adsorption en fonction du nombre de cycle par les billes d'alginate-biomasse dans une solution contenant un mélange de trois ions métalliques**

( $T = 25^{\circ}\text{C}$  ,  $\text{pHi} = 5$  , temps de contact 4h , Sous agitation ,  $[\text{Zn}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$  ,  $[\text{Cu}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$  ,  $[\text{Ni}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$  ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$  )



**Figure VI-12 pH d'équilibre en fonction du nombre de cycle pour une solution contenant un mélange de trois éléments métalliques**

(Bille d'alginate-biomasse,  $T = 25^{\circ}\text{C}$  ,  $\text{pHi} = 5$  , temps de contact 4h , sous agitation ,  $[\text{Zn}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$  ,  $[\text{Cu}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$  ,  $[\text{Ni}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$  ,  $C_b = 3\text{g.l}^{-1}$  )

#### VI-2-1-4 Influence de la concentration des métaux lourds

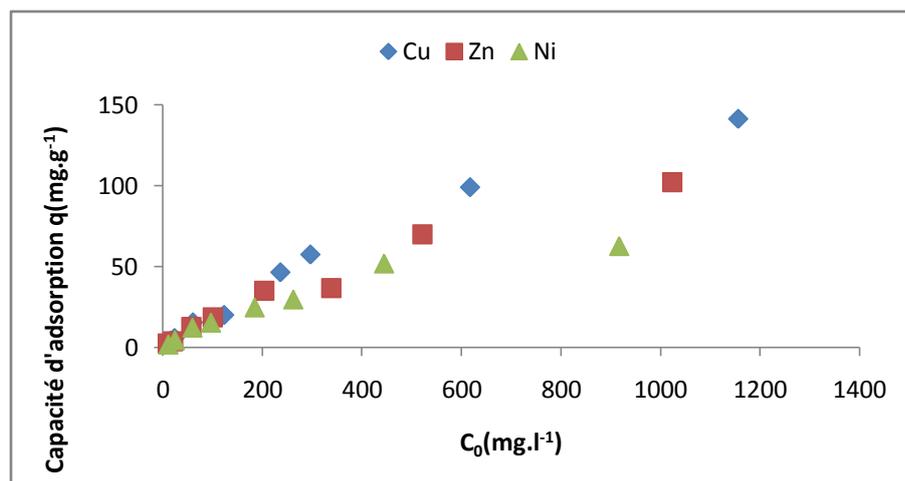
Les Figures VI-13, VI-14 et VI-15 montrent l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur le biosorbant. Il convient de noter qu'il n'y a eu de précipitation durant toutes nos expériences et ce en se référant au pH du milieu.

Afin d'atteindre les valeurs de capacité qui représentent la saturation de tous les sites actifs (disponibles pour l'interaction avec les ions métalliques) de l'adsorbant, en d'autres termes pour obtenir la valeur maximale de capacité d'adsorption de l'adsorbant, une gamme de concentration initiale des ions Cu (II), Zn (II) et Ni (II) allant jusqu'à 1000 mg/l a été utilisée.

Les capacités maximales expérimentales d'adsorption des ions Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur des billes d'Alginate-biomasse sont 141, 102 et 63 mg/g (ou 2,22, 1,56 et 1,07 mmol/g) biosorbant, respectivement dans le cas où ces ions métalliques sont pris séparément dans différentes solutions. Elles sont de 96, 70 et 61 mg/g respectivement pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  dans le cas d'un mélange.

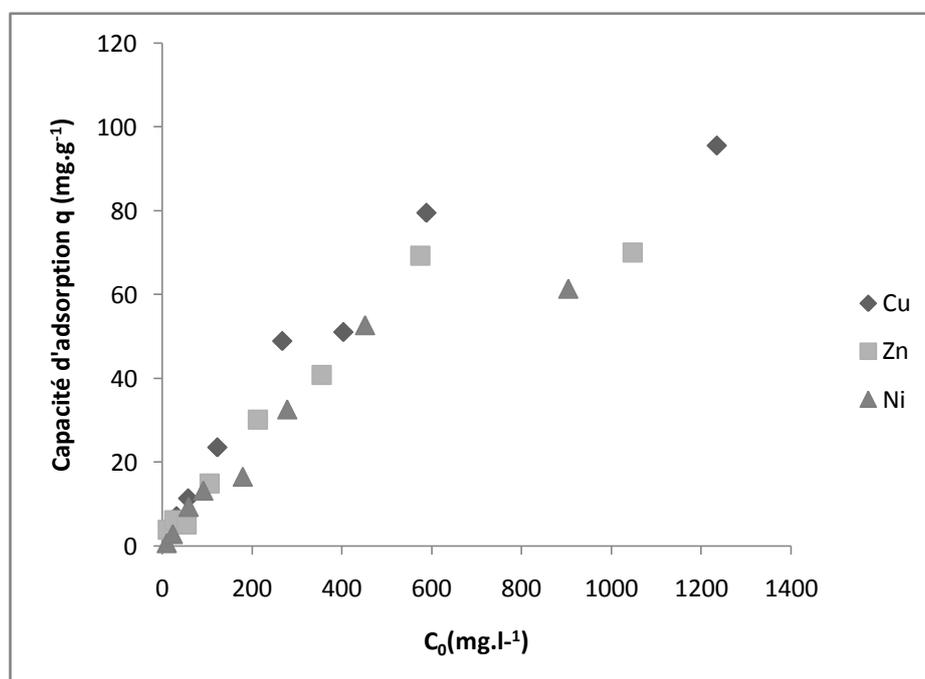
D'une part, les capacités d'adsorption des ions Cu (II) et Zn (II) sur les billes d'alginate sont de 90 et 71 mg/g (ou 1,42 et 1,08 mmol/g), respectivement dans le cas d'une solution contenant un mélange d'ions.

Nous constatons que la plus grande capacité de biosorption est obtenue avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . La plus faible capacité est obtenue avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$ .



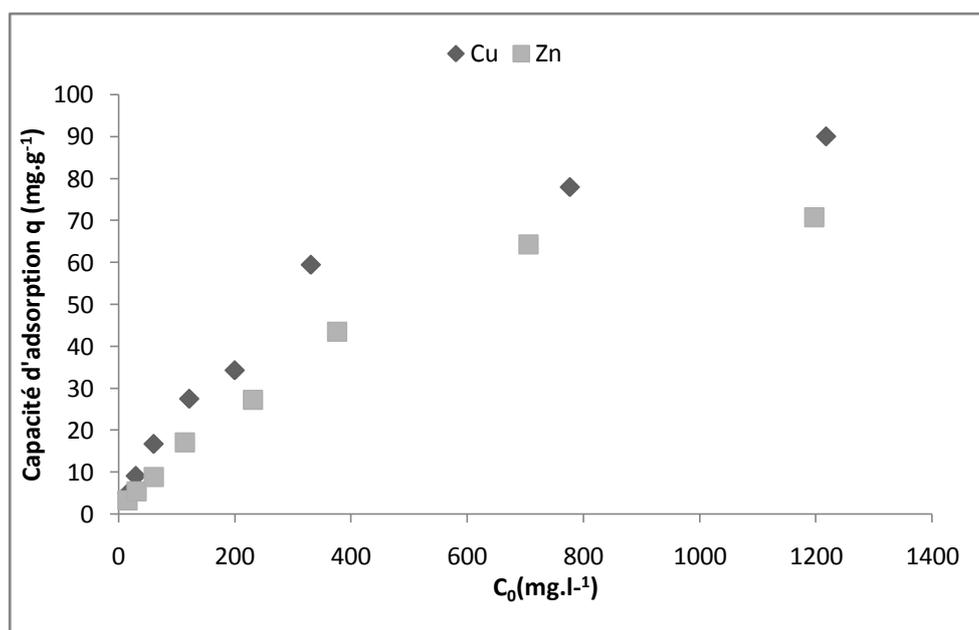
**Figure VI-13 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques pris séparément par les billes Alginate-biomasse**

(Billes d'alginate-biomasse,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi}=5$ , temps de contact 24h , sous agitation,  $C_b=3\text{g.l}^{-1}$ )



**Figure VI-14 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange par les billes Alginate-biomasse**

(Billes d'alginate-biomasse,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi}=5$ , temps de contact 24h, sous agitation,  $C_b=3\text{g.l}^{-1}$ )



**Figure VI-15 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange par les billes d'Alginate**

(Billes d'alginate, T=25°C, pHi=5, temps de contact 24h, sous agitation, C<sub>b</sub>=3g.l<sup>-1</sup>)

### VI-3 Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption

#### VI-3-1 Cinétique d'adsorption

La détermination des constantes de vitesses K nous permet de déduire l'ordre des réactions.

En premier lieu, on suppose que la réaction est du premier ordre. On trace la courbe correspondant à l'équation :

$$K_1(t) = \log_{10} \frac{q_e}{(q_e - q)}$$

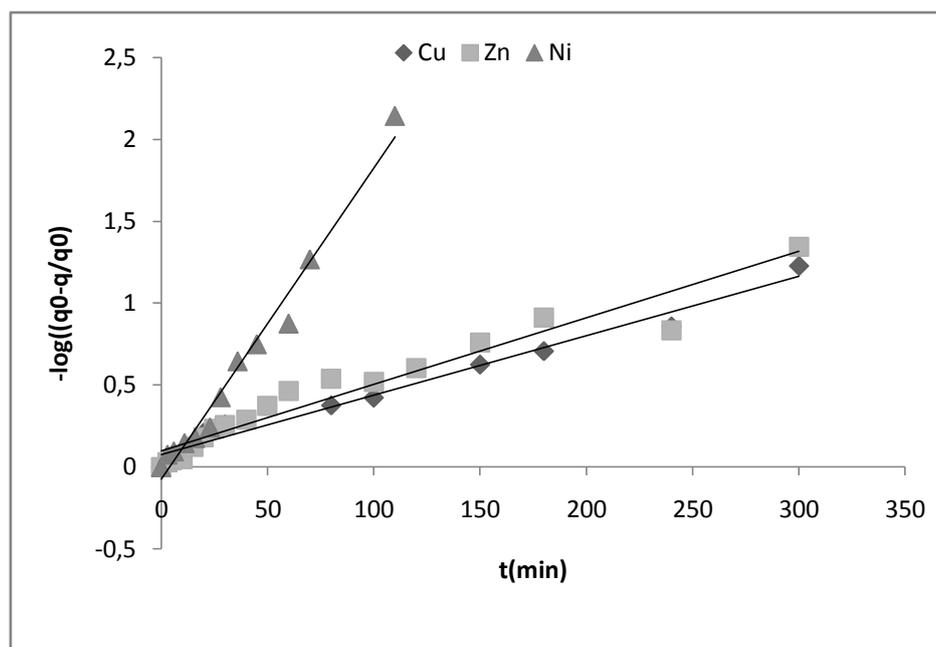
Si la linéarisation de la courbe n'est pas vérifiée, cela veut dire qu'elle n'est pas du premier ordre, et on passe à la vérification de l'ordre 2 en traçant la courbe correspondant à l'équation suivante:

$$K_2(t) = \frac{1}{q_e - q} - \frac{1}{q_e}$$

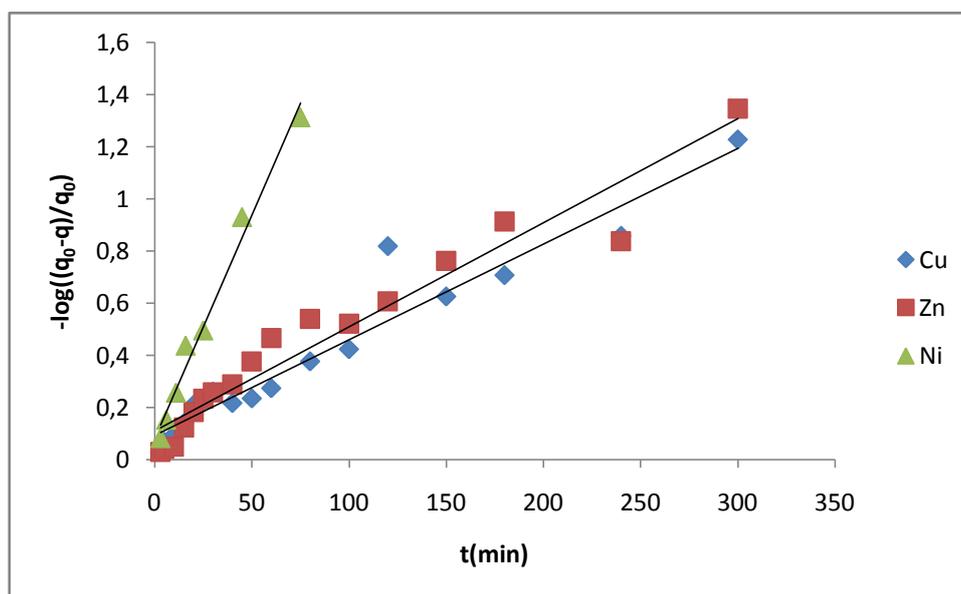
Les figures VI-16 et VI-17 représentent respectivement l'évolution de la fonction  $\log_{10}(q_e - q)/q_e$  [équation .....] et de la fonction  $1/(q_e - q)$  [équation .....] en fonction du temps de sorption. Le tableau VI-1 nous donne la constante de vitesse ainsi que le coefficient de

corrélation en application des modèles de pseudo premier et second ordre pour les billes d'alginate-biomasse.

Nous constatons au vu des valeurs des coefficients de corrélation que la cinétique de biosorption des ions métallique est plus proche du modèle cinétique de pseudo second ordre pour la biomasse.



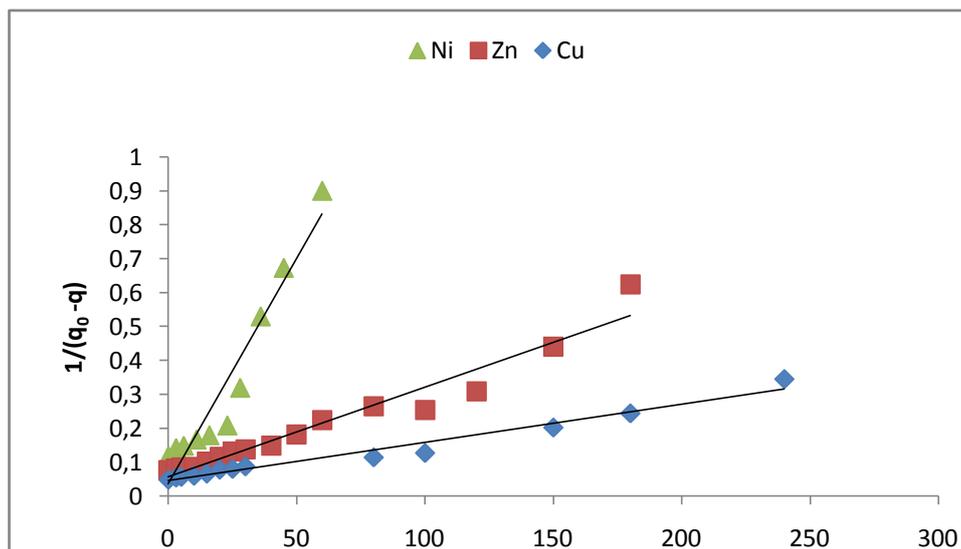
(A)



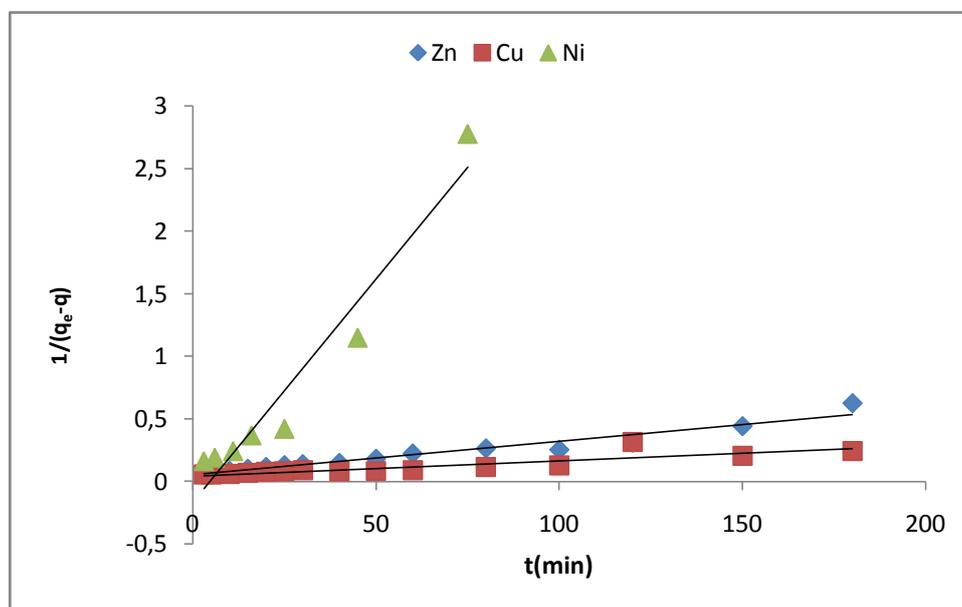
(B)

Figure VI-16  $\log_{10}(q_e - q_t)/q_e$  en fonction du temps de contact pour les différents système adsorbant-adsorbant

(A : les métaux sont pris séparément, B : Solution contenant un mélange de trois ions métalliques)



(A)



(B)

Figure IV-17  $1/(q_e - q)$  en fonction du temps de contact pour les différents systèmes adsorbant-adsorbé

(A : les métaux sont pris séparément, B : Solution contenant un mélange de trois ions métalliques)

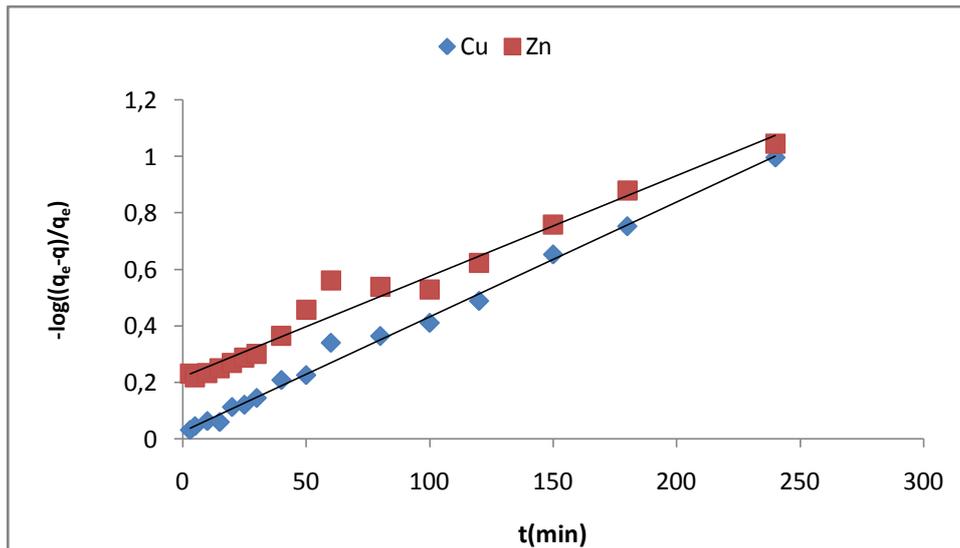


Figure VI-18  $\log_{10}(q_e - q_t)/q_e$  en fonction du temps de contact pour le mélange par les billes d'alginate

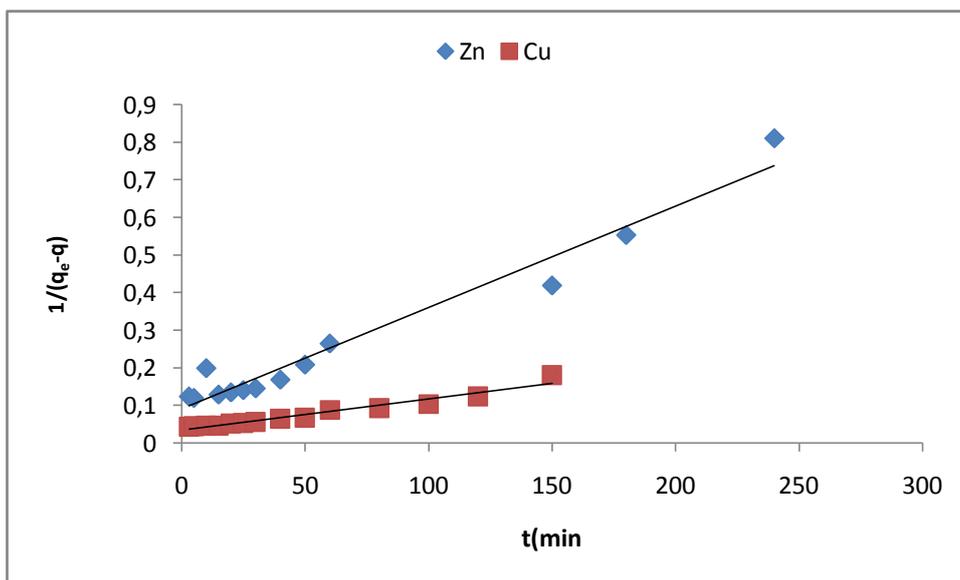


Figure IV-19  $1/(q_e - q)$  en fonction du temps de contact pour le mélange avec les billes d'alginate

Tableau VI-1 Constantes des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre

Type de système		Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
		K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g. mg <sup>1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ion métal – Billes alginate-Biomasse	Cu	0,0036	0,98	0,0011	0,97
	Zn	0,0041	0,94	0,0026	0,94
	Ni	0,019	0,97	0,0133	0,92
Mélange d'Ions – Billes alginate-Biomasse	Cu	0,0037	0,93	0,0012	0,90
	Zn	0,0047	0,94	0,0027	0,94
	Ni	0,0172	0,98	0,035	0,94
Mélange d'Ions – Billes d'alginate	Cu	0,0041	0,99	0,0008	0,94
	Zn	0,0036	0,97	0,0027	0,95
	Ni	-	-	-	-

### VI-3-2 Isotherme d'adsorption

Les isothermes de Freundlich et de Langmuir déterminés pour un pH initial de 5 et une température ambiante et les constantes de l'adsorption évaluées à partir des modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir pour les billes d'alginate et des billes d'Alginate-biomasse sont données pour les différents systèmes adsorbat-adsorbant.

Le modèle de Langmuir est appliqué en traçant  $\frac{C_{eq}}{q_{eq}}$  en fonction de  $C_e$ . Le modèle de Freundlich est appliqué en traçant  $\ln(q_{eq})$  en fonction de  $\ln(C_{eq})$ .

VI-3-2-1 Système 1 ion métal – Adsorbant (billes d’Alginate-biomasse)

Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir et de la forme linéaire du modèle de Freundlich pour les différents systèmes sont données les figures VI-18, et VI-19.

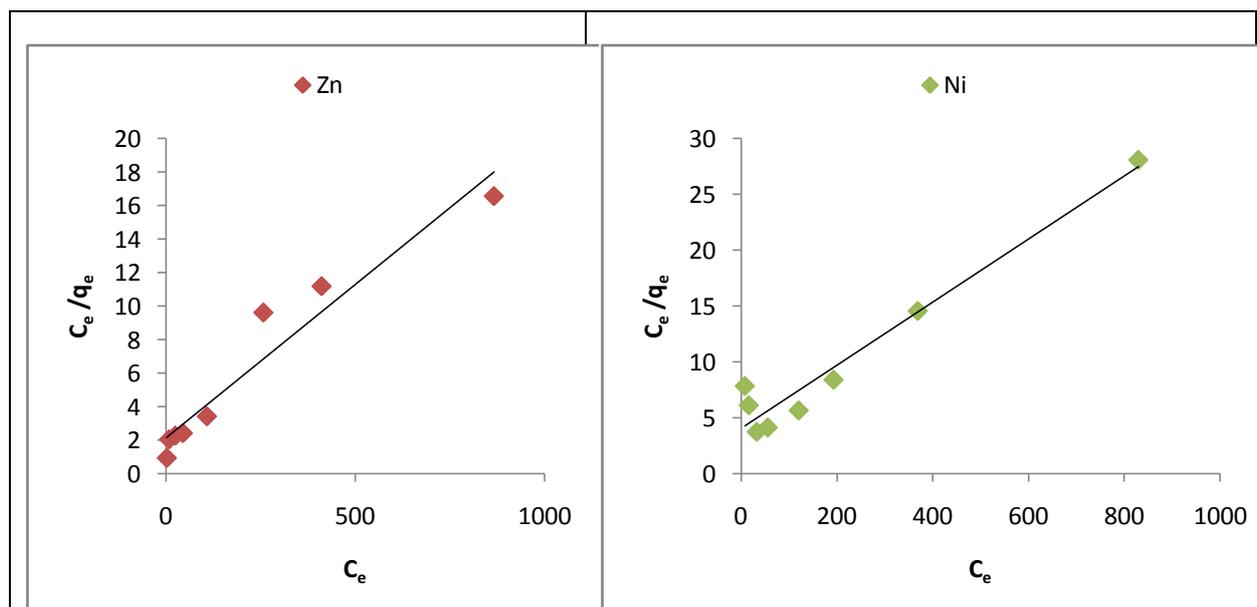
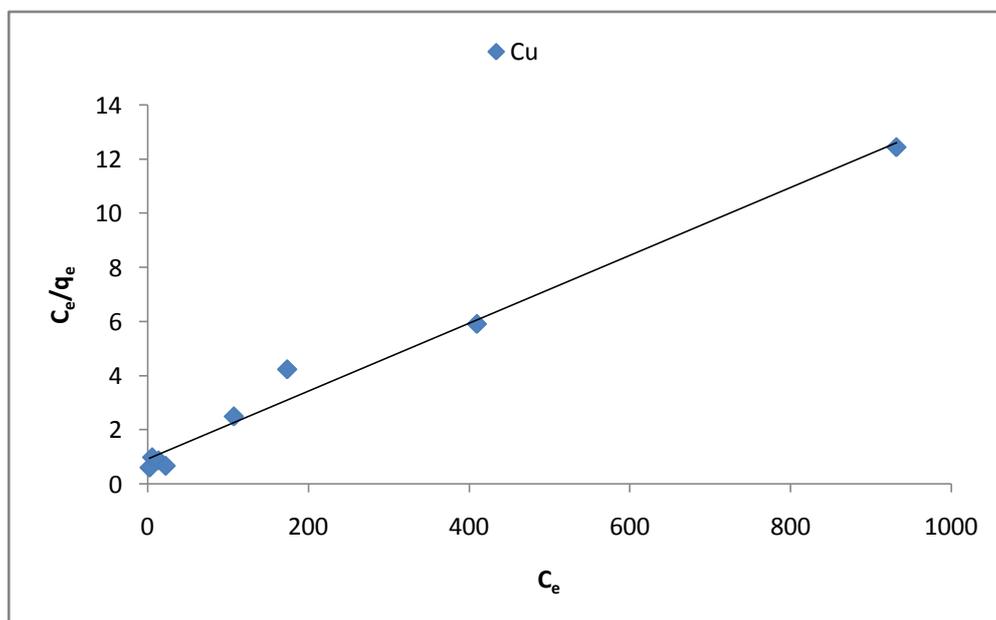


Figure VI-20 Application du modèle de Langmuir pour les billes d’Alginate-biomasse

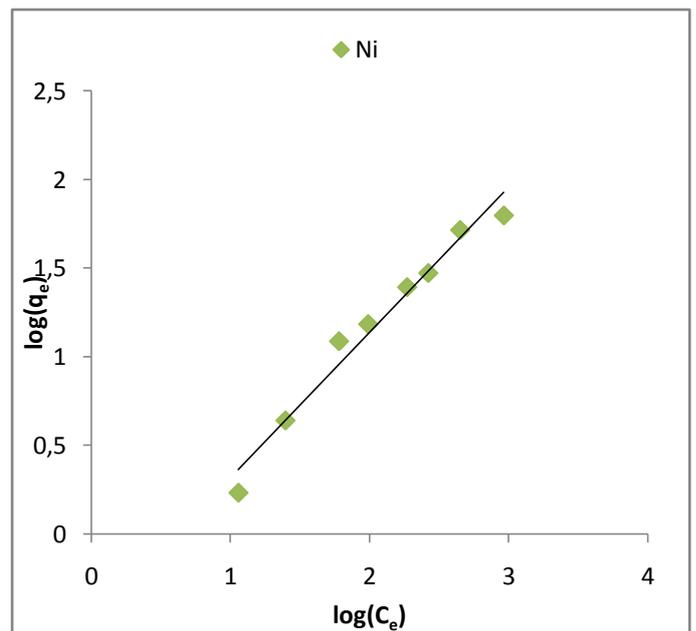
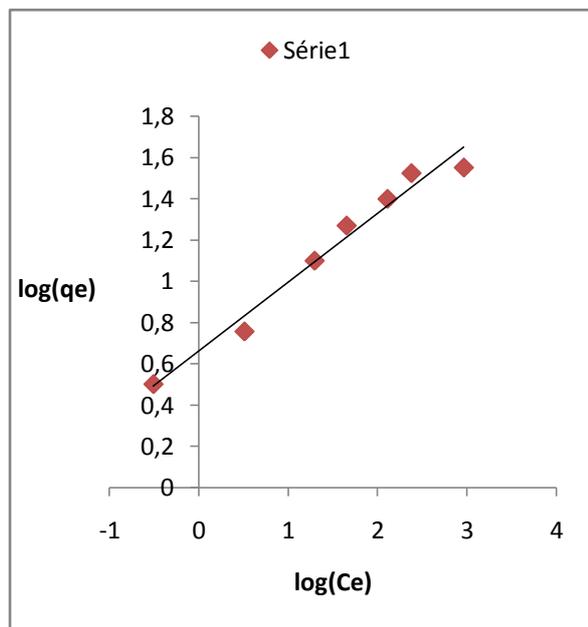
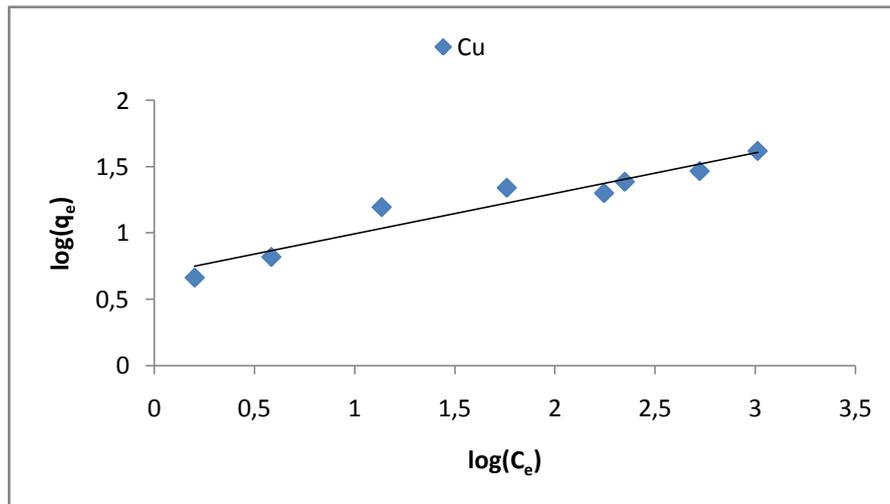


Figure VI-21 Application du modèle de Freundlich pour les billes d'Alginate-biomasse

Les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont représentés dans le tableau VI-2.

Le facteur(b) détermine l'affinité de la surface pour la solution et correspond à la force d'adsorption. Une grande valeur de b pour le cuivre indique que l'énergie de liaison par biosorption des ions métalliques aux billes est relativement plus forte.

On remarque que le cuivre s'adsorbe mieux que le zinc et le nickel. Ceci nous donne déjà un aperçu sur les dimensions de pores comparativement à la taille des molécules (les molécules les plus petites s'adsorbent plus facilement).

La valeur de la constante  $K_f$  qui représente le pouvoir de l'adsorbant est supérieur dans le cas de cuivre, donc nous pouvons dire que les billes ont plus la tendance pour l'adsorption des ions de petit volume, cas du cuivre comparativement au zinc et au nickel.

Les valeurs du facteur d'hétérogénéité  $1/n$  trouvées sont toutes inférieures à l'unité, ceci implique que les trois métaux sont favorablement adsorbés par les billes d'alginate-biomasse.

### VI-3-2-2 Système constitué d'un mélange d'ions métal – Adsorbant (billes d'Alginate-biomasse)

Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir et de la forme linéaire du modèle de Freundlich pour les différents systèmes sont données les figures VI-22, et VI-23.

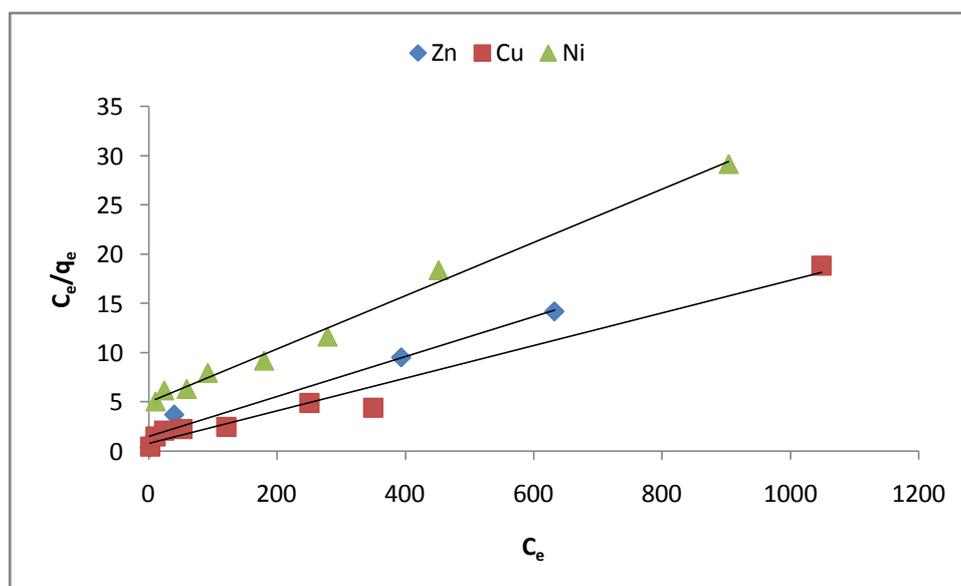


Figure VI-22 Application du modèle de Langmuir pour les billes d'Alginate-biomasse

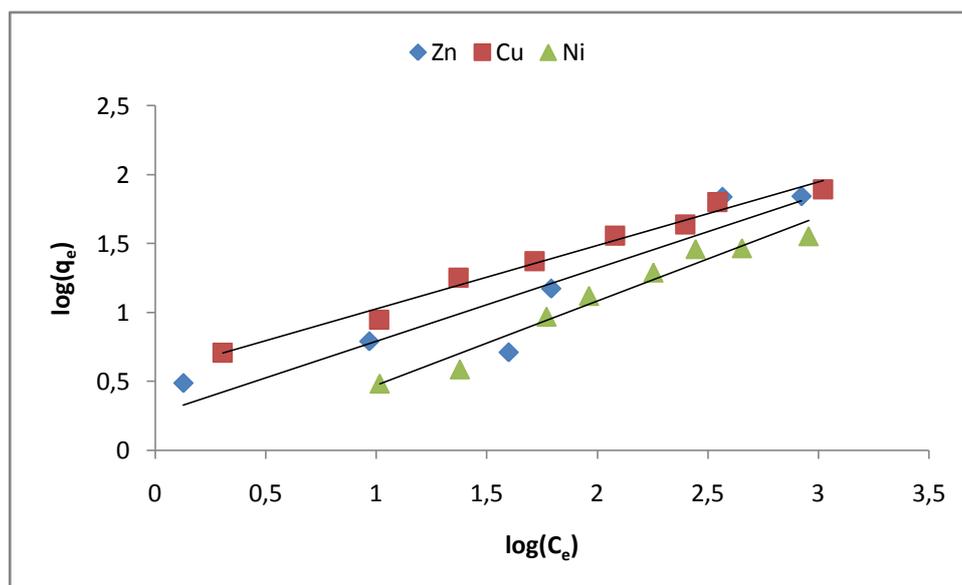


Figure VI-23 Application du modèle de Freundlich pour les billes d’Alginate-biomasse

Les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont représentés dans le tableau VI-2.

Tableau VI-2 Coefficients de l’isotherme de sorption des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les différents systèmes

Type de système		Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
		$q_m$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$b$ ( $l \cdot mg^{-1}$ )	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
Ion métal – Billes alginate-Biomasse	Cu	79,36	0,013	0,984	1,985	0,306	0,923
	Zn	54,34	0,009	0,940	1,940	0,334	0,974
	Ni	35,34	0,007	0,996	1,652	0,821	0,971
Mélange d’Ions – Billes alginate-Biomasse	Cu	60,24	0,022	0,972	1,761	0,460	0,983
	Zn	49,26	0,014	0,975	1,295	0,531	0,864
	Ni	37,00	0,005	0,993	0,871	0,611	0,962

Nous remarquons que les valeurs de  $q_m$  obtenues dans un système constitué d'un mélange de trois ions métalliques -billes sont inférieures à celles obtenues dans le cas d'un système ion seul-billes.

Nous pouvons remarquer que l'isotherme de type Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène de biosorption du métal par la biomasse. En effet, le coefficient de corrélation est légèrement supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich bien que les deux modélisations donnent des résultats tout à fait acceptables. Nous pouvons dire que la fixation du métal s'effectue en monocouche sur des sites spécifiques.

#### **VI-4 Etude de la capacité de la biosorption en colonne**

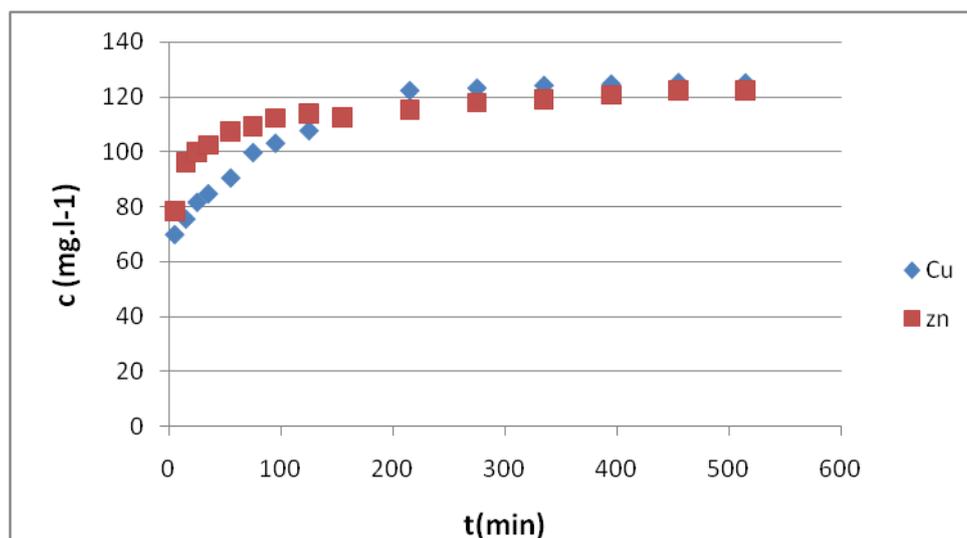
Le système continu (réacteur en colonne) est un mode de fonctionnement plus efficace par rapport à un traitement en batch. Par conséquent il y a nécessité de réaliser des études en colonne. Le coût de production de la biomasse est un facteur qui détermine la convenance d'une biomasse pour des applications industrielles de biosorption. Il serait évidemment efficace d'employer la même biomasse pour des cycles multiples de sorption-désorption.

La réutilisation de l'adsorbant présente une grande importance dans le traitement des eaux usées, d'où l'importance de l'étude de la régénération du biosorbant selon les critères qualité-quantité.

La circulation du liquide à l'intérieur du réacteur est assurée de bas en haut pour éviter l'emprisonnement des bulles d'air à l'intérieur de la colonne.

Nous avons étudié l'influence des débits de circulation, du pH sur les courbes de percée. Faute de moyen d'analyse, les résultats que nous présentons dans ce manuscrit concernent seulement les résultats obtenus avec le débit 40ml/min et un pH 5 pour une solution contenant un mélange de trois ions métalliques à savoir le Cu, Ni et le Zn.

La figure VI-24 montre les courbes de percée obtenues pour le premier cycle avec des billes d'alginate-biomasse pour un débit de 40ml/min et à pH initial de 5.



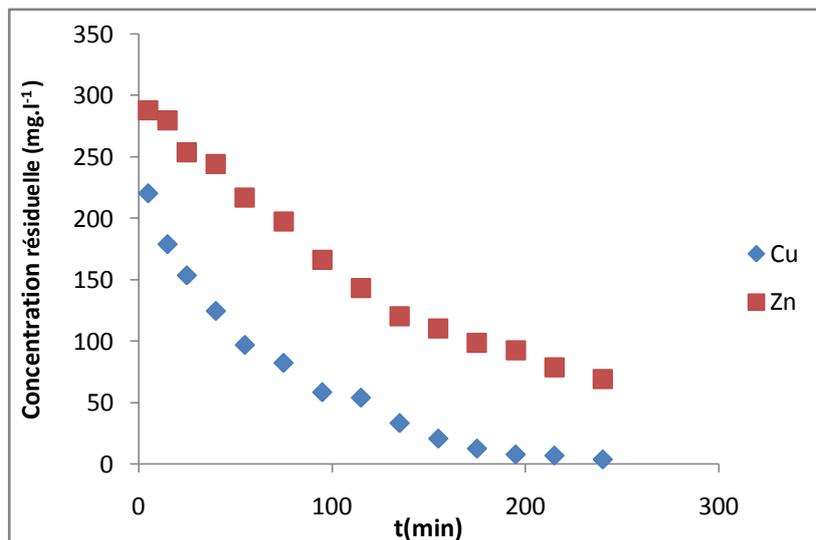
**Figure VI-24 Evolution de la concentration des ions de Cuivre et de zinc en fonction de temps pour le premier cycle d'adsorption**

(Sorbant : Alginate-biomasse de masse 10g, débit =  $40\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $H=15\text{cm}$ ,  $[Zn]_o = 2\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $[Cu]_o = 2\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\text{pHi}=5$ )

Nous constatons que les courbes de la figure VI-24 donnant l'évolution de la concentration résiduelle des ions métalliques obtenues à débit de  $40\text{ml}/\text{min}$  ne présentent pas les caractéristiques d'une courbe de percée. La vitesse de passage à travers la colonne pour le débit de  $40\text{ml}/\text{min}$  ne permette pas un bon échange adsorbat-adsorbant. Il est donc intéressant de voir le comportement du lit pour des débits plus faibles.

Le lit de la biomasse saturé a été régénéré sur colonne à contre courant avec  $\text{CaCl}_2$  comme éluant à une concentration de  $0.1\text{M}$  pour un débit de  $4\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le pH de la solution de l'éluant est fixé à  $\text{pH}2,5$  pour l'ensemble de nos expériences.

L'évolution de la concentration du métal désorbée (courbe d'élution), pour une régénération à contre-courant, au cours du temps pour le premier cycle est représentée dans la figure VI-25. Nous constatons que le cuivre se désorbe plus facilement que le zinc.



**Figure VI-25** Courbe d'élution des ions métalliques pour le premier cycle de régénération

L'évolution de la capacité d'adsorption du lit en fonction du nombre de cycle est montrée dans la figure VI-26. Nous notons une diminution de la capacité d'adsorption des ions métalliques dans le troisième cycle. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption au point de saturation pour le premier, le deuxième et le troisième cycle passe respectivement de 29,09 à 25,83 et à 15,83  $\text{mg.g}^{-1}$  pour le cuivre et de 19,68 à 14,80 et à 13,42  $\text{mg.g}^{-1}$  pour le zinc. Ce qui correspond à un abattement de plus de 45 % et de 19 % de la capacité des billes d'alginate-biomasse respectivement pour le cuivre et le zinc.

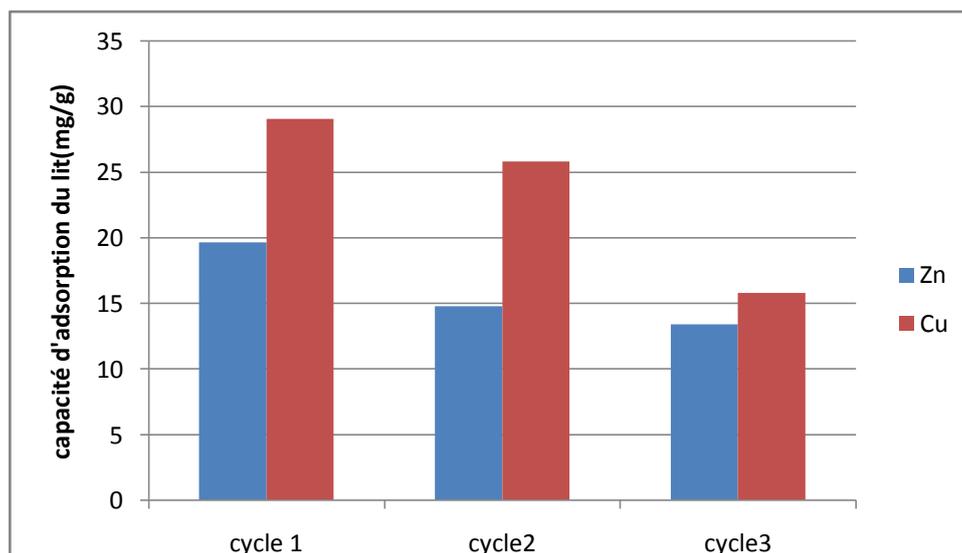


Figure VI-26 Evolution de la capacité d'adsorption du lit en fonction du nombre de cycle

### VI-5 Conclusion

Le système biomasse (*Pleurotus mutilus*) immobilisé par Ca-Alginate est un adsorbant tout à fait efficace pour l'adsorption des ions Cu (II), Zn (II) et Ni (II). Le pH du milieu influe considérablement sur la capacité d'adsorption. La valeur de la capacité d'adsorption des métaux lourds augmente dans l'ordre suivant : Cu (II) > Zn (II) > Ni (II), indiquant que l'adsorption sur les billes d'alginate et les billes d'alginate-biomasse est sélective.

En général, l'isotherme d'adsorption du Cu (II), Zn (II) et Ni (II) sur l'adsorbant suit le modèle de Langmuir avec une cinétique de pseudo second ordre.

# Conclusion générale :

L'objectif de notre travail était d'évaluer les performances d'élimination des ions métalliques par une biomasse morte de *Pleurotus mutilus*, sous-produit de la fabrication d'antibiotique rejeté par l'industrie pharmaceutique de Médéa, afin d'essayer d'améliorer les capacités d'absorption, on a étudié les paramètres d'absorption.

Les expériences ont montré que le pH optimale d'adsorption est égale à cinq, et pour la saturation on a trouvé que le temps de contact de ce dernier est environ de 3 heures. On a travaillé avec ces conditions optimales

La courbe des isothermes montre que la capacité d'adsorption a une relation directe avec  $C_0$ , et les modèles de Freundlich et Langmuir ont bien confirmé notre résultat expérimental.

La comparaison entre la capacité de trois métaux montrent qu'il y a un ordre de priorité suivant la capacité ( $Q_{Cu} > Q_{Zn} > Q_{Ni}$ ), tout ça a une relation avec la constante de solubilité.

On a remarqué que la capacité d'adsorption des ions de chaque métal *Cu, Ni* et de *Zn*, traité tout seul, est supérieure à la capacité trouver pour le mélange.

L'étude de cycle de vie de notre biosorbant a montré qu'il peut être réutilisé après la régénération avec l'éluant  $CaCl_2$ , à  $C = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $pH = 3$ , et ça peut arriver jusqu'à six cycles.

## Bibliographié :

[1] «Etude de PROTECTION CONTRE LA POLLUTION DES PORTS ET DES LITTORAL ALGERIENS» rapport final juin 1994, institut pour la quantité des eaux, Danemark en association avec le laboratoire des études maritimes , algerie-dorschconsult ,Allemagne et institut d'hydraulique danimark banque Européenne d'investissement- Ministère des transports-direction des ports-Algérie ;

[2] F.PAGNANANELLI, M.PETRANGELI PAPINI , L.TORO ,MTRIFONI, and F.VEGLIO «Biosorption of metal ions on Arthrobacter sp :Biomasses characterization and biosorption modelling» Environ.sci.technol.24,2773-2778,2000.

[3] : F.Amrouche Biodégradation du phénol par immobilisation de bactéries

Thèse de Magister ENP – juin 2008

[4] INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques 1 ou 2 paragraphe

[5] V. ROCHER Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.

thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie - Sép 2008

[7] ATLAS de l'environnement de l'Algerie édition –symbiose, 2002.

[8] M.Sittig (Toxic metals –pollution control and workers protection ) .Noyes Data exorporation ,1976,p350

[9] M.C.Care, A.Vulliermet, B.Vulliermet «Tannerie et pollution » centre Technique de cuivre CTC Edition 19 .

[10] HAGUENOER J.M.,1982- Toxicologie et hygiène industrielle, 1ére partie Ed. Tec Doc.

[11] F.MEINCK .H .STOOFF .HKOHLSCHUTTER les eaux r2siduaires industrielles 2°edition masson p749-750.

- [12] KECK G ; VERNUS E . ; 1999-Déchets et risques pour la santé. Techniques de l'ingénieur. G2, G2450.
- [13] H.C.Branch (Corrosion resistance material for U equipment),Material resistance and performance .1973. Vol 12 , N<sup>o</sup>3, p 9-13.
- [14] BOEGLIN J.C.;1999- Pollution industrielle de l'eau : caractérisation , classification , mesure. Techniques de l'ingénieur. G, G1210.
- [15] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE, 14 juillet 1993-46.
- [16] WEINER R., 1975- Epuraton des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux .Ed. Eyrolles, Paris.
- [17] BOEGLIN J.C., 1997- inventaire dse traitements d'eaux résiduaires .Techniques de l'ingenieur.J4 J3940.
- [18] PETERS R.W.,KU Y .,1984. Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation.dans "57th industrial symposium, water pollution control federation annual coferece ".pp.553-568.
- [19] MUKAI S.,WAKAMATSU T., NAKAHIRO Y.,1979. Study on the removal of heavy metal ions waste water by the precipitation-flotation method. Recent development sep. Sci., 5, 67-80.
- [20] HAYES P.C., 1985. Process selection in extractive metallurgy, Hayes publishing Co., brisbane, Australie.
- [21] BROKS C.S., 1991. Metal recovery from industrial wastes, lewis Publishers inc chelsea, Michigan.
- [22] DEGUMENT, 1978- Mémoire de l'eau- tome 1.Ed. Tec et Doc. Lavoisier, paris.
- [23] CHITOUR C.E., 1981-chimie des surfaces: introduction à la catalyse .Ed.OPU.
- [24] ECKENFELDER W.W., 1982-Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Ed.Tec et Doc.
- [25] RENK R.R., 1989. TREATMENT OF Hazardous wastewaters by electrocoagulation . dans "3<sup>rd</sup> Annual conference proceeding", Colorado Hazardous Waste Management society.
- [26] MOUCHET P.,2000-Traitement des eaux avant utilisation . Substances dissoutes Techniques de l'ingénieur. G1 G1171.
- [27] BROOKS C.S.,1986 ; Metalrecovery from industrial wastes.J.Metals, 38,pp.50-57.

- [28] Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants , A Review, Process Biochemistry, (2005),vol.40,p. 997-1026
- [29] Les traitements biologiques des sols et des eaux souterraines , Laboratoire de Génétique et Ecologie végétale
- [30] : 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
- [31] : W. J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eaux potable, traduit de l'anglais par Chevolet . H, Edition Cebedoc SPRL Liège, 1996
- [32] : K. M. Thomas, Hydrogen adsorption and storage on porous materials, Catalysis Today,
- [33]: Fritz, W ., Merk, Schlünder, E.U  
 « Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors». Chemical Engineering Science, 36, 731-741, 1981.
- [34] : A.Chergui Electro-oxydation et biosorption dans le traitement des effluents cyanurés  
 Thèse de doctorat d'état ENSP –Déc 2008
- [35] : E.Koller « Génie Chimique ». DUNOD, Paris, (2001).
- [36] : C.Chitour, « Physico-chimie des surface », volume2, OPU, Alger (1992).
- [37] : Z.Berkani et A.khalifi, « Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H3PO.industriel de Annaba par les bentonites Algériennes », PFE, USTHB, Alger, (1991).
- [38] : F.E EDELINE  
 « L'épuration physico- chimiques des eaux » Ed. Lavoisier, Paris (1992).
- [39] : D.MRuthven, « principales of adsorption and adsorption processes », Ed.Willey, NewYork, (1984).
- [40] : Lagergreen, « polymer », university of Texas, USA, (1973).
- [41] : W.J.Weber, J.C.Morris, « Advance in water pollution research England, » ,Intrnational.Conference of water pollution, England,(1975).

- [42] : Mc KAY, G «The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model». Chemical Engineering. Science, 39, 129-138, 1984.
- [43] : D.Gaujous, La pollution des milieux aquatiques, Lavoisier, France, (1995).
- [44] : 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.
- [45] : R.Vieira,B.volesky, « Biosorption :a solution to pollution ? » Intrenational Microbio 13. (2000).
- [46] : B.Volesky, « Detoxification of metal bearing effluants : biosorptionfort the next century »Hydrometallurgy59,(2001).
- [47] : N.Kuyucak,B.Volesky, « Biosorbents for recovery of metals from industriel solutions» Biotechnol Left,(1988).
- [48] : C.Ercole,Feglio,L.Toro,G.Ficara,A.Lepidi, « Immobilization of microbial cells for metal adsorption and desorption », Mineral Bioprocessing II. Snowboard, Utah, (1994).
- [49] : D.Hank Etude de la biosorption du phinole dans un lit de charbon actifensemencé Pseudomonas aeruginosa en système continu thèse de Magistre ENP 2005  
Technology, (2001).
- [50] : N.Ahalya,T.V.Ramachandra,R.D.Kanamadi, « Biosorption of Heavy Metals » karnataka University,Dharwad,INDIA.(2006).
- [51] : 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).
- [52] : A. Zumrye, Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review, Process Biochemistry, (2005), vol.40, p. 997–1026

- [53] : D. Jouanneau (2007). Les Phycocolloïdes.  
[www.sbroscoff.fr/Phyto/index.php?option=com\\_docman&task=doc\\_download&gid=360](http://www.sbroscoff.fr/Phyto/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=360).
- [54] : A. Smidsrod, G. Skjak-Braek (1990). Alginate as immobilization matrix for cells. Trends in Biotechnology, 8, 71- 78.
- [55] : N. O. Dhoot (2002). Microencapsulation for Therapeutic Applications. Thèse de doctorat, Faculte de Drexel University, USA.
- [56] : A. K. Anal, H. Singh (2007). Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery. Trends in Food Science & Technology 18, 240-251.
- [57] :A. Sharma, M. N. Gupta (2002). Three phase partitioning of carbohydrate polymers: separation and purification of alginates. Carbohydrate Polymers 48, 391-395.
- [58] : L. Payet, A. Ponton, F. Agnely, P. Colinart, J. L. Grossiord (2002). Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : Effet de la température. Rhéologie 2, 46-51.
- [59] : B. Doumèche (2002). Fundamental phenomenological description and experimental optimization of gel-stabilized biocatalysts in a two-phase system. These de doctorat. RWTH-Aachen, Allemagne.
- [60] : K. I. Drajet, O. Smidsrod, G. Skjak-Break (2005). Alginates from Algae. Ed Wiley-VCH Et Verlag GmbH et Co KgaA, Weinheim. ISBN : 3 527313451.
- [61] : D. J. McHugh (1987). Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds. FAO Fisheries Technical Paper 288. Pub FAO. ISBN 92-5-102612-2
- [62] : S. Celper (2003). Bioartificial Pancreas: The MR Microscopy of Poly-L-Lysine Coated Alginate Beads. Thèse de Master, Université de Floride, USA.
- [63] : B. Larsen, D. M. S. A. Salem, M. A. E. Sallam, M. M. Mishrikey, A. I. Beltagy (2003). Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast. Carbohydrate Research 338, 2325-2336.
- [64] : N. Saude, H. Cheze-Lange, D. Beunard, P. Dhulster, D. Guillochon, A. M. Caze, M. Morcellet, G. A. Junter (2002). Alginate production by *Azotobacter vinelandii* in a membrane bioreactor. Process Biochemistry 38, 273-278.
- [65] : E. Galindo, C. Peña, C. Núñez, D. Segura, G. Espín (2007). Molecular and bioengineering strategies to improve alginate and polyhydroxyalkanoate production by *Azotobacter vinelandii*. Microbial Cell Factories doi:10.1186/1475-2859-6-7.
- [66] : N. Mohan, P D. Nair, S C (2005). Novel Porous, Polysaccharide Scaffolds for Tissue Engineering Applications. Trends Biomaterial. Artificial. Organs, 18 (2), <http://www.sbaoi.org> .
- [67] : A. Walewijka, J. J. Cooper-White, D. E. Dunstana (2007), Adhesion measurements between alginate gel surfaces via texture analysis. Crown, Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.foodhyd.2007.05.005.

[68] : A. Y. Dursun, O. Tepe (2005). Internal mass transfer effect on biodegradation of phenol by Ca-alginate immobilized *Ralstonia eutropha*. *Journal of Hazardous Materials B* 126, 105-111.

[69] : W. Krasaekoopt, B. Bhandari, H. Deeth (2003). Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. *International Dairy Journal* 13, 3–13.

[70] : A. Benahmed Djilali (2005). Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisée dans l'Alginate de Calcium. Mémoire de magister, ENP El Harrach, Alger.

[71] : Naamane Abdelkader Adsorption-Biodégradation du phénol par *pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur du charbon actif en grains Thèse du doctorat ENP 2006

[72] :A.tassist Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux

Chargées en métaux lourds ENP –sép 2003

[73] R.yous Biosorption des ions Cd(II) et Ni(II) sur une biomasse morte la *streptomyces rimsus* thèse de Magister ENP