

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement

Projet de Fin d'Étude

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

Thème :

**Étude de l'adsorption des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} sur
la biomasse *Pleurotus mutilus* immobilisée sur une
matrice de Ca-Alginate**

Proposé par :
Mr. A.CHERGUI

Réalisé par :
M^{lle}. HADDAD Fatima
Mr. AKKACHE Amine

Soutenu devant le jury suivant :

Mr. R.KERBACHI
Mr. A.CHERGUI
Mme. K.M. MOUSSAOUI

Professeur, ENP
Maitre de conférences, ENP
Professeur, ENP

Président de jury
Promoteur
Examinatrice

Promotion 2010

Remerciements

Nos remerciements vont tout d'abord à Mr. Abd-el-malek CHERGUI, notre promoteur qui n'a pas cessé de nous témoigner son soutien et de nous prodiguer ses conseils tout au long de notre travail.

Ils vont également, à Mr le professeur Rabah KERBACHI, qui nous fait l'honneur de présider notre soutenance.

Tout comme ils vont à Mme le professeur MOUSSAOUI, qui a bien voulu examiner notre travail, ainsi qu'au chef de département Mme Saliha ZEBOU DJ qui a su déployer les efforts nécessaires pour nous offrir les meilleures conditions de travail, sans oublier l'ensemble des enseignants de l'École Nationale Polytechnique.

Que Mr. Nasserdine DJEGHRI, et Mr. Abd-el-hamid MELLAH, trouvent ici le témoignage de notre reconnaissance pour l'aide précieuse qui nous ont apportés en nous permettant d'effectuer au près des différents laboratoires du CRNA les analyses exigées par notre travail.

Nous remercions vivement nos parents ainsi que tous les membres de nos familles respectives pour leur soutien indéfectible tant sur le plan matériel que moral.

Notre gratitude va enfin à tous ceux qui, de près ou de loin, ont pu contribuer à l'aboutissement de cette modeste étude.

En hommage à mon cousin Nabil

Amine

À la mémoire de mon père

Fatima

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تقيم الكتلة الحيوية الميتة بلوروتيس متيليس مثبتة داخل شبكة كالسيوم - الجينات في معالجة مياه الصرف الصحي ، ولا سيما في الصناعات والنفايات السائلة مجالات تجهيز المعادن.

أظهر امتزاز أيونات النحاس (الثاني) الزنك (الثاني) والنيكل (الثاني) على بلوروتيس متيليس مثبتة داخل شبكة كالسيوم - الجينات ، وأظهرت أن قدرة الامتزاز تتأثر من الرقم الهيدروجيني للوسط حيث . وأظهرت التجارب أن يتم الحصول على السعة القصوى للأيونات المعادن لدرجة الحموضة الأولية نحو 5.

والامتزاز من النحاس (الثاني) ، الزنك (الثاني) والنيكل (الثاني) على بلوروتيس متيليس مثبتة داخل شبكة كالسيوم - الجينات متزايد مع التركيز الأولي من أيونات المعادن. قدرات الامتزاز القصوى هي 85.40 مغ.غ⁻¹ لنحاس (الثاني) ، 28.42 مغ.غ⁻¹ لنيكل (الثاني) و69.98 مغ.غ⁻¹ مقابل الزنك (الثاني).

وقد شكلت هذه النتائج وفقا لانجميور فروندليتس و طبقنا النموذج الشبيه بالرتبة الأولى و النموذج الشبيه بالرتبة الثانية.

وتم تمييز المواد الماصة الثلاثة باستخدام الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، فورييه تحويل (FTIR) والمجهر الإلكتروني (MEB).

الآليات الرئيسية المتدخلة هي التبادل الأيوني مع الكالسيوم في هلام الهيكل أو complexation مع المجموعات الكربوكسيلية. بعد الامتزاز ، عوض الكالسيوم بالكاتيونات المعدنية مغيرا تنظيم الهيكل، ذلك ما تم الكشف عنه النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق المجهر الإلكتروني.

كلمات مفتاحية: الامتزاز الحيوي ، بلوروتيس متيليس، تعطيل للحركة ، الجينات ، والمعادن الثقيلة ،

Résumé

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, ils ont montré aussi que ces capacité augmentent quant la concentration initiale ne métaux est élevée.

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 sont de 85.40mg.g⁻¹ pour le Cu (II), 28.42 mg.g⁻¹ pour Ni (II) et 69.98 mg.g⁻¹ pour le Zn (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

Les trois sorbants ont été caractérisé en utilisant la spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF) et la microscopie à balayage électronique (MEB)

Les principaux mécanismes impliqués étaient l'échange ionique avec le calcium de la structure du gel et la chélation ou la complexation avec les groupes carboxyliques. Après la biosorption le calcium qui se trouvait dans le gel a été substitué par les cations métalliques réorganisant la structure de la matrice de gel ce qu'ont mis en évidence les résultats obtenus par la microscopie à balayage électronique.

Mots clés : biosorption, *Pleurotus mutilus*, alginate, métaux lourds.

Abstract

The potential use of the encapsulated in matrix Ca-Alginate of dead biomass *Pleurotus mutilus* to remove Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions was evaluated using Ca-alginate beads as a control system in the batch and column biosorption-desorption.

Adsorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions on the encapsulated biomass showed highest values at around pH 5.0. Adsorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions on the encapsulated biomass increased as the initial concentration of metal ions increased in the medium. The maximum adsorption capacities of the encapsulated biomass biosorbants.

Biosorption data were fitted to the pseudo-second order kinetic model and the Langmuir isotherm model, obtaining the corresponding parameters. The beads before and after adsorption were characterized using FTIR and SEM to determine possible binding mechanisms. The main mechanisms involved were ion exchange with calcium of gel structure and chelation or complexation with carboxyl groups. After biosorption, calcium in the gels was substituted by metal cations reorganizing the structure of the gel matrix in a way that was visible using scanning electron microscopy.

Keywords: biosorption, *Pleurotus mutilus*, alginate, heavy metals.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: LES METAUX LOURDS.....	3
I.1. INTRODUCTION	3
I.2. DEFINITION DES METAUX LOURDS	3
I.3. LES SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS	3
I.3.1. SOURCE D'ORIGINE NATURELLE	4
I.3.2. SOURCES D'ORIGINE ARTIFICIELLE	4
I.4. EFFETS SUR LA SANTE ET IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT	4
I.4.1. Effet sur la santé	4
I.4.1.1 Notions générales de toxicologie	4
I.4.1.2. Toxicité du cuivre	4
I.4.1.3. Toxicité du Zinc	5
I.4.1.4. Toxicité du Nickel	6
I.4.2. Impacts sur l'environnement	6
I.5. LES DIFFERENTS TYPES DE TRAITEMENTS	7
I.5.1. Précipitation	7
I.5.2. Coagulation- Flocculation	8
I.5.3. Électrodéposition et Electrocoagulation	8
I.5.3.1. Électrodéposition	8
I.5.3.2. Electrocoagulation	9
I.5.4. Cémentation	9
I.5.5. Séparation par membrane	9
I.5.6. Extraction par solvant	10
I.5.7. Échange d'ions	11
I.5.8. Phytoremédiation	11
I.5.9. Adsorption et biosorption	11
I.5.9.1. Adsorption	11
I.5.9.2. Biosorption	12
I.6. SYNTHESE COMPARATIVE DES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENTS	14
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I	16
CHAPITRE II: GENERALITE SUR L'ADSORPTION.....	19
II.1. INTRODUCTION.....	19
II.2. DEFINITION	19
II.3. ADSORBANTS	20
II.4. ETAPE DU PROCESSUS D'ADSORPTION.....	21
II.5. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	22
II.5.1. Nature et type de l'adsorbant	22

II.5.2. Facteurs liés à l'adsorbât.....	22
II.5.3. Concentration des substances à adsorber	22
II.5.4. Les facteurs physiques.....	23
II.6. LA DESORPTION.....	23
II.7. EQUILIBRE D'ADSORPTION.....	24
II.8. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	24
II.9. EQUATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	25
II.9.1. Adsorption en monocouche.....	25
II.9.1.1. Isotherme de Langmuir.....	25
II.9.1.2. Isotherme de Freundlich.....	26
II.10. CINETIQUE D'ADSORPTION	27
II.10.1. Modèle pseudo 1er ordre.....	27
II.10.2. Modèle pseudo 2ème ordre	27
II.10.3. Modèle de transfert de matière intraparticulaire	28
II.11. DOMAINE D'APPLICATION DE L'ADSORPTION	28
II.12. DYNAMIQUE D'ADSORPTION EN LIT FIXE	29
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II.....	32
CHAPITRE III: GENERALITES SUR LA BIOSORPTION.....	34
III.1. BIOSORPTION DES METAUX LOURDS	34
III.2. ORIGINES DES BIOSORBANTS	34
III.2.1. Algues	35
III.2.2. Cellule bactérienne.....	35
III.2.3. Les champignons filamenteux	36
III.3. AVANTAGE DE LA BIOSORPTION	36
III.4. DOMAINES D'APPLICATION DE LA BIOSORPTION.....	37
III.5. MECANISMES DE LA BIOSORPTION	37
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III.....	38
CHAPITRE IV: DESCRIPTION DU PLEUROTUS MUTILUS ET DE L'ALGINATE.....	40
IV.1. INTRODUCTION	40
IV.2. LE PLEUROTUS MUTILUS.....	40
IV.2.1 Description	40
IV.2.2. Morphologie	40
IV.2.3. Taxonomie	41
IV.2.4. Composition de la paroi cellulaire.....	41
IV.3. L'ALGINATE	42
IV.3.1. Structure de l'alginate.....	43
IV.3.2. Propriétés de l'alginate	45
IV.3.2.1. Solubilité.....	45
IV.3.2.2. Rapport M/G.....	45

IV.3.2.3. Gélification de l'alginate.....	46
IV.3.3. Préparation des billes d'alginate.....	46
IV.3.3.1. La synthèse par extrusion.....	47
IV.3.3.2. La gélification d'un aérosol.....	47
IV.3.3.3 La synthèse en microémulsion.....	47
IV.3.4. Avantage de l'encapsulation avec l'alginate	47
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV	48
CHAPITRE V: MATERIELS ET METHODES.....	50
V.1. INTRODUCTION	50
V.2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	50
V.2.1. Biosorbants.....	50
V.2.1.1. Pleurotus mutilus.....	50
V.2.1.2. Billes d'alginate (CA) et les billes d'alginate + biomasse (CAB).....	51
V.2.2. Préparation des solutions.....	54
V.2.3. Produits	54
V.2.4. Essai de biosorption	54
V.2.4.1. Etude en batch.....	54
V.2.4.2. Etude en colonne	58
V.3. MATERIEL UTILISE	59
V.4. Méthodes d'analyses utilisées.....	60
V.4.1. Spectrométrie d'absorption atomique.....	60
V.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	62
V.4.3. Microscope électronique à balayage.....	63
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V.....	64
CHAPITRE VI: RESULTATS ET DISCUSSION.....	65
VI.1. INTRODUCTION	65
VI.2. ADSORPTION EN SYSTEME BATCH.....	65
VI.2.1. Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption.....	65
VI.2.1.1. Influence du pH sur la capacité d'adsorption.....	65
VI.2.1.2. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption.....	71
VI.2.1.3. Effet de la concentration initiale du métal sur la capacité d'adsorption	80
VI.2.1.4. Etude de cycle de vie	83
VI.2.2 Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.....	85
VI.2.2.1. Cinétique d'adsorption	85
VI.2.2.2. Isotherme d'adsorption	91
VI.3. ETUDE EN SYSTEME CONTINU	96
VI.4. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES.....	98
VI.4.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	98
VI.4.2 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	102
VI.5 CONCLUSION	110
CONCLUSION GENERALE	111
ANNEXES	114

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.
b	Constante de Langmuir.
B	Biomasse <i>pleurotus mutilus</i> .
C₀	Concentration initiale de la solution à traiter.
CA	Billes de Ca-Alginate.
Ca	Calcium.
CAB	Billes de Ca-Alginate + Biomasse.
C_e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L ⁻¹).
C_s	Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg.L ⁻¹).
Cu	Cuivre.
D	Débit d'alimentation.
D_i	Coefficient de diffusion intraparticulaire (m ² .s ⁻¹).
d_p	Diamètre de la particule adsorbante (m).
EDX	Dispersion d'énergie à rayon X.
H	Hauteur du lit d'adsorbât.
inv	Investissement.
IRTF	Spectroscopie IR à transformée de Fourier.
K₁	Constante de vitesse d'adsorption (s ⁻¹), si la cinétique est d'ordre 1.
K₂	Constante de vitesse d'adsorption (g. Mg ⁻¹ .s ⁻¹), si la cinétique est d'ordre 2.
K_D	Constante de dissociation.
K_f	Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.
K_i	Coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg.g ⁻¹ .s ^{-1/2}) de l'espèce considérée.
M	Masse de l'adsorbant.
MEB	Microscope à balayage électronique.
n	Constante de Freundlich, associée à l'affinité de l'adsorption.
Ni	Nickel.
q(t)	La quantité de soluté adsorbé au temps t.
q_e	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g ⁻¹).
q_m	Capacité d'adsorption ultime (mg.g ⁻¹).
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique.
t_P	Temps de percée.
t_S	Temps de saturation.
v	Vitesse de filtration.
Zn	Zinc.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I- 1 : Efficacité de la coagulation/filtration sur différents métaux.....	8
Tableau I- 2 : Application de procédés d'adsorption.....	12
Tableau I- 3 : Groupements fonctionnels enrôlés dans les mécanismes de biosorption	13
Tableau I- 4 : Comparaison des différents procédés de traitements de la pollution métallique	15
Tableau II- 1 : Différence entre la physisorption et chimisorption	20
Tableau II- 2 : Relations décrivant le comportement d'une adsorption en lit fixe	31
Tableau IV- 1 : Les différentes liaisons possibles entre les monomères	45
Tableau V- 1 : Produits chimiques utilisés dans nos expériences	54
Tableau V- 2 : Paramètres opératoires de l'influence du pH	56
Tableau V- 3 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.....	56
Tableau V- 4 : Paramètres opératoires de l'influence de C_0	57
Tableau V- 5 : Paramètres opératoires pour l'essai d'adsorption.	58
Tableau V- 6 : Paramètres opératoires pour l'essai de désorption	58
Tableau V- 7 : Appareils utilisés durant nos expériences.....	60
Tableau V- 8 : Gammes de concentration pour le dosage des éléments Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Ca^{2+}	62
Tableau VI- 1 : Valeurs des capacités maximales à pH 5 et des concentrations molaires de 2mmole/L pour chaque ions métalliques	68
Tableau VI- 2 : Valeurs des capacités maximales à pH=5 des trois ions métalliques pour les trois adsorbants en solution mélange et solution Zn.	82
Tableau VI- 3 : Cinétique pseudo premier et second ordre pour les trois ions métalliques à pH=3.....	89
Tableau VI- 4 : Cinétique pseudo premier et second ordre pour les trois ions métalliques en solution mélange à pH=5.....	90
Tableau VI- 5 : Cinétique pseudo premier et second ordre pour l'ion Zn^{2+} à pH=3.	90
Tableau VI- 6 : Cinétique pseudo premier et second ordre pour l'ion Zn^{2+} à pH=5.	91
Tableau VI- 7 : Valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich pour les deux adsorbants CAB et CA en solution mélange.....	95
Tableau VI- 8 : Valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich pour les trois adsorbants en solution Zn.....	95
Tableau VI- 9 : Bandes d'adsorption infrarouge et leurs groupements fonctionnels.	100
Tableau VI- 10 : Identification quantitative par EDX des billes CAB avant adsorption.	109

Tableau VI- 11 : Identification quantitative par EDX de B avant adsorption.	109
Tableau VI- 12 : Identification quantitative par EDX de B après adsorption.	109

LISTE DES FIGURES

Figure II- 1: Les différentes étapes du processus d'adsorption.....	22
Figure II- 2: Schéma de la classification des isothermes d'adsorption.	25
Figure II- 3: Progression du front de la zone de transfert de matière à travers un lit d'adsorbant.....	30
Figure IV- 1: Aspect morphologique du <i>Pleurotus mutilus</i>	41
Figure IV- 2: Structure de la chitine et de la chitosane.....	42
Figure IV- 3: Acide guluronique (G) et mannuronique (M).....	44
Figure IV- 4: Les différents blocs MG.	44
Figure IV- 5: Mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium.	46
Figure V- 1: Aspect des billes CAB avant séchage.	52
Figure V- 2: Pourcentage des billes CA en fonction de leur diamètre.....	52
Figure V- 3: Pourcentage des billes CAB en fonction de leur diamètre.	53
Figure V- 4: Dispositif expérimental pour l'adsorption sur une colonne à lit fixe.....	59
Figure V- 5: Schéma de base d'un spectromètre d'absorption atomique.....	62
Figure VI- 1 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial des trois ions métalliques en solution mélange pour chaque adsorbant CAB, CA et B.....	67
Figure VI- 2 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial du métal Zn pris seul pour les trois adsorbants.	68
Figure VI- 3 : Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution mélange. ...	70
Figure VI- 4 : Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution Zn.	70
Figure VI- 5 : Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à pH=5.	72
Figure VI- 6 : Evolution de la capacité d'adsorption de l'ion métallique Zn pris seul en fonction du temps à pH=5.	73
Figure VI- 7 : Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à pH=1.	74
Figure VI- 8 : Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à pH=3.	75
Figure VI- 9 : Evolution de la capacité d'adsorption de l'ion métallique Zn pris seul en fonction du temps à pH=3.	76
Figure VI- 10 : Evolution de la concentration finale du Ca^{2+} dans la solution mélange au cours du temps à pH=5.....	77

Figure VI- 11 : Evolution de la concentration finale du Ca^{2+} dans la solution Zn au cours du temps à pH=5	78
Figure VI- 12 : Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution mélange à pH=5	79
Figure VI- 13 : Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution Zn à pH=5.....	79
Figure VI- 14 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange.....	82
Figure VI- 15 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Zn^{2+}	82
Figure VI- 16 : Capacité d'adsorption en fonction du nombre de cycle de vie des billes CAB dans une solution contenant un mélange des trois ions métalliques.	84
Figure VI- 17 : Capacité d'adsorption en % molaire en fonction du nombre de cycle de vie des billes CAB dans une solution contenant un mélange des trois ions métalliques	85
Figure VI- 18 : Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5	86
Figure VI- 19 : Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption de l'ion Zn pris seul à pH=5.....	87
Figure VI- 20 : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH=5.....	88
Figure VI- 21 : Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption de l'ion Zn pris seul à pH=5.....	88
Figure VI- 22 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des trois ions métalliques dans le mélange à pH 5.....	92
Figure VI- 23 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'ion Zn pour les différents adsorbants à pH=5	93
Figure VI- 24 : Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange	95
Figure VI- 25 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'ion Zn.....	94
Figure VI- 26 : Evolution de la concentration des trois ions métalliques en fonction de temps pour le premier cycle d'adsorption.....	98
Figure VI- 27 : Spectres infrarouges des billes CAB avant et après adsorption.....	99
Figure VI- 28 : Spectres infrarouges des billes CA avant et après adsorption.	99
Figure VI- 29 : Spectres infrarouges de B avant et après adsorption.	100

Figure VI- 30 : Analyse par microscope électronique à balayage des billes CAB avant adsorption.	104
Figure VI- 31 : Analyse par microscope électronique à balayage de CAB après adsorption.	105
Figure VI- 32 : Analyse par microscope électronique à balayage de B avant adsorption. ...	106
Figure VI- 33 : Analyse par microscope électronique à balayage de B Après adsorption. ..	106
Figure VI- 34 : Analyse quantitative par EDX des billes CAB avant adsorption.	107
Figure VI- 35 : Analyse quantitative par EDX des billes CAB après adsorption.....	107
Figure VI- 36 : Analyse quantitative par EDX de B avant adsorption.	108
Figure VI- 37 : Analyse quantitative par EDX de B après adsorption.	108

Introduction générale

Introduction générale

La disponibilité en eau et l'une des clés de la distribution des êtres vivants à la surface de la terre. Les sociétés humaines elles-mêmes en sont totalement tributaires, elle permet à toute vie humaine, animale et végétale d'exister

Au cours des dernières décennies, la pollution de l'environnement n'a cessé d'augmenter, notamment avec la croissance de l'industrialisation et de l'urbanisation. Les effluents rejetés de l'industrie peuvent contenir des substances avec des quantités relativement importantes de sorte que l'environnement se trouve constamment menacé. Les produits organiques persistants et les métaux lourds dissous dans les effluents aqueux, constituent fréquemment un danger permanent, et leur présence dans l'eau, même à des teneurs extrêmement faibles, peut induire un impact négatif pour l'écosystème.

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

Le traitement des eaux fait appel à un ensemble de techniques variées et complexes que les usines d'épuration ont de plus en plus de difficultés à maîtriser à des coûts raisonnables. Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers métaux lourds.

Ainsi les recherches en ce domaine, dont, entre autre la recherche des solutions efficaces et à moindre coût ont un bel avenir devant elles ; surtout celles utilisant la biosorption qui est de plus en plus envisagé et qui offre une bonne combinaison pour ce qui est de l'économie et du respect environnemental.

A remarquer néanmoins, que lorsque le procédé de dépollution de l'eau s'arrête à la biosorption, ceci ne constitue qu'un déplacement de la pollution, les biomasses chargées de métaux constitueront un déchet solide. L'incinération peut résoudre le problème de stockage en transformant la biomasse utilisée en cendres pour éliminer l'existence de cette nouvelle forme de pollution.

Notre travail a pour objectif la valorisation d'un sous produits qui nous parvient de l'industrie pharmaceutique, il s'agit du champignon *Pleurotus mutilus*. Toutefois, l'utilisation directe de cette biomasse sous forme de poudre peut être à l'origine de quelques difficultés

Introduction générale

(colmatage, création de chemins préférentiels), d'où notre choix pour l'encapsulation de la biomasse dans une matrice de Ca-Alginate.

L'encapsulation de biosorbants dans des hydrogels, est une technique d'immobilisation répandue dans différentes applications. Elle consiste à enfermer le biosorbant à l'intérieur d'une capsule de membrane semi-perméable. Cette technique offre tous les avantages de l'immobilisation et plus spécifiquement dans le cas de capsules de gel d'alginate de calcium :

- Biocompatibilité : sa relative inertie chimique et sa possibilité de mise en forme (extrusion) fait de l'alginate ce polymère d'origine naturelle un élément particulièrement utile.
- Simplicité du procédé,
- Moyens de réalisation peu onéreux.

Notre mémoire se compose de deux parties:

1. Une partie théorique, qui comporte quatre chapitres:

- Des généralités sur la pollution et ses différentes sources, les effets des métaux lourds ainsi que les différentes méthodes utilisées pour leurs éliminations sont traités en chapitre I;
- 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.
- La description de la biomasse *Pleurotus mutilus*, propriétés et application de l'alginate sont cités dans le chapitre IV.

2. Une partie expérimentale qui comporte deux chapitres:

- Le matériel ainsi que le protocole expérimental utilisé sont décrit 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

Les métaux lourds

I.1. Introduction

Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduelles industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production. Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifiques, l'essentiel des rejets sont des rejets directs. En effet, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets.

Les métaux lourds sont des micros polluants de nature à entraîner des nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume, compte tenu de l'importance des débits d'eau [1].

I.2. Définition des métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, (l'orfèvrerie...etc.).

On appelle en général métaux lourds les éléments "métalliques naturels, ou dans certains cas métalloïdes" caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g.cm^{-3} . Parmi eux, on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou encore le platine (Pt) [2].

Cependant, l'appellation métaux lourds est une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique, car la toxicologie a pris l'habitude de désigner sous le nom de « métaux lourds » tous les métaux ayant une action toxique. Pour cela, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation «éléments en traces métalliques» -ETM- ou par extension « éléments traces » [1].

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

Les sources des métaux lourds peuvent être d'origine naturelle ou artificielle.

I.3.1. Source d'origine naturelle

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, à l'érosion des roches, et ils migrent ainsi par lixiviation, lessivage ou solubilisation des minerais.

I.3.2. Sources d'origine artificielle

Elles sont de loin les plus importantes, et sont générées principalement par les industries minières et les industries de transformations des métaux.

I.4. Effets sur la sante et impacts sur l'environnement

I.4.1. Effet sur la santé

I.4.1.1 Notions générales de toxicologie

Le principe énoncé par *Paracelse* au XVI^e siècle par la formule «**Sola dosis fecit venenum** », à été largement reprise depuis comme une base de la toxicologie moderne dans les termes suivants : « Tout est toxique, rien n'est toxique ; c'est la dose qui fait le toxique ».

Selon la dose administrée, un même toxique peut entraîner différents effets et on distingue :

- **Toxicité aiguë** (absorption unique d'une dose généralement élevée d'une substance chimique) avec un effet létal ou sublétal;
- **Toxicité chronique** (exposition à des doses faibles mais répétées pendant un temps plus ou moins long) provoquant des troubles à apparition progressive ;
- **Toxicité spéciale** pour les substances induisant à long terme des effets sur la reproduction ou des cancers [3].

I.4.1.2. Toxicité du cuivre

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure [4].

L'absorption de cuivre est possible par toutes les voies mais elle s'effectue de manière prépondérante par voie orale et absorption gastro-intestinale. L'absorption pulmonaire de

cuivre sous forme de poussières ou de fumées est possible mais le taux d'absorption par cette voie chez l'homme n'est pas déterminé [4].

La principale voie d'élimination du cuivre est la bile (80 % du cuivre hépatique) d'où une excrétion majoritairement (72 %) par voie fécale. L'excrétion urinaire de cuivre est très faible (0,5-3 %) soit environ 30-60 g par jour chez l'adulte [4].

Les données toxicologiques sur les effets du cuivre sur la santé sont peu concluantes. Les résultats sur les effets gastro-intestinaux sont à nuancer en fonction de la dose ingurgitée en une seule fois (toxicité aiguë) ou sur une période de 24 h (toxicité chronique). De plus, les conséquences de fortes concentrations de Cu dans l'eau de boisson, sur le tractus digestif semblent prouvées, mais il reste des incertitudes sur les effets à long terme de populations sensibles comme celles portant le gène de la maladie de Wilson ou présentant d'autres désordres métaboliques liés à l'homéostasie du cuivre [4].

I.4.1.3. Toxicité du Zinc

Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme. Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement foetal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures. Les quantités journalières recommandées en zinc sont de 10 mg chez les enfants (1-10 ans), 12 mg chez la femme et 15 mg chez l'homme. La Commission des Communautés Européennes recommande toutefois des niveaux journaliers plus faibles : 9- 10 mg/j et 7-9 mg/j pour respectivement les hommes et les femmes [5].

La pénétration du zinc dans l'organisme se fait principalement par voie orale (via la nourriture). En milieu professionnel, l'exposition par inhalation peut être également importante. La voie cutanée reste marginale, bien que le zinc fasse partie de certaines préparations pharmaceutiques ou cosmétiques [5].

La voie d'élimination du zinc inhalé est peu connue. Une partie au moins est éliminée via les urines. Le zinc ingéré est excrété principalement dans les fèces, et, dans une moindre mesure, dans les urines. Une faible partie du zinc est également éliminée par la salive, les cheveux et la transpiration [5].

Le zinc, sous sa forme métallique, présente une faible toxicité par inhalation et par voie orale. Par contre, certains composés du zinc sont responsables d'effets mortels chez l'homme et l'animal [5].

I.4.1.4. Toxicité du Nickel

Le nickel et ses composés sont absorbés par les voies respiratoires et dans une moindre mesure par le tube digestif. Environ 20 à 35 % du nickel inhalé (sous forme de composés peu solubles) sont absorbés dans le sang à partir des voies respiratoires . Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire [6].

L'élimination du nickel absorbé se réalise majoritairement par les urines. Le nickel ingéré (non absorbé) est excrété dans les fèces [6].

Les dérivés de nickel inhalés sont cancérigènes pour l'homme et le nickel métallique est un cancérigène potentiel. Néanmoins, les informations sur les risques cancérigènes par ingestion manquent [6].

I.4.2. Impacts sur l'environnement

Les chaînes alimentaires sont constituées par les réseaux formés entre des organismes primaires (tirant leur énergie du rayonnement solaire et de leur environnement minéral), des organismes secondaires se nourrissant de ces premiers, des consommateurs de ces organismes secondaires, etc.

Des phénomènes de bioaccumulation ont été mis en évidence pour certains polluants dits bio-cumulatifs : les organismes vivants constituant une chaîne alimentaire présentent des teneurs en polluant croissantes selon leur place dans la chaîne alimentaire [7].

D'un point de vue des sciences de l'environnement, les substances toxiques peuvent être divisées en deux catégories :

- Les éléments et les composés naturels ;
- Les substances résultant d'une activité industrielle.

Les dangers associés à ces divers composés dépendent de leur distribution dans l'environnement. Les éléments toxiques peuvent être considérés par classe :

- Non critique
- Très toxique facilement accessible ;
- Toxique mais très insoluble ou très rare. [2].

I.5. Les différents types de traitements

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement comme suit :

- Précipitation;
- Coagulation-floculation ;
- Electrodeposition et électrocoagulation ;
- Cémentation ;
- Séparation par membranes ;
- Extraction par solvant ;
- Echange d'ions ;
- Phytoremédiation ;
- Adsorption et biosorption.

Dans ce qui va suivre, nous allons faire le point des principes, des avantages et limites de ces différents procédés.

I.5.1. Précipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles [8].

Cette méthode consiste à précipiter les métaux des eaux usées sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux (CaO , Ca(OH)_2), Mg(OH)_2 , NaOH et NH_4OH . L'élimination des métaux par précipitation des hydroxydes dans un mélange peut être difficile dans certains cas puisque la solubilité minimale des différents métaux se trouve à différents pH ; la présence d'agents complexant inhibe l'élimination des métaux ; les cyanures interfèrent avec l'enlèvement des métaux ; le chrome de valence six n'est pas récupérable [9].

De plus, dans le cas d'effluents fortement acides et contenant des sulfates, l'emploi des agents alcalins usuels tels que l'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaire ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ces précipités secondaires peuvent augmenter considérablement la quantité de boues métalliques à gérer augmentant ainsi les coûts de manipulation et de disposition. De même, ces précipités peuvent dans

certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en induisant la formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape de séparation solide/liquide. Dans le cas où une récupération de métaux est souhaitée, il est donc préférable d'utiliser des agents alcalins tels que Na_2CO_3 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et NH_4OH formant des sous-produits solubles [10].

I.5.2. Coagulation- Flocculation

La coagulation est un procédé physico-chimique qui facilite l'agglomération des colloïdes et particules. Elle consiste en une déstabilisation de ces particules colloïdales, suivie d'une flocculation permettant de rassembler les micromicelles formées et enfin d'une étape de séparation des phases solide et liquide par décantation ou filtration [11]. Ce procédé permet, en ce qui concerne la pollution métallique, d'éliminer de l'eau les formes précipitées de certains ions métalliques. Des cations de métaux trivalents (sels de fer ou d'aluminium) sont généralement utilisés comme coagulants. Ils agissent par neutralisation des charges électriques répulsives du colloïde. Le tableau I-1 présente l'efficacité de ce procédé sur différents métaux [12,13].

Tableau I-1: Efficacité de la coagulation/filtration sur différents métaux.

Métaux	Efficacité (%)
Ag, Cr(III), As	~100
Pb, Hg, Cd	50 à 90
Cu, Zn, Ni, Ba	< 50
Cr(VI), Mo	≈0

I.5.3. Électrodéposition et Electrocoagulation

I.5.3.1. Électrodéposition

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique (lixiviation en tas, drainage minier, etc.), de transformation des métaux (déchets de placage et de finition des métaux), d'électronique et électrique pour l'enlèvement et/ou la récupération des métaux en solution [14, 15]. Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes insolubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn.

En règle générale, l'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins 1% massique. Lorsque l'effluent à

épurer contient moins de 1%, certaines modifications sont nécessaires afin de permettre un enlèvement efficace sans nécessiter une consommation excessive d'énergie. [15, 16].

I.5.3.2. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.) [17]. En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques. Lorsque ces ions et les autres particules chargées de l'effluent sont neutralisés avec des ions de charges opposées fournis par un système d'électrocoagulation, ceux-ci deviennent déstabilisés et précipitent sous une forme habituellement désirée. Des résultats forts intéressants ont été obtenus pour le traitement de divers types d'effluents (effluent d'électroplacage, drainage minier acide, effluents de procédés de lixiviation, etc.) [17, 18, 19, 20]. Toutefois, contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux (inférieures à 200 ppm).

I.5.4. 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 (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).

Le cuivre constitue le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd), aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupérés de cette manière. Les métaux utilisés par la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements des séparations se situent normalement entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés [15].

I.5.5. Séparation par membrane

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-perméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose

inverse, le taux d'enlèvement se situe entre 95% et 98% avec une membrane à base d'acétate de cellulose [16].

Les techniques de séparation par membrane se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et /ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Cu, Hg, Mn, Ni et Zn. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules insolubles ou en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane [15].

I.5.6. Extraction par solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparation. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique [14].

Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique [15].

L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques, permet la récupération non sélective, ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans des effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi des coûts élevés en produits chimiques. La combinaison de l'extraction par solvant avec des procédés de précipitations sélectives ou d'échange d'ions laissent entrevoir des perspectives intéressantes [14, 15].

I.5.7. Échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont constitués de résines qui possèdent des sites actifs greffés, capables d'échanger des ions mobiles avec des ions de même charge, contenus dans les solutions avec lesquelles elles sont mises en contact [21].

Ce procédé est utilisé majoritairement en récupération de métaux contenus dans des effluents industriels, tels que le chrome en traitement de surface, ou l'or et l'argent dans les industries électroniques et photographiques [22]. Il contribue également à l'adoucissement de l'eau potable, pour éliminer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et dans une moindre mesure les cations Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} ou Zn^{2+} [23].

Les résines utilisées actuellement sont essentiellement organiques, composées d'un squelette et de sites actifs (cationiques ou anioniques), greffés sur ce squelette.

I.5.8. Phytoremédiation

La phytoremédiation est l'utilisation de plantes pour traiter les sols et les eaux (eaux de surface et/ou eaux souterraines) pollués par des métaux lourds. Elle comprend trois aspects :

- **La phytostabilisation**, qui emploie les plantes pour réduire la mobilité des métaux dans les sols ;
- **La phytoextraction** consistant en une extraction et concentration des métaux dans les racines et parties aériennes des plantes ;
- **La rhizofiltration**, qui utilise plus spécifiquement les racines des plantes pour absorber, précipiter, et concentrer les métaux contenus dans les eaux.

Des études ont identifié des espèces végétales hyper-accumulatrices (par exemple de la famille des phragmites, comme les roseaux) permettant l'élimination de différents métaux: Zn, Cd, Ni, Cu, As [24].

L'élimination du Pb est plus délicate car il est fortement lié à la matière organique et minérale du sol, et peu de plantes sont connues pour être hyper-accumulatrices de ce métal [25].

I.5.9. Adsorption et biosorption

I.5.9.1. Adsorption

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir de solution aqueuses diluées est une option très intéressante particulièrement quand l'adsorbant employé est peu onéreux.

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution [16]. La nature des adsorbants testés est particulièrement variée tant du point de vue des adsorbants organiques qu'inorganiques. Le tableau I-2 illustre quelques exemples d'utilisation de procédés d'adsorption.

Tableau I-2: Application de procédés d'adsorption [16].

Types d'effluents à traiter	Technologie utilisée
Eau contaminée en métaux (synthétique à 100ppm)	Précipitation et adsorption avec pneus déchiquetés et $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Eau de nettoyage de centrales électriques	Adsorption avec EDTA et grenaille de fer
Eau usée industrielle synthétique contenant du plomb	Adsorption par flottation sur particules colloïdales avec sulfate lauryl de sodium (NLS), FeCl_3 et NaNO_3
Eau usée industrielle de l'industrie du cadmium et plomb	Adsorption avec un gel d'oxyde de fer et oxyde d'aluminium
Eau usée industrielle de l'industrie du plomb	Adsorption sur colonne à bulles avec FeCl_3 , NaOH , et NLS
Eau usée synthétique contenant du cadmium, du cuivre et du nickel	Adsorption sur écorces de pins
Eau synthétique contenant du plomb	Adsorption sur cendres volantes de bagasse
Eau usée synthétique simulant l'industrie du métal	Adsorption sur hydroxyde de fer et sable avec $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
Eau usée industrielle de placage de métaux	Précipitation ou adsorption avec Na_2S , FeS , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH et fer
Enlèvement du manganèse	Précipitation et adsorption avec CaCO_3 , gravier et brique broyée

I.5.9.2. Biosorption

Les méthodes biologiques de récupération des métaux, par biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. En fait, l'examen de la littérature scientifique révèle que l'utilisation de biomasses a été testée pour la récupération de plusieurs métaux dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, U, Th et Zn [26, 27, 28].

La biosorption implique l'utilisation de biomasses vivantes ou mortes/ou leurs dérivés, lesquels adsorbent les ions métalliques avec des ligands ou des groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes. Le tableau I-4 nous donne un aperçu sur les différents groupements fonctionnels qui entrent dans les mécanismes de biosorption. La

capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marine et d'eaux douces) a été étudiée [27, 28, 29, 30, 31].

Tableau I-3: Groupements fonctionnels enrôlés dans les mécanismes de biosorption [2].

Type de groupement	Localisation	pKa
Carboxyliques	Acide uronique	3 à 4,4
Sulfonâtes	Acide cystéique	1,3
Phosphates	Polysaccharide	0,94 à 2,1
Hydroxyles	Tyrosine-phénolique	9,5 à 10,5
Amines	Cystidine	4,1
Imines	Peptide	13
Imidazoles	Histidine	6 à 7

L'utilisation de biomasses constituant des déchets industriels est particulièrement attrayante d'un point de vue économique [32]. Ainsi par exemple, la levure *S.cerevisiae* et la moisissure *R.arrhizus* sont des biomasses issues de l'industrie alimentaire. D'autre part, *P.chrysogenum* est produite dans la fabrication d'antibiotiques, alors que la moisissure *Aspergillus niger* peut être obtenue des industries de production d'acides citrique et d'enzymes. La chitine et le chitosan, des polymères naturels présent en grandes quantités dans la paroi cellulaire de moisissures et champignons ainsi que dans les carapaces de crustacées, possèdent également, d'excellentes propriétés de fixation des métaux [33, 34, 35, 36, 37].

L'utilisation de sous-produits de l'industrie agroalimentaire pour l'adsorption de métaux a été également évaluée. Par exemple, des travaux de recherche ont porté sur la capacité de fixation des métaux des écailles d'arachides [38], des noix de coco [39], des résidus de maïs [40], de la pelure d'oignons [41], des feuilles de thé et de la poudre de café [42], ainsi que des résidus de canola [43].

Après la synthèse de quelques travaux relatifs à la biosorption des métaux [27, 28, 30], ainsi qu'un ensemble de considérations techniques et économiques inhérentes aux choix et à l'utilisation des biosorbants [32], il ressort que le développement d'un système performant de récupération des métaux par biosorption dépend principalement de la capacité de fixation, des rendements de récupération et de la sélectivité du biosorbants considéré. De plus, les propriétés régénératives et de réutilisation de la biomasse, ainsi que son coût d'acquisition et d'immobilisation dans une matrice ou un support facilement récupérable, sont des facteurs également très importants. Les agents immobilisants ou matrices les plus utilisés sont

l'alginate, la polyacrylamine, le polysulfone, le gel de silice, la cellulose et la glutatraldéhyde [32].

L'emploi de biosorbants pour les traitements secondaires ou de polissage des effluents industriels, ainsi que l'enlèvement des métaux des rejets fortement dilués apparaissent être les opportunités commerciales les plus lucratives du marché des biosorbants [29].

1.6. Synthèse comparative des différents procédés de traitements

Dans le tableau I-5, nous présentons quelques avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement de la pollution métallique.

Tableau I-4: Comparaison des différents procédés de traitement de la pollution métallique [2].

Procédé	Conditions d'utilisation	Avantages	Inconvénients	Domaines d'applications
Précipitation Coagulation	-pH = 6,5 à 9 - θ = 15 à 45min	-Tolérance variations pH -Coût (inv: 8 à 13 € .m ⁻³) -Concentrations élevées (> 10 mg.L ⁻¹)	-Absence de sélectivité -Boues générées -Seuils de rejets élevés ($C_{\text{résiduelle}} = 1 \text{ à } 3 \text{ mg.L}^{-1}$)	-Large (eaux usées, eau potable)
Échange d'ions C : cationique A : anionique	-C/forte, pH=1 à 13 -C/faible, acide, pH = 3 à 8 -A/basique, pH = 1 à 12 -A/faible, basique, pH = 1 à 5	-Sélectivité possible (résines chélatante)	-Faible résistance aux chocs thermiques -Coût (inv : 75 à 100 € .m ⁻³) -Compétition ionique	-Récupération de métaux (eaux industrielles) -Adoucissement (eau potable)
Adsorption sur charbon actif	- θ = 2 à 20 min - v = 5 à 10 m ³ /m ² .h	-Faibles concentrations (affinage)	-Coût (inv : 250 à 500 € .m ⁻³) -Compétition avec les composés organiques	-Affinage (eau potable et eaux usées)
Biosorption	-pH = 1 à 7	-Coût (1 à 2 € .kg ⁻¹) -Sélectivité possible	-Peu de réalisations industrielles -Fonction du biosorbant	-Potentiellement large ($C_{\text{résiduelle}} < 1 \text{ mg.L}^{-1}$ pour $C_{\text{initiale}} = 10 \text{ à } 1000 \text{ mg.L}^{-1}$)
Électrolyse Électrodialyse	-pH = 1 à 10	-Récupération de métaux	-Coût -Seuils de rejets élevés	-Eaux industrielles du traitement de surface -Dessalement
Osmose inverse Nanofiltration	-pH = 2 à 12 - v (NF) = 20 à 50 L/h.m ² - v (OI) = 10 à 50 L/h.m ²	-Qualité du perméat	-Coût (inv : 11 à 12,5 € .m ⁻³) -Vieillessement des membranes	-Dessalement (eau potable)
Phytoremédiation		-Coût (< 2 € .m ³ sol) -Image publique, procédé « vert »	-Lenteur des mécanismes -Applications spécifiques -Fonction des conditions de croissance des plantes	-Eaux de surface et souterraines (en contact avec les plantes)

θ : temps de séjour, v : vitesse de filtration, inv : investissement, faible. : faiblement

Bibliographie chapitre I

- [1] (Extrait du Rapport d'information n° 261 2000-2001), site internet: www.sénatdefrance.fr.
- [2] **Y.ANRÈS, C.FAUR-BRASQUET, C.GÉRENTE et P. LE CLOIREC**, « Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau » [W 8000] (2005).
- [3] **G.KECK**, « *L'arbre ne doit pas cacher la forêt* ». Déchets Sciences et Techniques, 1996, p. 1 2.
- [4] **INERIS**, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - *cuivre et ses dérivés* », A. PICHARD (2005).
- [5] **INERIS**, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – *zinc et ses dérivés* », A. PICHARD (2005).
- [6] **INERIS**, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – *nickel et ses dérivés* », A. PICHARD (2005).
- [7] **H.C.DUBOURGUIER, D.PETIT, C.LOGEAY et A.DERAM**, « *Le phytomanagement, éléments de synthèse* ». Pôle de Compétences Sites et Sédiments Pollués Région Nord-Pasde-Calais, ISBN 2-951-7290-0-6, 49 p. (2001).
- [8] **I.W.WEI, S.BASU**, «*Role of Solide-Liquid Separation in removal of zinc by chemical precipitation* », “44rd Proc. Ind. Waste Conf (Purdue)”, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, 1990, p. 631-636
- [9] **R.W.PETTERS, Y.KU**, «*Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation* ». 57th Industrial Waste Symposium, Water Pollution Control Federation Annual Conference, 1984, pp. 553-568.
- [10] **K.A. BALTPRUVINS, R.C. BURANS, G.A LAWRENCE, A.D. STUART**, “*Effect of electrolyte composition of zinc hydroxide precipitation by lime*”. *Wat.Res*, 1997, 973-980.
- [11] **P.MOUCHET**, «*Traitement des eaux avant utilisation – Substances dissoutes* ». [G 1 71], *Traité Technologies de l'eau*, vol. W2 (2000).
- [12] **S.D.FAUST et O.M.ALY**, “*Chemistry of Water Treatment*”. Lewis Publishers, 1999 p-581.
- [13] **G.TCHOBANOGLIOUS, F.L.BURTON et H.D.STENSEL**, “*Wastewater engineering – treatment and reuse*”, 4th edition. McGraw Hill, Metcalf & Eddy Inc. 2003, p 1 819.
- [14] **P.C. HAYES**, “*Process selection in extractive metallurgy*”, Hayes Publishing Co, 1985, Brisbane, Australie.

- [15] **C.S. BROOKS**, “*Metal recovery from industrial wastes*”, Lewis Publishers Inc, 1991, Chelsea, Michigan.
- [16] **C.S BROOKS**, “*Metal recovery from industrial wastes*”; *J.Metals*, 1986, p 50-57.
- [17] **R.R. RENK**, “*Treatment of hazardous wastewaters by electrocoagulation*”. “3rd Annual Conference Proceedings”, Colorado Hazardous Waste Management Society 1989.
- [18] **S.A. ROJO**, “*Apparatus for removing impurities from wastewater*”. Brevet américain, 1979, No 4, p149- 953.
- [19] **S.SK. LEE**, “*Electrochemical contaminant removal from aqueous media*”, Brevet Américian, 1989, No 3, p 926-754.
- [20] **C.W. DALRYMPLE**, “*Electrocoagulation of plating wastewaters. Dans “15th Conference on Pollution Prevention and Control*”, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Environmental Protection Agency, Kissimme, Floride.
- [21] **F.DE DARDEL**. «*Échange d’ions, Principes de Base* ». [J 2 783] *Traité Technologies de l’eau*, vol.W3 1998.
- [22] **A.K. SENGUPTA**, “*Ion-exchange technology, advances in pollution control*”. Technomic Publishing, 1995, p 384.
- [23] **S.D.FAUST, O.M.ALY**, «*Chemistry of Water Treatment*. Lewis Publishers,1999, p581.
- [24] **SITS**, «*Traitements de surface, Épuration des eaux* », Agence de l’eau Rhône Méditerranée Corse 2002, p287.
- [25] **H.C.DUBOURGUIER, D.PETIT, C.LOGEAY et A.DERAM**, « *Le phytomanagement, éléments de synthèse* ». Pôle de Compétences Sites et Sédiments Pollués Région Nord-Pasde- Calais, 2001, p 49.
- [26] **G.M. GADD, C.WHITE, L. DE ROMEL**, “*Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. Dans “Biohydrometallurgy”*, **P.R.NORRIS et D.P. KELLY**, (Editeurs). *Compte rendu international Symp. Kew Surrey, Royaume-Uni*, 1988, p 421-436.
- [27] **B. VOLESKY**, “*Biosorption of heavy metals*”, CRC Press, 1990 Boca Raton, Floride.
- [28] **B. VOLESKY, Z.R. HOLAN**, “*Biosorption of heavy metals*”. *Biotechnol. Prog*, 1995, p 235-250.
- [29] **C.L. BRIRERLEY**, “*Bioremediation of metal-contaminated surface and ground waters*” *Geomicrobiol*, 1990, 201-223.
- [30] **G.M. GADD**, “*Fungi and yeast for metal accumulation*”. *Dans “Microbial metal recovery*”, H.L. EHRlich, et C.L. BRIERRLEY (Editeurs), 1990, p 225-275.

- [31] **I. PRASETYO**, “*Removal of toxic metals from aqueous solutions by biosorption*”. Thèse de Doctorat, Université McGill, Montréal, Québec, 1992, p117.
- [32] **B.W. ATKINSON, F. BUX, C.H. KASAN**, “*Consideration for application of biosorption technology to remediate meta-contaminated industrial effluents*”. *Wat. SA*, 1998, p 129-135.
- [33] **R. MARUCA, B.J. SUDER, J.P. WIGHTMAN**, “*Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. III Chromium*”. *J. App. Polymer Sci.* 1982, p 4827-4837.
- [34] **G. MCKAY, H.S. BLAIR, A.FINDON**, “*Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan*”. *Indian J. Chem.*, 1989, p356-360.
- [35] **I.SAUCEDO, E.GUIBAL, J.ROUSSY, C.ROULPH, P.LE CLOIREC**, “*Sorption of uranyl ions by a modified chitosan: kinetic and equilibrium studies*”. *Environ. Technol*, 1992, p 1101-1115.
- [36] **I.SAUCEDO, E.GUIBAL, J.ROUSSY, C.ROULPH, P.LE CLOIREC**, “*Uranium sorption by glutamate glucan: A modified chitosan. Part I: Equilibrium studies*”. *Wat. S.A.*, 1993, p 113-118.
- [37] **E. GUIBAL, I.SAUCEDO, J.ROUSSY, C. ROULPH, P. LE CLOIREC**, “*Uranium sorption by glutamate glucan: A modified chitosane. Part II: Kinetic Studies*”. *Wat. S.A.*, 1993, p 119-126.
- [38] **M.A. FERRO-GARCIA, J. RIVERO-UTRILLA, I. BAUTISTA-TOLEDO**, “*Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated charbons obtained from agricultural by-products. Carbon*”, 1988, p 363-373.
- [39] **G.MACCHI, D.MARONI, G.TIRAVARTHI**, “*Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. Environ. Technol. Lett.*, 1986, p 431-444.
- [40] **S.BOSINCO, J.ROUSSY, E.GUIBAL, P.LE CLOIREC**, “*Interaction mechanisms between heavalent chromium and corncob. Environ. Technol*, 1996, p 55-62.
- [41] **P.KUMAR, S.S. DARA**, “*Removal toxic heavy metal ions from wastewaters using modified agricultural waste materials*”. *Prog. Wat. Technol*, 1980, p 353-361.
- [42] **Y. ORHAN, H. BÜYÜKGÜNGÖR**, “*The removal of heavy metals by using agricultural wastes*”. *Wat. Sci. Technol*, 1993, p 247-255.
- [43] **S.AL-ASHEH, Z.DUVNJAK**, “*Biosorption of chromium by Canola meal. Quals*”. *Res. J. Can.*, 1996, p 319-328.

CHAPITRE II

Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Différentes techniques de traitement et d'élimination des métaux lourds contenus dans les effluents ont été développées. L'adsorption s'avère comme étant l'une des techniques à mettre en œuvre pour la dépollution des eaux chargées en métaux lourds.

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

II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [1]. Il se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface.

Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbât [2].

Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre l'adsorbant et l'adsorbât et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption:

- **Adsorption physique (ou physisorption)**

La physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals [1]. C'est un processus instantané, car la vitesse d'adsorption est grande et ne peut avoir lieu qu'à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbât [3].

L'adsorption physique est réversible en générale car l'énergie mise en cause est faible (de l'ordre de 5 kJ.mol^{-1}).

- **Adsorption chimique (ou chimisorption)**

La chimisorption met en jeu des énergies en général supérieures à 418 kJ.mol^{-1} , elle se traduit par la formation de liens chimiques entre les atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbées et elle est, en général, favorisée par un accroissement de température [4].

L'adsorption chimique est spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques que les atomes en présence peuvent contracter. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnit, au maximum de recouvrement, d'une couche monomoléculaire d'adsorbât [4].

Dans le tableau II.1 sont énoncées les principales différences entre ces deux types d'adsorption [5, 6]

Tableau II.1: Différences entre la physisorption et chimisorption.

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Enthalpie d'adsorption	Entre 5-40 kJ.mol ⁻¹	Entre 40-800kJ.mol ⁻¹
Nature de l'adsorption	Non dissociative réversible	Souvent dissociative Souvent irréversible
Saturation	multicouche	Mono-couche
Cinétique d'adsorption	Rapide, n'est pas un processus catalysé	Variable, pouvant être catalysée
Désorption	Facile	Difficile

II.3. Adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés ou de poudres. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées.

Les adsorbants de production industrielle les plus utilisés sont:

- Les matériaux carbonés;
- Les oxydes d'aluminium (Al_2O_3 , n H_2O);
- Les silices (SiO_2 , n H_2O);
- Les zéolithes;
- Adsorbant à base de polymères: les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux [7].

Les adsorbants sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande. Celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance

fixée par unité de masse du solide [8]. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes

D'une manière générale les adsorbants doivent être caractérisés par [9]:

- Une capacité d'adsorption élevée;
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations;
- Une sélectivité élevée;
- Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau;
- Une grande inertie chimique;
- Un prix peu élevé;
- La distribution de la taille des grains permet de déterminer certains facteurs tels que la perte de charge lors de l'écoulement du fluide à travers l'adsorbant;
- Le choix de la taille des grains est un compromis entre un bon contact adsorbât-adsorbant, ce qui demande une fine granulométrie et une perte de charge minimum;
- La distribution des tailles des pores détermine la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle renseigne sur la facilité d'accès aux sites internes d'adsorption [10].

II.4. Etapes du processus d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules ou des ions se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [11].

- **1^{ère} étape** : transfert de l'adsorbât de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- **2^{ème} étape** : transfert de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- **3^{ème} étape** : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentrations. C'est une étape qui est lente.
 - **Voie 1 (3a)** : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - **Voie 2 (3b)** : à l'état libre, par diffusion de pore.
- **4^{ème} étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide [12].

La figure II-1, représente les différentes étapes du processus d'adsorption.

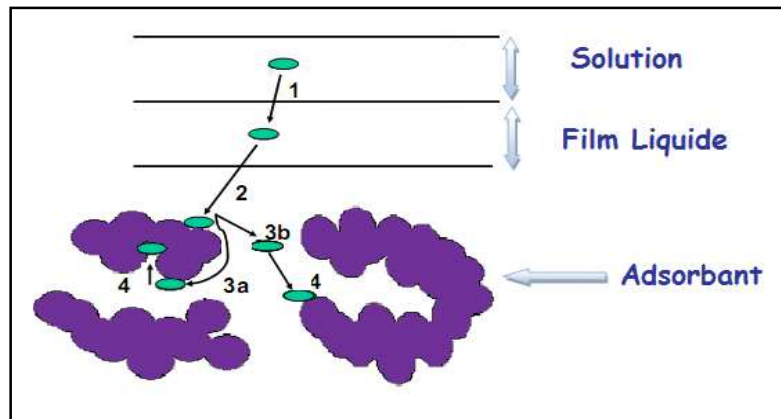


Figure II-1: Les différentes étapes du processus d'adsorption [12].

II.5. Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support; nous citons en l'occurrence:

II.5.1. Nature et type de l'adsorbant

En général les adsorbants se divisent en deux groupes:

- **Adsorbant polaires:** gel de silice, l'alumine...etc. [13].
- **Adsorbant non polaires:** le charbon actif [13].

II.5.2. Facteurs liés à l'adsorbât

Certains facteurs liés à l'adsorbât peuvent affecter l'adsorption, à savoir:

- La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
- L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle prend un volume important, elle n'a plus accès aux micropores, d'où la diminution du nombre de sites possible de façon conséquente.
- La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique, plus elle sera adsorbable [14].

II.5.3. Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la surface de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [15].

II.5.4. Les facteurs physiques

a. 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.

b. La température

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

c. Influence du pH

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [16]

II.6. La désorption

La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. C'est un phénomène très complexe et mal connu. On peut envisager plusieurs modes de désorption:

- **La désorption par élévation de température:** conséquence du caractère exothermique de l'adsorption, l'apport peut être direct par circulation d'un gaz chaud, ou indirect par l'intermédiaire d'échangeurs.
- **La désorption par diminution de pression:** celle-ci provoque un vide qui est compensé par les gaz adsorbés sur la surface du solide.
- **La désorption par déplacement:** le solide est balayé par un fluide fortement adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Ceci entraîne un changement de molécule sur la surface du solide. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présente aucun risque de destruction de l'adsorbant [17].

II.7. Equilibre d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isothermes d'adsorptions [3].

II.8. Classification des isothermes d'adsorption dans les liquides

En 1960, Gilles et al ont classé les isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutions de faibles concentrations en quatre classes

- **Classe S**

Ce type d'isotherme se produit lorsque les forces soluté-soluté sont importantes entre le soluté et le solide. L'énergie d'activation pour déloger une molécule de soluté est augmentée par la présence de ses voisins. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

- **Classe L**

Les plus fréquentes, sont celles de Langmuir. Ces isothermes sont obtenues lorsque l'adsorption du soluté est facile et que les atomes ou les molécules adsorbées forment des plages à la surface du solide.

Dans ce cas la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

- **Classe H**

Les isothermes de cette classe sont obtenues lorsque l'adsorption du soluté est de type chimique : cas d'échange d'ions, de l'adsorption des macromolécules et agglomération de solutés en milieu ionique.

- **Classe C**

Cette classe est caractérisée par un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

Les différentes classes sont représentées sur la figure II.2.

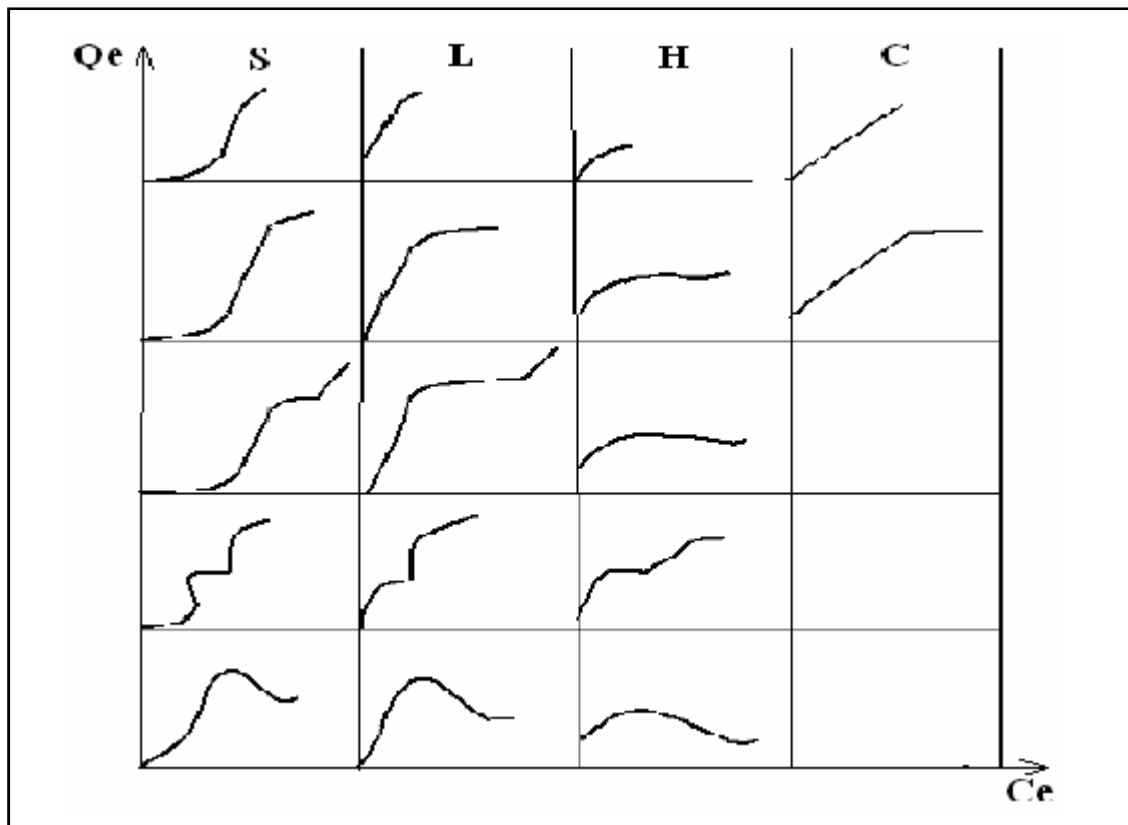


Figure II-2: Schéma de la classification des isothermes d'adsorption [18].

II.9. Equations des isothermes d'adsorption

II.9.1. Adsorption en monocouche

Les isothermes d'adsorption en monocouche sont généralement obtenues dans le cas où l'adsorption ne dépasse pas une couche d'adsorbât sur la surface d'adsorbant. C'est le cas de l'isotherme de type I. Elle est modélisée par:

II.9.1.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes:

- les sites d'adsorption sur le matériau sont indépendants et équivalents;
- chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule, formant ainsi une monocouche sur la surface;
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles [19].

L'isotherme s'exprime par l'équation II.1 [12]:

$$q_e = q_m \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad II.1$$

Où:

- q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1});
- q_m : capacité d'adsorption ultime (mg.g^{-1});
- C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1});
- b : constante de Langmuir.

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{K_D}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad II.2$$

- K_D : constante de dissociation.

On constate que l'équation II.2 est celle d'une droite d'ordonnée $1/q_e$ et abscisse: $1/C_e$.

II.9.1.2. Isotherme de Freundlich

Cette isotherme d'adsorption est une relation purement empirique contrairement à celle de Langmuir. Sa simplicité ainsi que sa capacité à décrire correctement de nombreux systèmes expérimentaux sont deux des raisons principales de son succès. Il est à noter que son champ d'application se limite en général à des solutions diluées. Une autre limitation de ce modèle est qu'il ne prédit pas de domaine linéaire aux basses concentrations de solutés [9].

L'isotherme est décrite par l'équation II.3.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad II.3$$

K_f et $1/n$ sont des constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbât.

La détermination des constantes K_f et $1/n$ se fait à l'aide de l'équation II.4.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad II.4$$

On constate que l'équation II.4 est celle d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$.

II.10. Cinétique d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant;
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs;
- la réaction d'adsorption elle-même.

Au cours des expériences d'adsorption menées dans cette étude, une agitation des solutions est maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution.

Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales : pseudo 1^{er} ordre, pseudo 2^{ème} ordre et la diffusion intraparticulaire [19].

II.10.1. Modèle pseudo 1^{er} ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo 1^{er} ordre a été proposé par Lagergren en 1898. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation II.6.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q(t)) \quad \text{II.6}$$

- $q(t)$: est la quantité de soluté adsorbé au temps t ;
- q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre;
- k_1 : une constante cinétique.

Après intégration on obtient l'équation II.7.

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{II.7}$$

II.10.2. Modèle pseudo 2^{ème} ordre

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [20] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo 2^{ème} ordre suit l'équation II.8.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q(t))^2 \quad II.8$$

- $q(t)$: est la quantité de soluté adsorbé au temps t (mg.g^{-1});
- q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg.g^{-1});
- k_2 : une constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation II.9.

$$\frac{1}{q_e - q(t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad II.9$$

Le modèle de pseudo 2^{ème} ordre s'avère plus adapté pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo 1^{er} ordre pour de nombreux biosorbants [20].

II.10.3. Modèle de transfert de matière intraparticulaire

L'équation II.10 présente le modèle établie par WEBBER et MORRIS [21] pour décrire la diffusion intraparticulaire et qui nous permet de déterminer le coefficient de vitesse de diffusion K_i

$$q = K_i t^{1/2} \quad II.10$$

Avec

- q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1})
- t : temps (s)
- K_i : coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$) de l'espèce considérée [20].

Le modèle d'URANO et TACHIKAWA, décrit par l'équation II.11 permet de déduire le coefficient de diffusion intraparticulaire D_i .

$$\log\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = \frac{-4 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot t}{2,3 \cdot d_p^2} \quad II.11$$

- d_p : diamètre de la particule adsorbante (m);
- D_i : coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

II.11. Domaines d'application de l'adsorption

L'adsorption est une technique séparative utilisée pour la purification:

- adsorption des métaux lourds présents dans le sol, les eaux souterraines et les rejets industriels;
- élimination des colorants des effluents de l'industrie de textile;
- élimination des composés organiques présents dans les effluents industriels et dans le sol;
- adsorption de gaz (hydrogène, azote, oxygène, méthane, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone acétylène, éthylène, éthane);
- adsorption des vapeurs organiques;
- raffinage des produits pétroliers;
- élimination des phénols des hydrocarbures qui sont insolubles dans l'eau et difficilement attaquables par l'ozone;
- séchage, purification et désodorisation des gaz;
- récupération des solvants volatiles et de l'alcool dans les processus de fermentation [2].

II.12. Dynamique d'adsorption en lit fixe

La méthode habituellement utilisée pour l'étude du comportement d'un lit d'adsorbant est la méthode de la zone de transfert de matière. Cette méthode qui permet une approche mathématique plus simple, tient compte aussi bien des considérations hydrauliques que du déroulement du phénomène d'adsorption [22].

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes [23]:

- un lit uniforme
- un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide;
- pas de changement de phase
- une énergie d'adsorption négligeable;
- pas d'interaction entre molécules adsorbées.

L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois zones dans le lit adsorbant:

- une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile
- une zone de transfert de matière où a eu lieu le phénomène d'adsorption;
- une zone d'adsorption vierge pas encore utilisée.

La zone de transfert de matière avance progressivement jusqu'à saturation complète de l'adsorbant comme l'indique la figure II-3.

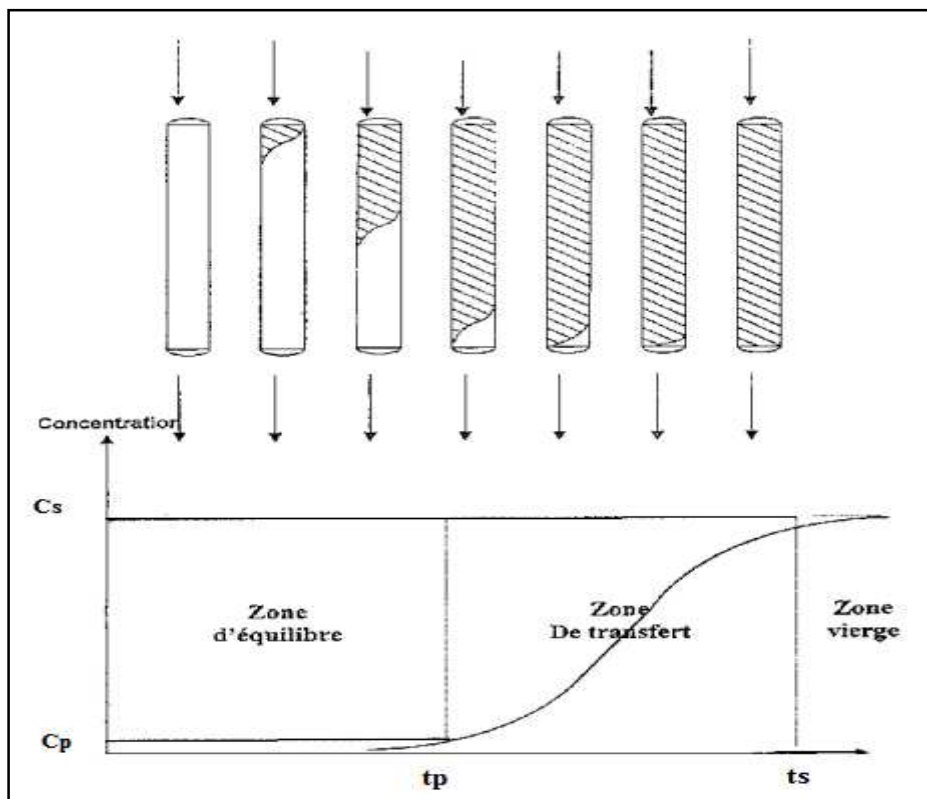


Figure II-3: Progression du front de la zone de transfert de matière à travers un lit d'adsorbant.

Les différentes relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe et permettant de caractériser le système, sont obtenues à partir de la courbe de percée (figure II.3) qui donne l'évolution de la concentration de l'adsorbât à la sortie de la colonne.

Ces relations sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Relations décrivant le comportement d'une adsorption en lit fixe [23].

relation	notations	définition	Calcul mathématique
Volume de percée	V_p	Mesure de la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée	$V_p = D \cdot t_p$
Capacité fractionnaire	F	Mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant	$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0 (V_s - V_p)}$
Hauteur de la Z.T.M	H_z	Mesure de la vitesse d'élimination du soluté par l'adsorbant	$H_z = \frac{(V_s - V_p)}{V_p + F(V_s - V_p)}$
Vitesse de déplacement de la Z.T.M	U_z	Mesure la vitesse de saturation du lit adsorbant	$U_z = \frac{H}{V_p + F(V_s - V_p)}$
Capacité utile	C_U	Mesure la quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant	$C_U = \frac{1}{m} \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV$
Volume de saturation	V_s		$V_s = D \cdot t_s$

Où:

- t_p et t_s : respectivement temps de percée et de saturation;
- D : débit d'alimentation;
- C_0 : concentration de la solution à traiter;
- H : hauteur du lit d'adsorbant;
- m : masse de l'adsorbant.

Bibliographie chapitre II

- [1] **M.D. Levan, G.Carta, C.M. Yon**, «Adsorption and ion exchange», Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, INC (1999).
- [2] **Carmen MANOLE CREANGĂ**, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)», Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [3] **C. Chitour**, «Physico-chimiques des surfaces», Edition OPU, Alger 1992.
- [4] **J. FRIPIAT, J.CHAUSSIDON, A. JELLI**, «Chimie Physique Des phénomènes de Surface Applications aux Oxydes et aux Silicates», (1971).
- [5] **Ruthven D.M.**, «Principles of Adsorption and Adsorption processes», John Wiley & Sons, University of New Brunswick, Fredericton, (1984).
- [6] **Rouquerol F., Rouquerol J., et Sing K.**, «Adsorption by Powders & Porous solids, Principles, Methodology and Applications», Academic Press Londres, (1999).
- [7] **Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER et Gino-BARON**, «Adsorption Aspects théoriques», Technique de l'ingénieur, J 2731.
- [8] **CECA**, «Carbonisation et charbon actif», 24 rue Murillo, Paris, France, (1980).
- [9] **M. HEMATI**, «Notes de cours de l'adsorption industrielle», INP ENSIACET A7.
- [10] **F. HAMICI. ABOUKHALOUF**, «Récupération de l'indium par procédé d'adsorption sur charbon actif», PFE USTHB, (2000).
- [11] **COONEY D.O**, «Adsorption Design for Waste Water Treatment», CRC Press LLC, USA, (1999).
- [12] **VEOLIA ENVIRONNEMENT**, «Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires», (Juillet 2008).
- [13] **Z.Berkani et A.khalifi**, « Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H₃PO₄ industriel de Annaba par les bentonites Algériennes », PFE, USTHB, Alger, (1991).
- [14] **Stéphanie Marsteau**, « Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail» , Département ingénierie des Procédés, INRS.
- [15] **H. CHEBAHI, S. SIAMEUR**, «Dépollution des eaux contaminés par les hydrocarbure, traitement par charbon actif», PFE, USTHB, (1998).

- [16] **Abdelhamid TALBI, Azzeddine SAMEUT BOUHAÏK**, «Biosorption du Cu(II), Zn(II) et de Ni(II) sur la biomasse pleurotus mutilus immobilisée dans Ca-Alginate» PFE, ENP, (2009).
- [17] **ANWAR ELABED**, «Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique», Thèse de doctorat, (juillet 2007).
- [18] **N. Iddir**, «Traitement et caractérisation des argiles, application à la rétention du Cadmium présent dans les effluents aqueux », Th. Mag, USTHB, (2006).
- [19] **Vincent ROCHER**, «Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique». UPMC, Paris UNIVERSITE, (2008).
- [20] **Y. S. Ho et G. McKay** "Chemical Engineering Journal", (1998).
- [21] **W.J.WEBER et J.C.MORRIS**, «Advance in water pollution research», Ind. Proc. Int. Conf. on water pollution Symp, PP 231-266, (1962).
- [22] **A. NAMANE**, «Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol-charbon actif», Thèse de Magister, ENP, Alger, (1991).
- [23] **A. S. MICHAELIS**, «Simplified method of interpreting Kinetic data in fixed-bed». Ind, and Eng. Chem., 44. 8, 1922-1929, (1952).

CHAPITRE II

Généralités sur l'adsorption

III.1. Biosorption des métaux lourds

La biosorption représente une alternative pour enlever les métaux lourds des effluents, des sites contaminés ou des lacs. La biosorption est une propriété de certains type de biomasse microbienne, vivante inactive ou morte, à lier et concentrer les métaux lourds contenus dans une solution aqueuse en faible concentration.

La biomasse agit comme une substance chimique et a la propriété d'un échangeur ionique d'origine biologique. Les matériaux biologiques utilisés sont les algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes [1].

Les recherches menées sur la biosorption ont révélé qu'elle était parfois un phénomène complexe où les espèces métalliques pouvaient être déposées sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de sorption tels que l'échange d'ions, la complexation, la micro précipitation, les interactions électrostatiques etc. En effet, les ions métalliques peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels les ions métalliques se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, les liaisons covalentes, des réactions d'oxydo-réduction ou de la précipitation [2].

Les groupements de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber les cations métalliques [3].

L'intérêt croissant porté actuellement sur ces biomatériaux est basé sur les applications technologiques de cette capacité d'accumulation, connue depuis fort longtemps, dans l'élimination et/ou récupération des métaux lourds à partir des effluents industriels métallifères [4].

III.2. Origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicellulose, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des

exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [5].

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

Les algues, les bactéries, les champignons filamenteux et les diverses levures se sont avérés être des biosorbants puissants de divers métaux et d'autre polluants pouvant exister dans les effluents industriels et les diverses eaux polluées [6].

III.2.1. Algues

Les algues constituent une biomasse abondante. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plupart des côtes maritimes mondiales et sont regroupées en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Beaucoup de travaux ont traité l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. A titre d'exemple, Kaewsarn et Yu ont étudié l'adsorption du cadmium sur l'algue marine *Padina sp.* [7].

Leusch et al. ont étudié l'adsorption de nombreux métaux lourds sur les algues marines *Ascophyllum nodosum* et *Sargassum fluitants*, recueillies respectivement aux abords de l'Océan Atlantique en nouvelle Ecosse et en Floride [8].

III.2.2. Cellule bactérienne

Les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration [9] ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés [10].

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

A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi celles-ci, Pagnanelli et al. [11] ont investigué la capacité d'*Anthrobacter sp.*, pour la fixation du cadmium Cd^{2+} et du cuivre Cu^{2+} .

Chang et al. [12] ont évalué la capacité d'adsorption de *Pseudomonas aeruginosa*, vis-à-vis du plomb Pb^{2+} , du cuivre Cu^{2+} et du cadmium Cd^{2+} .

III.2.3. Les champignons filamenteux

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

MILANDE et al. [13], ont étudié la capacité d'adsorption des champignons filamenteux *Rhizopus*, *Mucor*, *Penicillium* et *Aspergillus* à l'égard du plomb Pb^{2+} , du zinc Zn^{2+} , du nickel Ni^{2+} , et du cadmium Cd^{2+} . Les résultats comparatifs entre les différentes biomasses pour le Zinc Zn^{+2} montrent que *Rhizopus arrhizus* a la plus forte capacité de fixation ($13,4 \text{ mg.g}^{-1}$).

D'autres études ont montré que ce champignon RA présente des capacités d'adsorption maximale de $26,8 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le cadmium Cd^{2+} , $55,6 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le plomb Pb^{2+} et $18,7 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le nickel Ni^{2+} .

TOBIN et al. [14], ont utilisé la biomasse, *Rhizopus arrhizus*, pour l'adsorption d'autres métaux lourds ont constaté par rapport à d'autres éléments métalliques, des capacités de fixation du cadmium Cd^{2+} , du plomb Pb^{2+} et du zinc Zn^{2+} relativement plus élevées.

III.3. Avantages de la biosorption

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

- Capacité d'adsorber et de concentrer les métaux lourds présents à de très faibles concentrations ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$);
- Capacité d'adsorber sélectivement un métal tout en laissant les autres métaux en solution;
- Capacité d'éliminer les métaux en solution en présence de contaminants organiques ou de concentrations élevées en sels de calcium, magnésium, potassium ou de sodium;
- Réutilisation du biosorbant plusieurs fois après régénération;
- Biosorbants disponibles et bon marché.

Les procédés de réacteurs en BATCH, de lit fixe et de lit fluidisé sont actuellement utilisés. La récupération des métaux biosorbés se fait par élution en utilisant un acide minéral ou encore par incinération. L'incinération a été déjà employée comme méthode de récupération et de concentration des métaux tels que l'uranium, l'or et l'argent. Elle est préconisée seulement pour la récupération de métaux à haute valeur stratégique [6].

III.4. Domaines d'application de la biosorption

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

Il s'agit de résidus de la fermentation industrielle productrice d'antibiotiques, d'enzymes, de vitamines ou d'acides organiques. Ces biosorbants, pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques.

Leur utilisation semble particulièrement intéressante dans les domaines d'application suivants:

- détoxification des eaux usées riches en métaux;
- décontamination des eaux usées radioactives;
- récupération de métaux précieux en solution très diluée;
- récupération des métaux dans les solutions de traitements des minerais [15].

III.5. Mécanismes de la biosorption

La biosorption est un phénomène très complexe et il n'existe actuellement que peu d'informations concernant son mécanisme. En général, les surfaces des cellules microbiennes sont anioniques. Les cations métalliques sont donc attirés et adsorbés [16]. Le mécanisme de biosorption est lié à la composition chimique de la paroi cellulaire, à la nature du cation ainsi qu'aux caractéristiques physico-chimiques du milieu réactionnel.

Il implique des processus dépendant du métabolisme cellulaire (synthèse de polysaccharides qui adsorbent ou complexent les cations) ainsi que d'autres processus qui font intervenir les interactions physico-chimiques telles que l'adsorption, l'échange d'ions ou la précipitation [17].

Bibliographie chapitre III

- [24] **F.Nussbaum.**, "Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote". Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale. Janvier 2009.
- [25] **S.COMTE.**, "Interactions entre des exopolymères extraits de biomasses épuratoires et les métaux". UNIVERSITE DE LIMOGES. Octobre 2005.
- [26] **Liu H., Fang HHP.** "Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data. *Biotechnology and Bioengineering*", 2002, p 806-11
- [27] **J. BERTHELIN.** "Des bactéries pour extraire des métaux". *La recherche*, 1982, p 720-724.
- [28] **V. MOSES et R. E. CAPE,** "Biotechnology: the science and business. Ed HARWOOD Academic publisher". 1991.
- [29] **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.
- [30] **P.KAEWSARN, Q.YU,** "Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina*" sp. *Environmental Pollution*, 2001, vol. 112, pp. 209-213.
- [31] **A.LEUSCH, Z.R.HOLAN, B.VOLESKY,** "Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1995, vol. 62, pp. 279-288.
- [32] **R.GOURDON, P.DIARD,** "Evolution of a countercurrent biosorption system for the removal of lead and copper from aqueous solutions. *FEMS Microbiology Reviews* 1994.
- [33] **VIJAYARAGHAVAN K., HAN M. H., CHOI S. B., YUN Y.-S,**"Biosorption of reactive black 5 by *Corynebacterium glutamium* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere*, 2007.
- [34] **F.PAGNANELLI, M.TRIFON, F.BEOLCHINI, A.ESPOSITO, L.TORO, F.VEGLIO,** "Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems". *Process Biochemistry*, 2001.
- [35] **J.CHANG, R.LAW, C.CHANG,** "Biosorption of lead, copper and cadmium by Biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* pu21" *Water Research*, 1997.
- [36] **N. MILANDE, J. C. ROUX et E. FOUREST,** " Utilisation de champignons filamenteux pour la récupération de métaux dans les effluents industriels". *Récent progrès en génie des procédés*. 1993.

- [37] **J. M. TOBIN, D. G. COOPER et R. J. NEUFELD**, "Uptake of metal ions by Rhizopus biomass. Appl. Environ. Microbiol. 1984.
- [38] **J. C. ROUX**, "Purification of heavy metal loaded waste water by biosorption on fungal by-products". CEA. CENG. 1-2, 1993.
- [39] **B. HOYLE et J.J. BEVERIDGE**, "Binding of metallic ions to the outer membrane of *Escherichia coli*. App. Environ. Microbiol. 1983.
- [40] **L. COMPANELLA, E. CAEDARELLI, M. CORDATORE et L. PATROLECCO**, "Environmental protection by fungal activity". 9th forum pf Appl. Biotechnol. Gent. 1995.

CHAPITRE IV
Description du *Pleurotus*
mutilus et de l'Alginate

IV.1. Introduction

Les produits adsorbants présentent une structure extrêmement poreuse. Leurs propriétés physiques leur permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques. Ils sont agencés en couches, pores et canaux. Les adsorbants sont insolubles dans l'eau. Sous l'effet de la chaleur, ils restituent l'humidité emmagasinée. Il existe différentes substances adsorbantes.

En ce qui concerne notre travail, nous avons choisi de travailler avec trois adsorbants différents: le champignon «*Pleurotus mutilus*» qui est une biomasse morte, cette biomasse encapsulée dans une matrice de Ca-Alginate en forme de billes, ainsi que des billes de Ca-Alginate sans la biomasse

Dans ce qui va suivre nous allons présenter les différents adsorbants choisis.

IV.2. Le *Pleurotus mutilus*

IV.2.1. Description

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

IV.2.2. Morphologie [1]

La morphologie de cette espèce à été décrite comme suit:

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

La figure IV-1 ci-après représente l'aspect morphologique du *Pleurotus Mutilus*.



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

IV.2.3. Taxonomie

La classification des espèces du genre *Pleurotus* est compliquée à cause de la nouveauté du produit (antibiotique) et selon des caractères morphologiques et biologiques. Cependant, ce champignon est classé suivant cette systématique [2]:

- Embranchement: Mycetes ;
- Sous embranchement: Septomycetes;
- Classe : Basidiomycetes;
- Ordre : Tricholomatales;
- Famille : Pleurotaceae;
- Genre : *Pleurotus*;
- Espèce : *Pleurotus mutilus*.

IV.2.4. Composition de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de biosorption. La paroi cellulaire contient en effet une forte proportion de chitine et/ou chitosane (voir la figure IV-2) ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de la plupart des cations métalliques [1].

La *chitine* est un polysaccharide, de structure linéaire. C'est un polymère de *N-acétyl-glucosamine* (*N-acétyl-D-glucose-2-aminé*) reliés entre eux par une liaison du type β -1,4 (Voir la figure IV-2). On le retrouve chez certains animaux, particulièrement les crustacés, les mollusques et les insectes. Il est le composé majeur des squelettes extérieurs, et dans certains champignons (cas du *Pleurotus mutilus*). La chitine possède une structure cristalline constituée de nombreuses fibres organisées qui lui donne une rigidité et une résistance de la paroi.

Le *chitosane* est un polysaccharide composé par une distribution aléatoire du *D-glucosamine* lié en β -(1-4). Les polysaccharides (parfois appelés *glycanes*) sont une forme de

glucides appelés dans le langage courant les sucres. La figure 2 montre la structure de la *chitine* et de la *chitosane* [1].

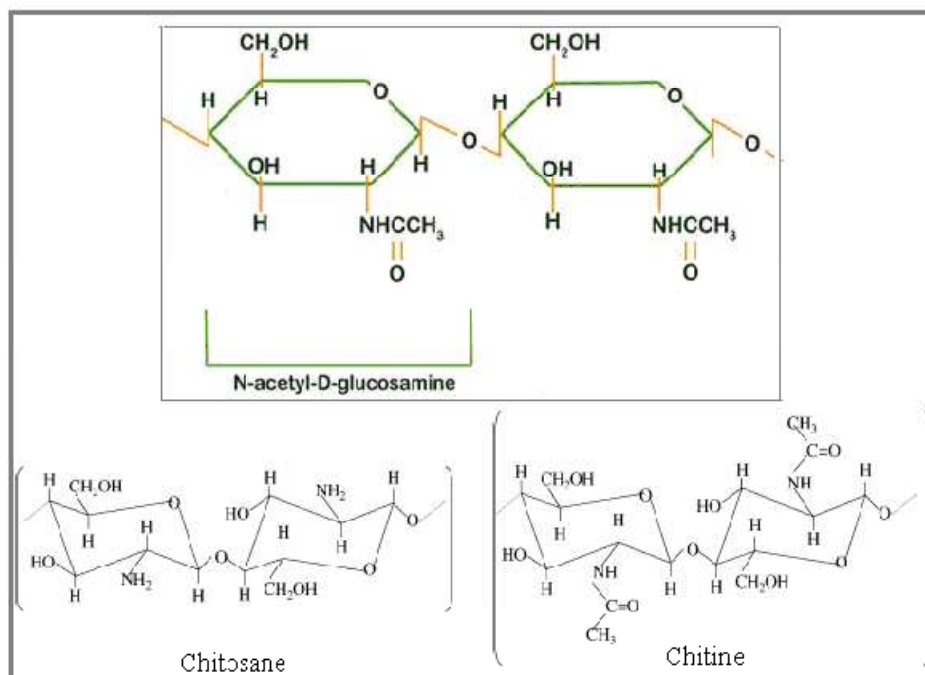


Figure IV-2: Structure de la chitine et de la chitosane.

IV.3. L'alginate

Dans le domaine de l'encapsulation, l'alginate [3] et l'agarose [4] sont principalement utilisés pour former des microbilles. L'alginate est tout particulièrement utilisé. En effet, ce polymère d'origine naturelle, a pour avantage une grande possibilité de mise en forme (par moulage ou extrusion) et une relative inertie chimique.

Découverte en 1881, la production commerciale de l'alginate débute vers 1930. Elle se trouve dans les parois cellulaires et les espaces intracellulaire des algues brunes. Cette molécule confère à la fois flexibilité et rigidité à la plante. Elle peut être comparée à la cellulose. Elle est synthétisée dans certaines bactéries comme *Azotobacter* [5]. Son champ d'application est large (gel, film par exemple). Seules quelques algues brunes sont utilisées pour la production commerciale de l'alginate : *laminaria hyperborea*, *laminaria digitala*, *japonica*, *ascophyllum nodosum* et *macrocystis pyrifera*. Les algues brunes requièrent une eau propre à 18 ° C. Les bonnes conditions de culture sont trouvées dans quelques régions côtières: côtes nord et ouest de l'Europe, côte ouest du continent américain (sauf zone équatoriale ou la température est trop élevée). On en trouve aussi en Nouvelle Angleterre, autour du Japon, Australie, Nouvelle Zélande. Des 5 principales algues brunes, on utilise

surtout *Laminaria hyperboréa* et *Ascophyllum nodosum* pour produire de l'alginate. Comme l'alginate ne représente qu'un faible pourcentage de la plante (2,5 à 3,5 % de son poids), sa production est longue et techniquement compliquée : 20 étapes sont nécessaires avant que l'alginate soit prêt [6,7]. La pureté de l'alginate est considérée comme étant un facteur majeur dans sa biocompatibilité. De nombreuses procédures de purification des algines sont décrites dans la littérature. Elles font appel à la filtration, la précipitation et l'extraction. Cette purification diminue de façon significative la réponse de l'hôte [3,8].

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium Na^+ ou le potassium K^+ sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et la séparation d'avec les autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont :

1. **Prétraitement** : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement,
2. **Purification** : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate,
3. **Extraction** : l'acide alginique est re-dissous dans une solution légèrement basique de NaHCO_3 sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées,
4. **Récupération** : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées.

IV.3.1. Structure de l'alginate

L'alginate de sodium est un sel de l'acide alginique. Cet acide naturel est constitué d'un enchaînement linéaire de deux acides. Leur structure est illustrée sur la figure IV-3 :

- L'acide β 1-4 D mannuronique (M).
- L'acide α 1-4 L glucuronique (G).

Les sels de ces polysaccharides sont généralement nommés algines.

La composition biochimique est, dans une certaine mesure, diverse selon l'espèce, la partie considérée d'une même plante et selon la saison [9, 10].

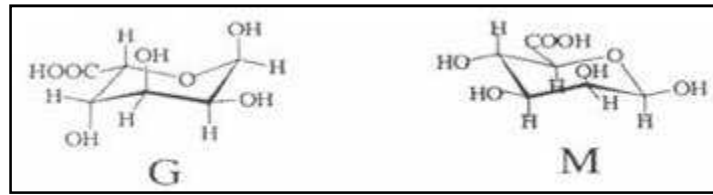


Figure IV-3: Acide guluronique (G) et mannuronique (M).

La proportion et la distribution de ces monomères déterminent en grande partie les propriétés physico-chimiques de l'alginate. L'acide alginique est composé de plusieurs (100 à 3000) blocs liés entre eux dans une chaîne particulièrement flexible [11]. La viscosité de l'alginate dépend de la longueur de la molécule, une longue molécule ayant une viscosité forte.

Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Comme présenté sur la figure VI-4, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre de séparer ces blocs [12].

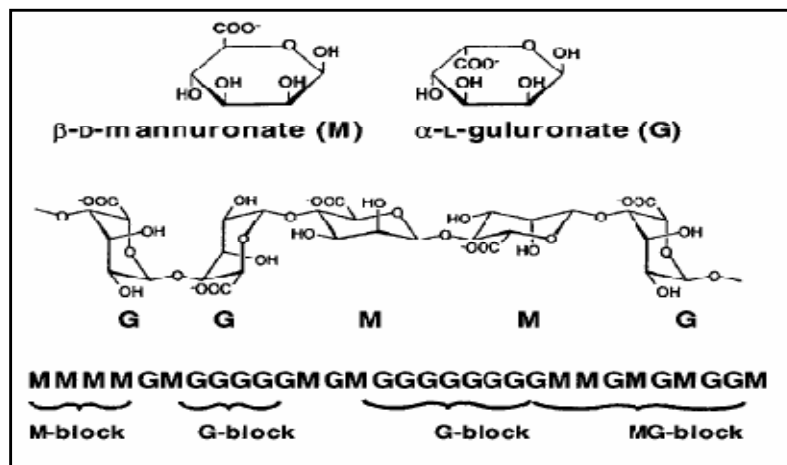
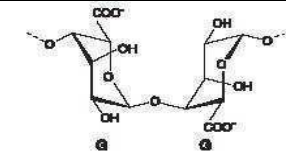
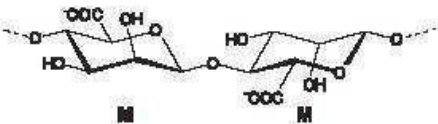
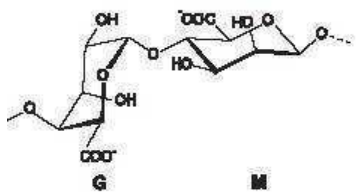
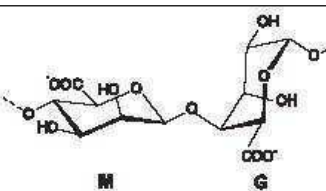


Figure IV-4: Les différents blocs MG.

A partir de mesures de diffraction de rayons X effectuées sur des alginates riches en motifs M ou en motifs G, il a été déterminé que les blocs homopolymériques G adoptent une conformation $1C_4$, alors que les blocs M ont une conformation $4C_1$ [13]. Ces conformations imposent quatre géométries de liaison différentes entre les monomères au sein des dimères (tableau IV-1).

Tableau IV-1 Les différentes liaisons possibles entre les monomères.

Type de dimère	Type de liaison	Exemple
<i>G-G</i>	<i>Diéquatoriale</i>	
<i>M-M</i>	<i>Diaxiale</i>	
<i>G-M</i>	<i>Equatorialeaxiale</i>	
<i>M-G</i>	<i>Axialeéquatoriale</i>	

IV.3.2. Propriétés de l'alginate

IV.3.2.1. Solubilité

L'alginate de sodium ($C_6H_7NaO_6$)_n se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre pâle inodore et insipide, lentement soluble dans l'eau en formant une solution visqueuse et colloïdale, pratiquement insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide alginique pur est insoluble dans l'eau; la solubilité ou non dans l'eau dépend du type de sels métalliques qui lui sont associés, donc le choix d'un bon sel de calcium est lié à un phénomène de gélification par diffusion [14].

IV.3.2.2. Rapport M/G

La qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G. Ce rapport est fonction de l'espèce, de la variation saisonnière, de la partie et la portion de l'algue brune en étude.

Le rapport M/G des monomères se situe entre 0,25 et 2,25 selon l'espèce. L'espèce *Lamiara hyperborea* a une valeur inférieure à 0,5 [15,16].

IV.3.2.3. Gélification de l'alginate

Pour former un gel, l'alginate doit contenir une certaine proportion d'acide guluronique. Des régions d'acide guluronique peuvent être liées à une région similaire dans une autre molécule d'alginate via le Ca^{2+} ou un autre cation multivalent. L'ion Ca^{2+} divalent se glisse dans la structure de l'acide comme des œufs dans une boîte [11]. On peut comparer ceci à une colle intermoléculaire joignant les polymères d'alginate les uns aux autres ce qui conduit à une gélification de la solution.

Un gel d'alginate est considéré comme un solide avec une partie liquide, la zone de jonction représentant l'état solide. Après réticulation, les molécules d'eau sont physiquement emprisonnées par la matrice d'alginate ou réseau mais restent libres de migrer. C'est de toute première importance dans de nombreuses applications pour l'encapsulation et l'immobilisation cellulaire. Les gels d'alginate sont stables à température ambiante, à pH 7,4. La force du gel est indépendante de la longueur des chaînes moléculaires. D'un point de vue chimique, la formation d'un gel Ca^{2+} alginate doit être considérée comme le résultat d'un échange d'ions. Le processus de réticulation peut être accéléré par un accroissement de la concentration de Ca^{2+} [17]. La figure IV-5 illustre le mécanisme de formation d'un gel de calcium.

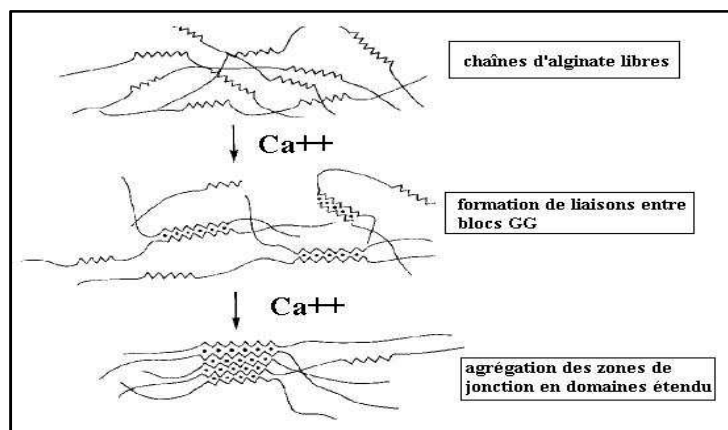


Figure IV-5: Mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium.

IV.3.3. Préparation des billes d'alginate

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature. Les trois les plus couramment utilisées sont :

IV.3.3.1. La synthèse par extrusion

Une solution de sel d'alginate de sodium est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant (CaCl_2). La réaction rapide entre l'alginate de sodium et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation [18,19].

IV.3.3.2. La gélification d'un aérosol

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray; les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille [20].

IV.3.3.3 La synthèse en microémulsion

Cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles [21,22].

IV.3.4. Avantages de l'encapsulation avec l'alginate

- Tout d'abord, leur rigidité mécanique, leur stabilité chimique, et leur porosité, trois propriétés qui font d'elles un adsorbant idéal surtout en ce qui concerne l'adsorption dynamique (sur colonne);
- Grâce à leur géométrie sphérique, les billes d'alginate offrent une plus grande surface de contact [23];
- Elles offrent la possibilité de recréer un environnement tridimensionnel favorable et non agressive au bon fonctionnement des différentes cellules encapsulées.

Bibliographie chapitre IV

- [1] The differences in Gram Positive and Gram Negative Cell walls, site internet: www.arches.uga.edu/emilyd/theory.html, (2003).
- [2] **P. Bouchet**, « Abrégé de cytoplasmie », Ed. Masson, (1995), p116-143.
- [3] **P.De Vos, B.J.De Haan, G.H.Wolters, J.H.Strubbe and R.Van Schilfgaarde**. « Improved biocompatibility but limited graft survival after purification of alginate for microencapsulation of pancreatic islets », *Diabetologia*, (1997), p 262-270.
- [4] **H.Gin, B.Dupuy, C.Baquey, D.Ducassou, and J.Aubertin**, «Agarose encapsulation of islets of Langerhans: reduced toxicity in vitro», *J.Microencapsul*, (1987), p 239-242.
- [5] **H.Prévost, R.Cachon, J.FCavin and C.Divies**, « Les microorganismes immobilisés et l'industrie alimentaire», *Biofutur*, (1994), p 42-45.
- [6] **Pronova**. General Technical Information I. Alginate application 2000.
- [7] **Pronova**. General Technical information II. Alginate application 2000.
- [8] **G.Klock, H.Frank, R.Houben, T.Zekorn, A.Horcher, U.Siebers, M.Wohrle, K.Federlin and U.Zimmermann**, «Production of purified alginates suitable for use in immunoisolated transplantation». *Appl.Microbiol.Biotechnol* (1994), p 638-643.
- [9] **M.Tse, H.Uludag, M.V.and Sefton**, «Secretion of recombinant proteins from hydroxyethyl methacrylate-methyl methacryle capsules», *Biotechnol.Bioeng*, (1996). p 271-280.
- [10] **Pronova**. General Technical information II. Alginate application 2000.
- [11] **A.Mikkelsen and A.Elgsaeter**, «Density distribution of calcium-induced alginate gels. A numerical study». *biopolymers* (1995), p 17-41.
- [12] **A. Haug et O. Smidsrod**, « *Acta Chemica Scandinavica* », (1965).
- [13] **E.Atkins, W. Mackie et E.E.Smolko** « *Nature* » **225**(5233), 1970, p 626.
- [14] **Alginate De Sodium** File: [Http://www.bmex.51.net/product.html](http://www.bmex.51.net/product.html).
- [15] **Application of Alginates**. File [Http://www.snapalginate.com/fr.html](http://www.snapalginate.com/fr.html).
- [16] **M.H.C.J.Minghou, W.Yojun, X.Zuhong, G.Yucui**, «Studies On The M/G Ratios In Alginate», *Hydrobiology* (1984). N°7, Vol 116, p 554-556.

- [17] **M.C.Lévy, and D.Poncelet**, « Bio-encapsulation, les technologies ». Biofutur mars (1994), p 16-21.
- [18] **N.M.Velings et M.M.Mestdagh**. Polymer Gels and Networks”, (1995), p 311-330.
- [19] **G.Fundueanu, C.Nastruzzi, A.Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo**, « Biomaterials», (1999), p 1427-1435.
- [20] **D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockar et I. W. Marison**, «Biotechnology and Bioengineering», (2000), p 41-53.
- [21] **M.Safarikova, I.Roy, M.N.Gupta et I.Safarik**, «Journal of Biotechnology» (2003), p 255-260.
- [22] **D. Poncelet, V. Babak, C. Dulieu et A. Picot**. «Colloids and Surfaces A: hysicochemical and Engineering Aspects», (1999), p 171-176.
- [23] **A.Groboillot, D.K.Boadi, D.Poncelet, Neufeld R.J.** «Immobilization of cells for application in the food industry», Crit. Rev. Biotechnol. Vol 14, (1994), p 75-107.

CHAPITRE V

Matériel et Méthodes

V.1. Introduction

Nous avons choisi parmi les nombreuses techniques d'élimination des métaux lourds présents dans les eaux la technique de biosorption.

Notre travail porte sur l'utilisation de trois adsorbants:

- la biomasse « *Pleurotus mutilus* » à l'état brute (B);
- la biomasse « *Pleurotus mutilus* » encapsulée dans des billes d'alginate (CAB);
- les billes d'alginate (CA).

Afin d'étudier les interactions adsorbât-adsorbant et adsorbât-adsorbat, nous avons préparé deux solutions; l'une contenant des ions métalliques de zinc, l'autre contenant un mélange de trois ions métalliques le zinc, le cuivre et le nickel.

Avant toute étude expérimentale en colonne, une étude en batch doit être faite pour déterminer les conditions optimales et analyser les différentes interactions adsorbât-adsorbant.

Durant les expériences effectuées en batch, différents paramètres ont été étudiés:

- le pH initial du milieu;
- la concentration initiale de l'adsorbât;
- le temps de contact adsorbat-adsorbant.

Une étude de régénération en batch du biosorbant a été réalisée en utilisant comme éluant le chlorure de calcium à pH=2 et ce en effectuant plusieurs cycles adsorption - désorption.

Pour les expériences en colonne, nous avons utilisé comme adsorbant CAB. Le mélange des concentrations initiales des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et la quantité de l'adsorbant ont été fixées à 2 mmol.L^{-1} et 10 g respectivement.

V.2. Méthodologie expérimentale

V.2.1. Biosorbants

V.2.1.1. *Pleurotus mutilus*

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.

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, elle a été broyée et tamisée pour obtenir des poudres de granulométrie inférieure à 25 μm .

V.2.1.2. Billes d'alginate (CA) et les billes d'alginate + biomasse (CAB)

1- Procédure de préparation

Une solution de sel d'alginate est préparée avec 4g d'alginate de sodium dans 200mL d'eau distillée et on laisse le mélange sous agitation pendant 24h; on obtient ainsi une solution visqueuse qu'on appelle souvent «gel d'alginate».

Ce dernier est introduit goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant du CaCl_2 0,1M. La réaction rapide entre l'alginate et le calcium à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution, donnant des billes rigides. Les billes obtenues sont rincées à l'eau distillée avant d'être conservées dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24h dans une solution de CaCl_2 pour permettre au calcium de se diffuser encore à l'intérieur des billes en leur donnant une plus grande rigidité.

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

La même procédure est utilisée pour la préparation du Ca-alginate-biomasse, sauf qu'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 figure V-1 nous montre l'aspect des billes de CAB avant le séchage.



Figure V-1: Aspect des billes CAB avant séchage.

2- Taille des billes

Afin de déterminer la taille moyenne des billes de CA et de CAB, nous avons en premier lieu procédé à la mesure des diamètres en utilisant un pied à coulisse sur un échantillon de 100 billes. Les figures V-2 et V-3 nous donnent les histogrammes de taille pour les billes CA et les billes CAB respectivement.

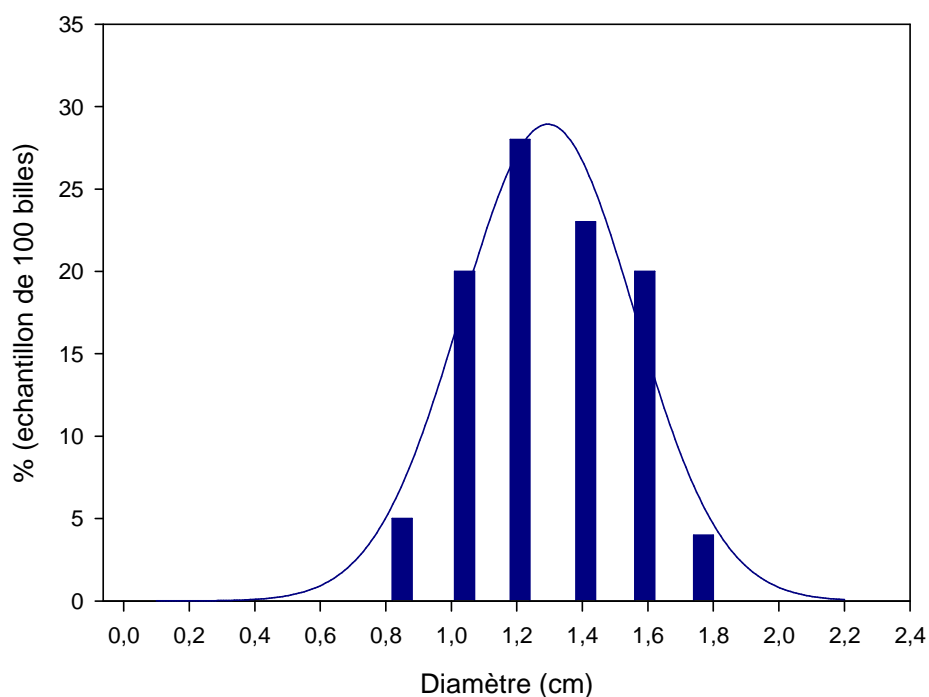


Figure V-2: Pourcentage des billes CA en fonction de leur diamètre.

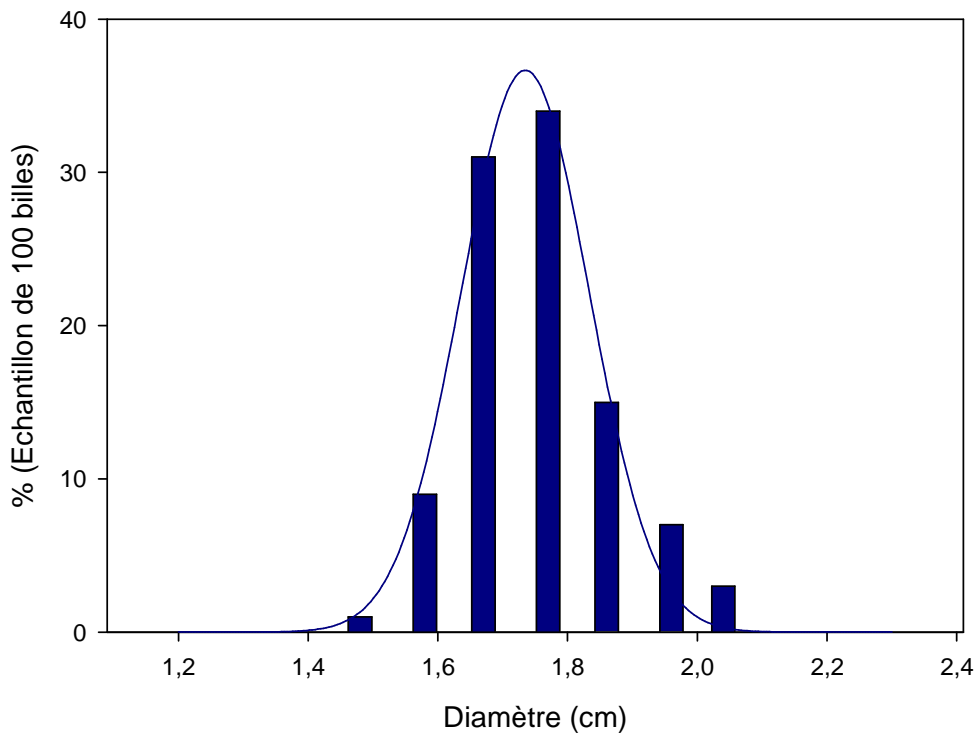


Figure V-3: Pourcentage des billes CAB en fonction de leur diamètre.

La distribution en taille des billes peut être modélisée par une fonction gaussienne qui est donnée par l'équation V-1.

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{V-1}$$

- d_0 : diamètre moyen
- σ : l'écart type

L'ajustement de cette équation à la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés permet d'accéder au diamètre moyen (d_0) et à l'écart type (σ) pour les billes CA et CAB, nous obtenons:

- Pour les billes CA: $d_0= 1,29\text{mm}$, $\sigma =0,010$.
- Pour les billes CAB: $d_0= 1,73\text{mm}$, $\sigma =0,014$.

Les valeurs permettant d'obtenir les diamètres moyens se trouvent en Annexe 1.

V.2.2. Préparation des solutions

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous avons travaillé avec deux solutions différentes :

- Une solution comportant des ions métalliques de zinc.
- Une solution comportant un mélange de trois ions métalliques qui sont : le zinc, le cuivre et le nickel.

Pour nos expériences, nous avons préparé des solutions mères des différents métaux étudiés (Cu, Zn et Ni) à des concentrations de 20 mmol.L^{-1} . Les différentes concentrations des métaux lourds sont préparées à partir de ces solutions mères.

V.2.3. Produits

Le tableau V-1 décrit les produits utilisés pendant nos expériences.

Tableau V-1: Produits chimiques utilisés dans nos expériences.

Produits	Références		
	Marque	Poids Moléculaire	Pureté
$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	RIEDEL-DE HAËN	147,02	99%
$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	PROLABO	$170,48 \text{ g.mol}^{-1}$	99%
HNO_3	RIEDEL-DE HAËN	$63,01 \text{ g.mol}^{-1}$ $\rho = 1,40 \text{ Kg.L}^{-1}$	65%
NaOH	FLUKA	40 g.mol^{-1}	97%
NiCl_2	PROLABO	$126,616 \text{ g.mol}^{-1}$	99%
ZnCl_2	PANREAC	$136,28 \text{ g.mol}^{-1}$	98%

V.2.4. Essais de biosorption

V.2.4.1. Etude en batch

Le but de cette étude en batch est de déterminer les conditions optimales d'adsorption, telles que: le pH, la concentration initiale en métaux et le temps de contact.

1- Influence du pH

Plusieurs études sur la biosorption des ions métalliques ont établi que le pH était un paramètre important affectant le processus de biosorption, car il agit à la fois sur le métal en solution et sur l'état d'ionisation des groupements fonctionnels présents sur la surface du biosorbant.

Pour observer de près l'influence de ce paramètre sur la biosorption des métaux, 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 biosorbant. On met le dispositif sous agitation pendant 24h.

Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs comprises entre 1 et 6. Le pH de solution a été ramené au pH désiré par ajout d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de sodium selon le cas. A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution.

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

Les produits de solubilité pour les hydroxydes des différents métaux (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) sont donnés ci-dessous :

- Cu : $K_S (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-19}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.
- Zn : $K_S (\text{Zn}(\text{OH})_2) = 4,5 \cdot 10^{-17}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.
- Ni : $K_S (\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-16}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

Le tableau V-2 donne les conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption

Tableau V-2: Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH.

pH initial	2-6
Granulométrie de B	160 μm – 220 μm
Granulométrie des billes CA	1,29mm
Granulométrie des billes CAB	1,73 mm
Masse du biosorbant	0,3 g
Concentration initiale en métal	2mmol.L ⁻¹
Volume de la solution	100mL
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	250 tr.min ⁻¹
Durée de l'agitation	24h

2- Influence du temps de contact ou cinétique

Les cinétiques d'adsorption ont été étudiées pour plusieurs pH initiaux (1, 3, 5). Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la concentration des métaux ainsi que l'évolution du pH au cours du temps. Le tableau V-3 nous donne les paramètres opératoires pour l'étude cinétique.

Tableau V-3 : Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

pH initial	1 ; 3 ; 5
Granulométrie de la biomasse	160 μm – 220 μm
Granulométrie des billes CA	1,29mm
Granulométrie des billes CAB	1,73 mm
Masse du biosorbant	3g
Concentration initiale en métal	2mmole.L ⁻¹
Volume de la solution	1L
Température de l'expérience	ambiante
Vitesse d'agitation	250 tr.min ⁻¹

3- Influence de la concentration initiale en métaux

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 dans le cadre de ce travail pour des concentrations

initiales comprises entre 0,01 et 20 mmol.L⁻¹. Les solutions des différents métaux sont préparées à partir de la solution mère à 20mmol.L⁻¹ et à pH 5.

A la fin de chaque expérience on mesure le pH final du système adsorbant-adsorbât.

Le tableau V-4 donne les conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'influence de la concentration initiale en métal.

Tableau V-4: Paramètres opératoires de l'influence de C₀.

pH initial	5
Granulométrie de la biomasse	160 µm – 220 µm
Granulométrie des billes CA	1,29mm
Granulométrie des billes CAB	1,73 mm
Masse du biosorbant (C _{ads})	0,3 g.
Concentration initiale en métal (C ₀)	0,01-20mmole.L ⁻¹
Volume de la solution	100mL
Température de l'expérience	ambiante
Vitesse d'agitation	250 tr.min ⁻¹
Temps de contact	24h

4- Cycle de vie des billes CAB

L'étude de la régénération a pour but d'étudier le cycle de vie des biosorbants. Dans notre cas, nous avons effectué quatre cycles, chaque cycle comprenant une adsorption-désorption.

Les conditions opératoires pour l'étude de l'adsorption et de la désorption sont énumérées dans les tableaux V-5 et V-6 respectivement.

Tableau V-5 : Paramètres opératoires pour les essais d'adsorption.

pH initial	5
Granulométrie des billes CAB	1,73 mm
Masse du biosorbant	3g
Concentration initiale en métal	6mmole.L ⁻¹
Volume de la solution	1L
Température de l'expérience	ambiante
Vitesse d'agitation	250 tr.min ⁻¹
Temps de contacts	5h

Tableau V-6: Paramètres opératoires pour les essais de désorption.

Eluant	CaCl ₂ 0,1M à pH=2
Granulométrie des billes CA	1,29mm
Granulométrie des billes CAB	1,73 mm
Masse du biosorbant	0,3 g
Concentration du CaCl ₂	0,1mol.L ⁻¹
Volume de la solution	100mL
Température de l'expérience	ambiante
Vitesse d'agitation	250 tr.min ⁻¹
Temps de contact	2h

V.2.4.2. Etude en colonne

Il s'agit d'étudier la capacité de fonctionnement d'un lit de biosorbant (Ca-alginate-biomasse) dans l'élimination des ions métalliques (Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺).

Pour cela nous avons procédé de la manière suivante :

- Nous avons mis dans la colonne 10g de billes CAB, ce qui nous donne une hauteur de lit de 8,50 cm sachant que la hauteur totale de la colonne utilisée est de 14cm et de diamètre intérieur de 1,70 cm.

- Nous avons fait passer à travers le lit une solution contenant un mélange d'ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) avec chacun une concentration de 2 mmol.L^{-1} et un pH de 5, et un débit d'alimentation ascendant de $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$.
- Après la saturation du lit du biosorbant, les billes sont rincées avec de l'eau distillée avant de procéder à la désorption.
- La désorption consiste à faire passer une solution de CaCl_2 $0,1\text{M}$ avec un débit ascendant de $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$, en boucle fermée et ce pendant une durée de 12h.
- A des intervalles de temps réguliers, nous avons effectué des prélèvements afin de suivre l'évolution des concentrations à la sortie de la colonne.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure V-4.

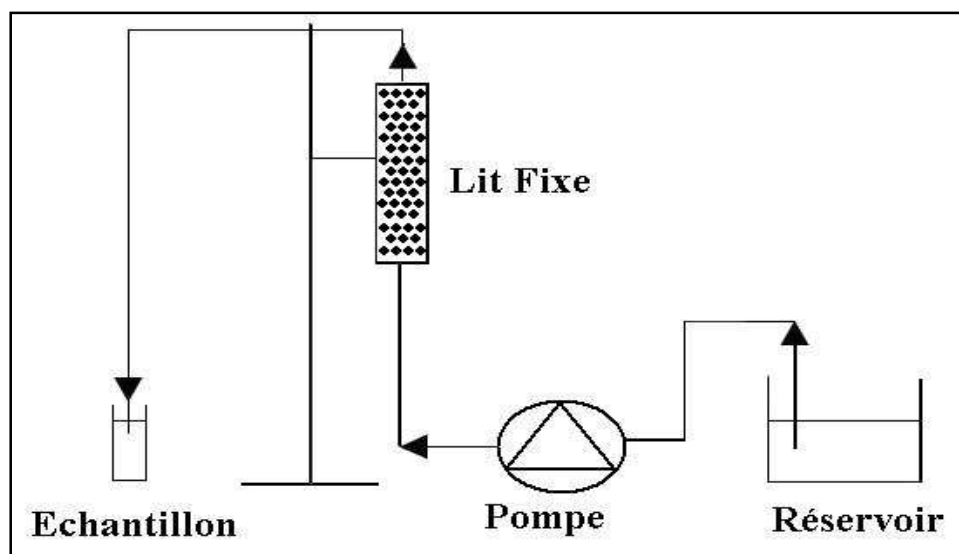


Figure V- 4 : Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption sur une colonne à lit fixe.

V.3. Matériel utilisé

Le tableau V-7 illustre tous les appareils utilisés pour la réalisation de nos expériences.

Tableau V-7: Appareils utilisés durant nos expériences.

Appareillages	Références
Agitateurs magnétiques	GEPRÜFTE SICHERHEIT
Étuve	FIRLABO
Micros-pipettes	TOMOS
pH mètre	HANNA pH 210
Pompe	COLE PARMER, type MASTERFLEX, modèle 77240-00
SAA	PERKIN ELMER SA
MEB couplée à un EDX	PHILIPS ESEM XL 30FEG
Spectromètre IR	NICOLET 380
Diffraction RX	PHILIPS X'PERT
Balance	SARTORIUS BP 221S, précision = 10^{-4} g

V.4. Méthodes d'analyse utilisées

Les méthodes d'analyse des eaux et de caractérisation des biosorbants utilisés dans le cadre de cette étude sont :

- La Spectroscopie d'Absorption Atomique à flamme (SAA);
- La Spectroscopie Infra Rouge à la Transformée de Fourier (IRTF);
- La Microscopie à Balayage Électronique (MEB).

V.4.1. Spectrométrie d'absorption atomique

• Principe

La spectrométrie d'adsorption 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 λ . Ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques [1].

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 (équation IV-2) [1]:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

IV – 2

Où:

- $A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$: l'absorbance de la flamme;
- I_0 : l'intensité du faisceau émis;
- I : l'intensité du faisceau après la traversée de la flamme;
- ε : le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);
- l : longueur de la flamme traversée (cm).

Le spectromètre utilisé pour l'analyse des métaux Cu, Zn, Ni et Ca est de marque PERKIN ELMER SA composé d'une lampe à cathode creuse 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. Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant pour les trois éléments dosés (Cu, Zn et Ni) un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ 2500°C. La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur où elle est transformée en aérosol (dispersion colloïde de gouttes de liquide dans un gaz). Cet aérosol pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les ions 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 adsorbant 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 [1].

Un étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère des sels suivants: CuCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 et CaCl_2 . Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée.

Le tableau V-8 donne les limites de détection des éléments Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Ca^{2+} et les courbes d'étalonnages pour différents métaux analysés sont données en annexe 2.

Tableau V-8: Les limites de détection des éléments Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Ca^{2+} .

Elément	Gamme de dosage (mg.L^{-1})	Longueur d'onde (cm^{-1})
Cu^{2+}	5,8 - 300	249,2
Zn^{2+}	0,018 - 1	213,9
	79 - 3500	307,6
Ni^{2+}	4,2 - 200	323,3
Ca^{2+}	0,092 - 4	422,7

La figure V-5, représente le schéma de base de la SAA.

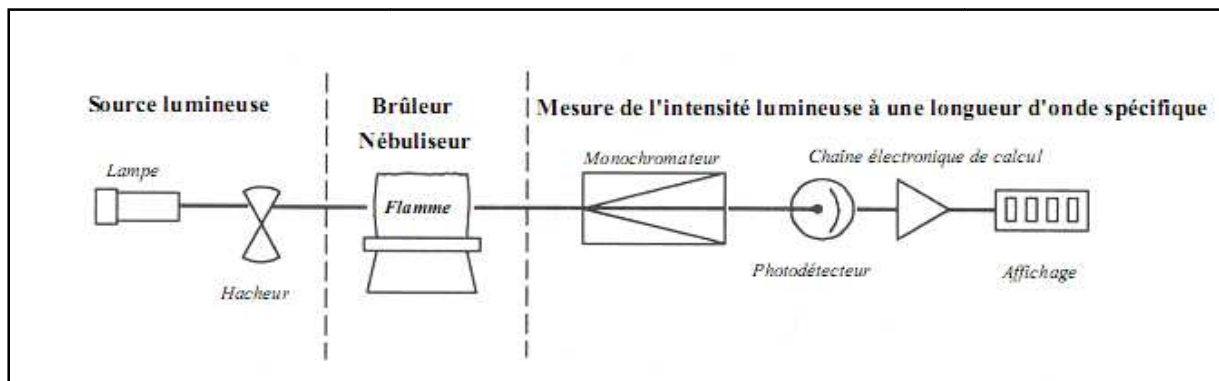


Figure V-5: Schéma de base d'un spectromètre d'absorption atomique.

V.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

- **Principe**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption; cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [2].

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

V.4.3. Microscope électronique à balayage

- **Principe**

Cette technique est basée sur le principe des interactions électron - matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules. Des détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire l'image de la surface de l'échantillon. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées [3].

Les interactions entre le faisceau d'électrons et la matière génèrent également des rayons X dont l'analyse, par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX), permet d'accéder à la composition élémentaire de l'échantillon [4].

Donc le MEB, associé à tous ses périphériques, permet de recueillir des informations à caractères :

- **Cristallographiques:** identification de la structure cristalline ;
- **Structurale:** étude de l'organisation de la structure atomique ;
- **Morphologique:** taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions [5].

Bibliographie chapitre V

- [1] "Méthode spectrométriques d'analyse et de caractérisation" Ecole des mines Saint-Etienne, capture par mémo web à partir de : [http : //www.emse.fr/](http://www.emse.fr/)
- [2] **BIOPHY Research** « Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ». 2007.
- [3] **F. Maurice, L.Meny. R.Tixier**, " microscope électronique à balayage ", Ecole d'été de St –martin d'Hers, (1978).
- [4] **LRCCP**, « Nouveau microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse X »
- [5] **C-J-G. Plummer**, « Caractérisation des polymères par microscopie électronique », Techniques de l'ingénieur, AM 3282, 2001, PP 1-7.

CHAPITRE VI

Résultats et discussion

VI.1. Introduction

Dans ce chapitre figure la présentation de nos différents résultats obtenus lors de cette étude ainsi que leur interprétation.

La première partie de ce chapitre, consiste à observer le comportement des trois adsorbants mentionnés précédemment en système discontinu (en batch) en suivant plusieurs paramètres à savoir : L'influence du pH, l'influence de la concentration initiale en métaux et l'influence du temps de contact. Tout en restant dans le système discontinu, une étude visant à évaluer les cycles de vie du biosorbant a été réalisée (CAB).

La deuxième partie, a pour but d'étudier en système continu l'adsorption d'une solution contenant un mélange d'ions (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) à pH 5 sur les billes CAB.

VI.2. Adsorption en système batch

L'étude en réacteur statique (en batch) permet d'évaluer l'influence des paramètres physico-chimiques sur les capacités d'adsorption des trois métaux. Une étude comparative entre les trois adsorbants utilisés basés sur leurs capacités d'adsorption dans le cas d'un métal seul (Zn) et dans le cas d'un mélange de trois éléments métalliques à savoir Cu, Zn et le Ni a été réalisé. Ces trois métaux se retrouvent généralement dans la plupart des effluents industriels et en plus sont situés dans une même période du tableau périodique avec des propriétés physiques voisines; mais ils se comportent différemment vis-à-vis des adsorbants en solutions aqueuses.

VI.2.1. Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption

VI.2.1.1. Influence du pH sur la capacité d'adsorption

1. Observation

Le pH initial de la solution est un paramètre qui joue un rôle très important dans les phénomènes de biosorption et peut être à l'origine du type de mécanisme mis 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 initial de la solution pourraient, de manière significative, influencer la biosorption. Nous avons étudié l'influence du pH initial sur les capacités d'adsorption de trois métaux en utilisant soit CAB, soit CA ou B comme sorbant. La figure

VI-1, montre l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions métalliques dans une solution contenant un mélange de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} pour les adsorbants CAB, CA et B.

Les résultats de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du métal (Zn) pris séparément sur les trois adsorbants sont représentés sur la figure VI-2.

Nous constatons une tendance croissante de la capacité d'adsorption du métal avec l'augmentation du pH initial pour tous les sorbants utilisés jusqu'à un pH optimal autour de 5. Au delà de ce pH, la capacité d'adsorption diminue. Cette diminution peut être attribuée aux phénomènes de précipitation des ions métalliques au voisinage de la surface des biosorbants.

Nous remarquons aussi que l'efficacité du biosorbant est très faible pour le Ni^{2+} , contrairement au Cu^{2+} et au Zn^{2+} . Ceci nous laisse penser que le biosorbant a plus d'affinité pour le Cu^{2+} que pour le Zn^{2+} et le Ni^{2+} . Pour tous les trois biosorbants utilisés, la capacité d'adsorption dans la solution contenant un mélange d'ions métalliques suit l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Le cuivre reste l'élément le mieux adsorbé par rapport au zinc et au nickel.

Quant au pH optimal de la biosorption, il est lié aussi à la solubilité des ions métalliques. Nous voyons, par exemple que la capacité d'adsorption optimale dans la solution contenant un mélange de trois ions métalliques est de l'ordre de $26,140 \text{ mg.g}^{-1}$, $15,988 \text{ mg.g}^{-1}$ et $9,678 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour le cuivre, zinc et nickel pour l'adsorbant CAB.

Par ailleurs, nous constatons que la capacité d'adsorption des trois ions métalliques est plus importante pour les billes CA. Par contre, elle est moins importante pour le B.

Cette différence dans la capacité d'adsorption du métal peut être due aux propriétés des ions métalliques (par exemple taille, poids atomique, potentiel de réduction) et à des propriétés du biosorbant (par exemple structure du biosorbant, nature des groupements fonctionnels). D'autre part, nous notons que la capacité d'adsorption du Zn est plus grande étant seule que dans un mélange d'ions comme le montre le tableau VI-1. Ce qui explique que dans un effluent industriel, qui contient une variété d'ions métalliques, la compétition entre ces ions détermine leur capacité à s'adsorber sur la surface des adsorbants.

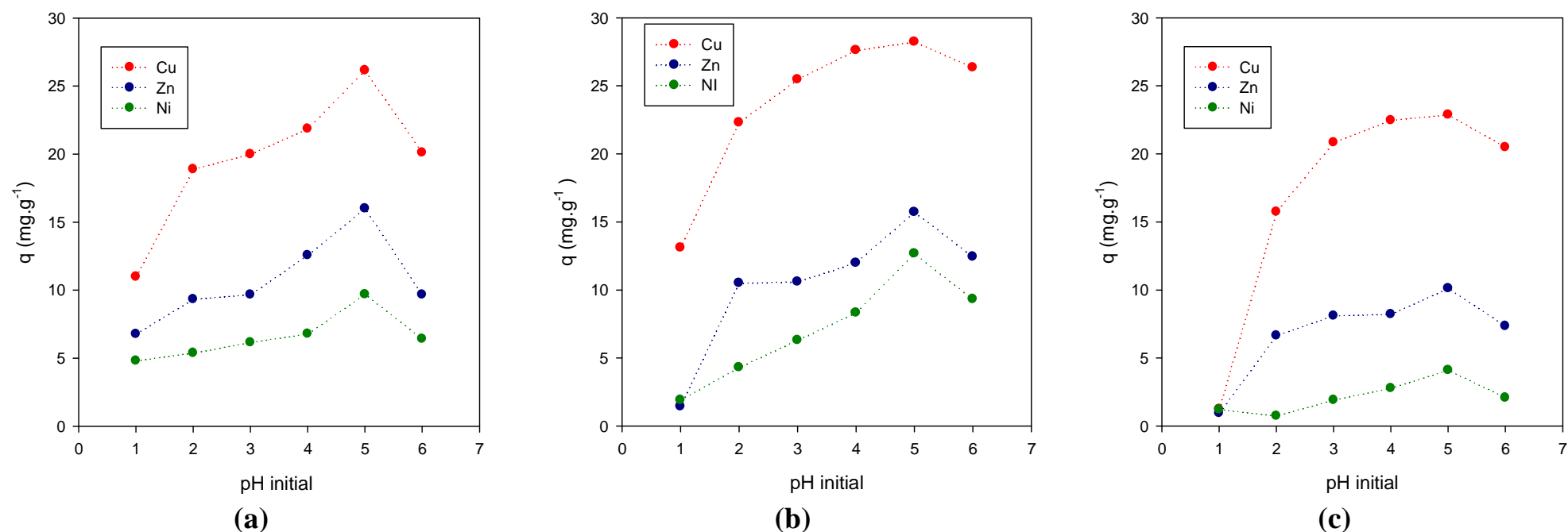


Figure VI-1: Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial des trois ions métalliques en solution mélange pour chaque adsorbant CAB, CA et B.

((a): CAB, (b): CA, (c): B ; température ambiante ; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[Cu^{2+}]_0 = 2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Zn^{2+}]_0 = 2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Cu^{2+}]_0 = 2\text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads} = 3\text{g.L}^{-1}$).

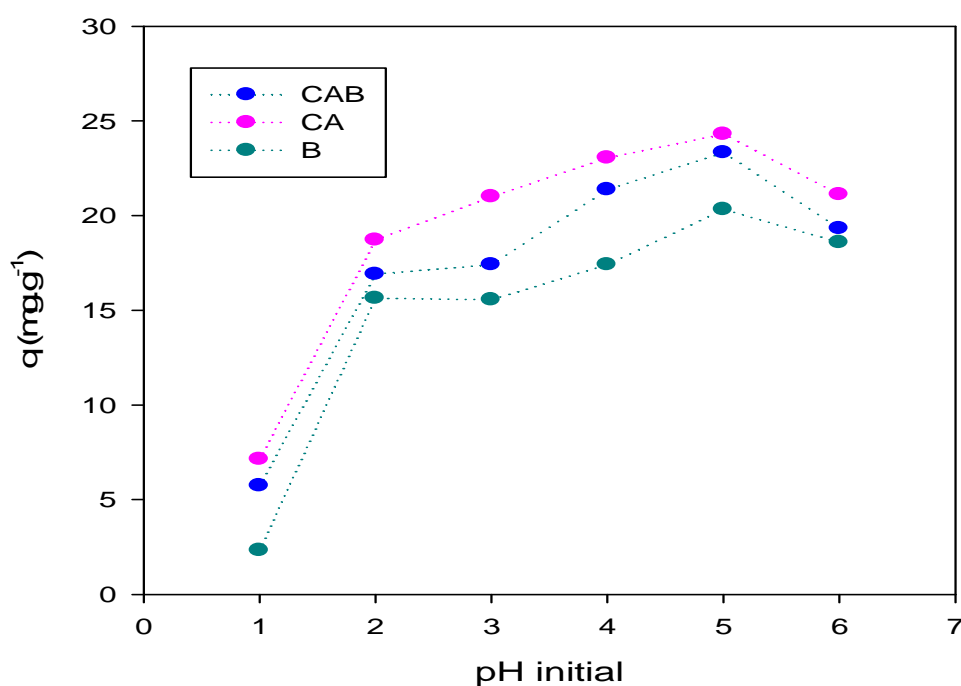


Figure VI-2: Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial du métal Zn pris seul pour les trois adsorbants.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[Zn^{2+}]_0 = 2\text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads} = 3\text{g.L}^{-1}$).

Le tableau VI-1 représente les valeurs des capacités d'adsorption au pH optimal pour Zn seul et pour le mélange des trois ions métalliques.

Tableau VI-1 : Valeurs des capacités d'adsorption maximales à pH 5 et des concentrations molaires de 2mmol.L^{-1} pour chaque ion métallique.

Adsorbant	Capacité d'adsorption q_m (mg.g ⁻¹) Mélange d'ions			q_m (mg.g ⁻¹) Zn seul
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
CAB	26,140	15,988	9,678	23,320
CA	28,233	15,713	12,667	24,300
B	22,863	10,103	4,093	20,330

2. Interprétation des résultats

Ces résultats montrent que le pH est un facteur essentiel à prendre en considération dans les mécanismes de fixation des métaux. La dépendance de la capacité d'adsorption en fonction du pH peut être expliquée en considérant la nature du biosorbant. Les biosorbants

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. Le pH intervient sur l'état d'ionisation du biosorbant et donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des ions métalliques. En effet ces groupements peuvent se trouver sous forme protonée, déprotonée, ou neutre selon le pH de la solution.

En diminuant le pH, les groupements carboxyliques se protonent progressivement, devenant moins accessibles aux ions métalliques chargés positivement. Avec l'augmentation du pH, les groupements carboxyliques des biosorbants libèrent les ions H^+ favorisant ainsi la fixation des ions métalliques chargés négativement ce qui entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption sur la surface des biosorbants.

L'effet du pH peut s'expliquer par rapport à la concurrence entre les ions H_3O^+ et les ions métalliques. A 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 biosorbants, 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 biosorbants. Par conséquent, la capacité d'adsorption du métal augmente avec le pH dans la limite de sa solubilité.

Les figures VI-3 et VI-4 (solution mélange et solution Zn respectivement) nous donnent la variation du pH final ou pH d'équilibre de biosorption en fonction du pH initial pour les trois adsorbants. Nous remarquons que les biosorbants se comportent de la même manière avec le métal seul ou en mélange; le pH final augmente 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. En analysant les figures VI-3 et VI-4, nous constatons que la quantité des protons H^+ échangée avec les adsorbants est plus importante pour des pH faible à l'inverse de la capacité d'adsorption des ions métalliques. Nous pouvons ainsi déduire que l'adsorption peut être dûe 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 nos différents biosorbants.

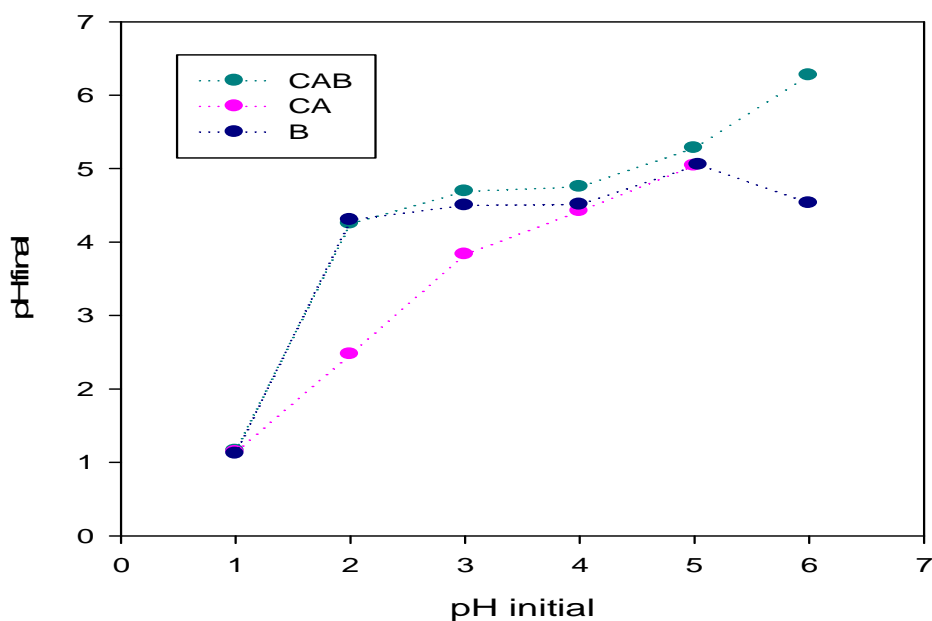


Figure VI-3: Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution mélange.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[Cu^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Zn^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Cu^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads}=3\text{g.L}^{-1}$).

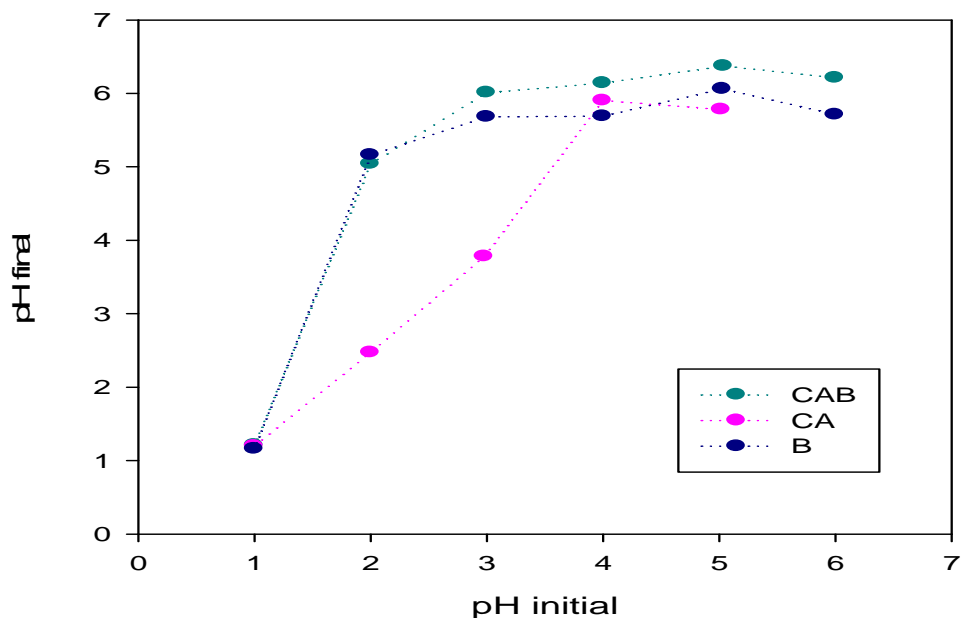


Figure VI-4: Variation du pH final en fonction du pH initial pour la solution Zn.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[Zn^{2+}]_0=2\text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads}=3\text{g.L}^{-1}$).

VI.2.1.2. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

L'étude de l'influence du temps de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant sur la capacité d'adsorption est une étape importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Nous avons suivi aussi l'évolution de pH du milieu réactionnel au cours du temps car il peut varier d'une manière significative, modifiant ainsi le comportement entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Les figures VI-5 et VI-6 montrent l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps à pH initial égal à 5 pour les deux solutions: mélange et Zn respectivement et cela pour les trois sorbants.

A mesure que le temps de contact augmente, les capacités d'adsorption augmentent jusqu'à atteindre un pallier qui correspond à un équilibre adsorbât-adsorbant. Ces variations de la capacité d'adsorption peuvent être dues au fait qu'au commencement, tous les sites d'échange de l'adsorbant sont vides et la concentration des ions métalliques est grande. Et puis, cette variation diminue jusqu'à ce que la concentration résiduelle devienne relativement constante.

Pour le biosorbant B, nous avons observé que 30 min de contact est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les trois métaux à pH initial égal à 5 (figure VI-5). Pour l'adsorbant CAB, le temps d'équilibre est autour de 60min, par contre pour l'adsorbant CA, il a fallu plus de 75 min.

Les mêmes observations ont été notées pour un pH égal à 1 (figure VI-7) dans la solution mélange pour les trois biosorbants et à pH égal à 3 (figures VI-8 et VI-9) dans la solution mélange et solution Zn respectivement et cela pour les trois biosorbants.

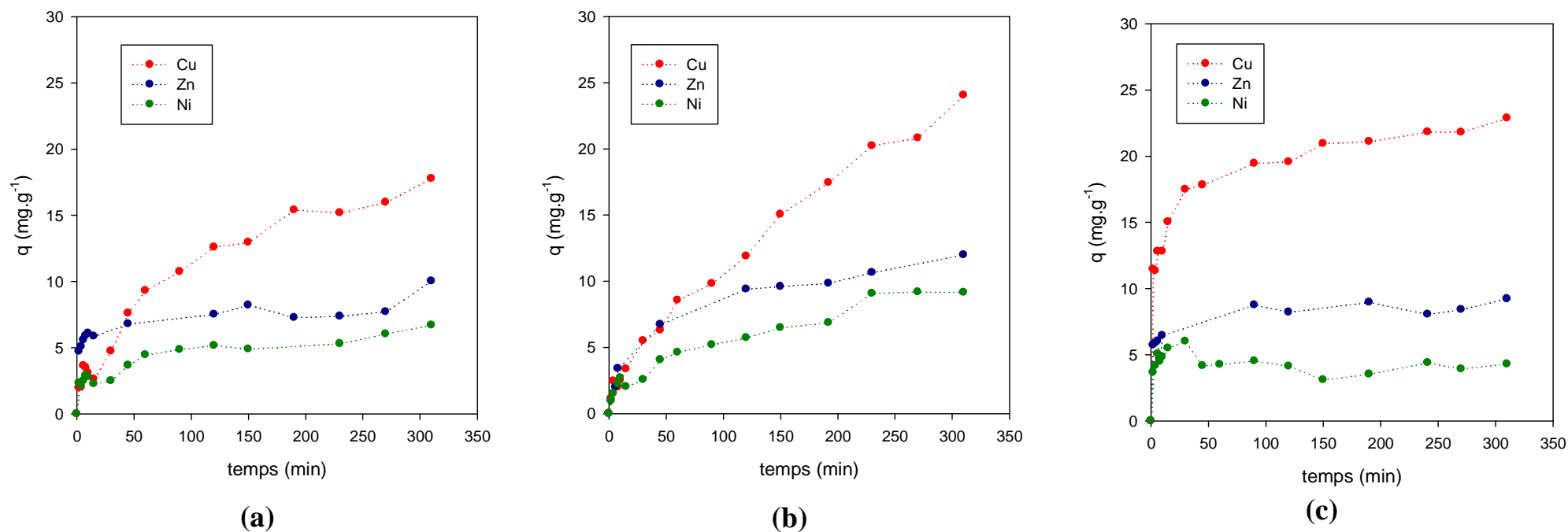


Figure VI-5: Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à $\text{pH}=5$.

((a): CAB, (b): CA, (c): B ; température ambiante ; $\text{pHi}=5$; vitesse d'agitation = $250\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{ads}=3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

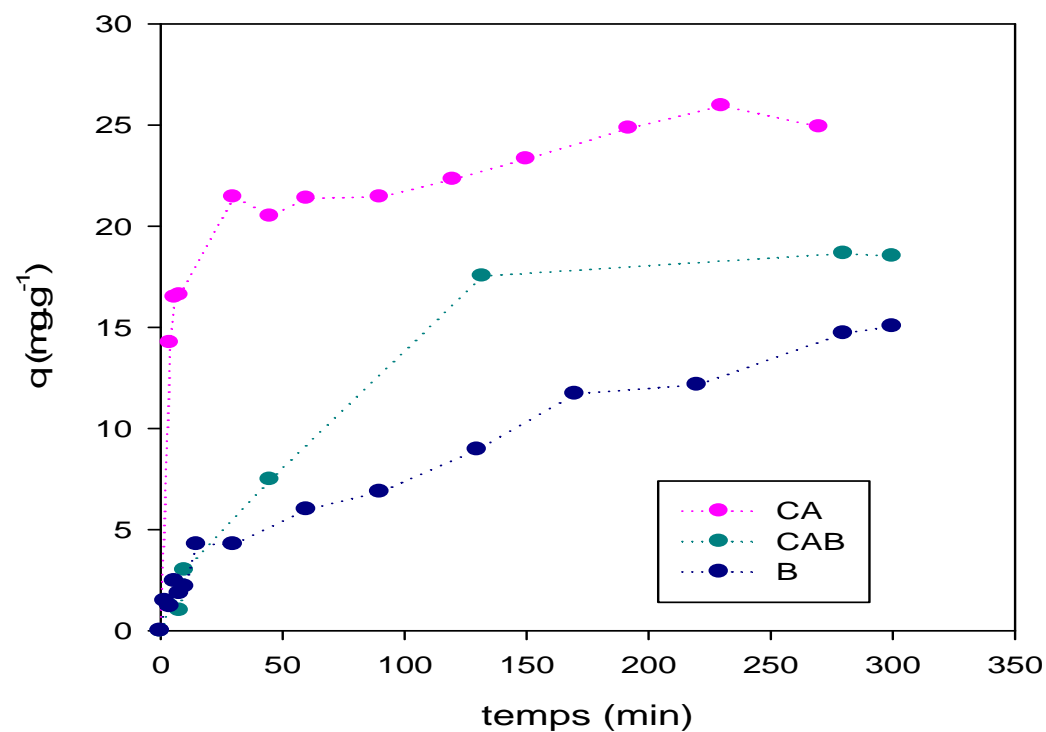


Figure VI-6: Evolution de la capacité d'adsorption de l'ion métallique Zn pris seul en fonction du temps à pH=5.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; $pH=5$; vitesse d'agitation = 250tr.min^{-1} ; $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 2 \text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads} = 3 \text{g.L}^{-1}$).

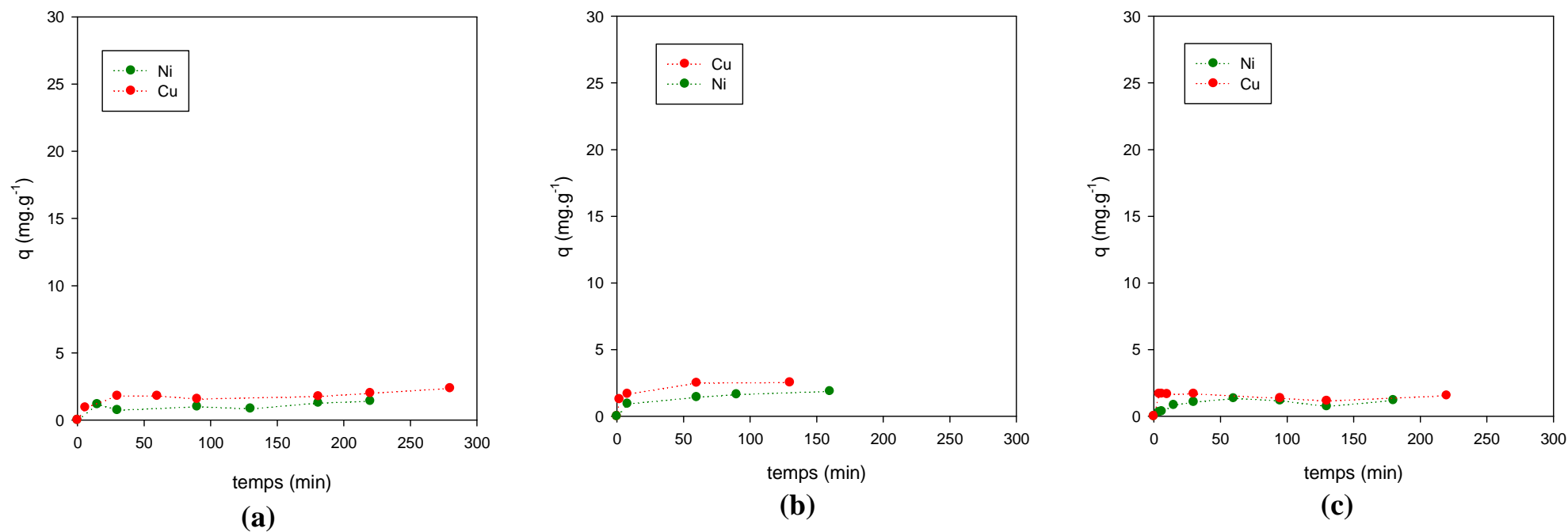


Figure VI-7: Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à $\text{pH}=1$.

((a): CAB, (b): CA, (c): B ; température ambiante ; $\text{pHi}=1$; vitesse d'agitation = $250\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{ads}=3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

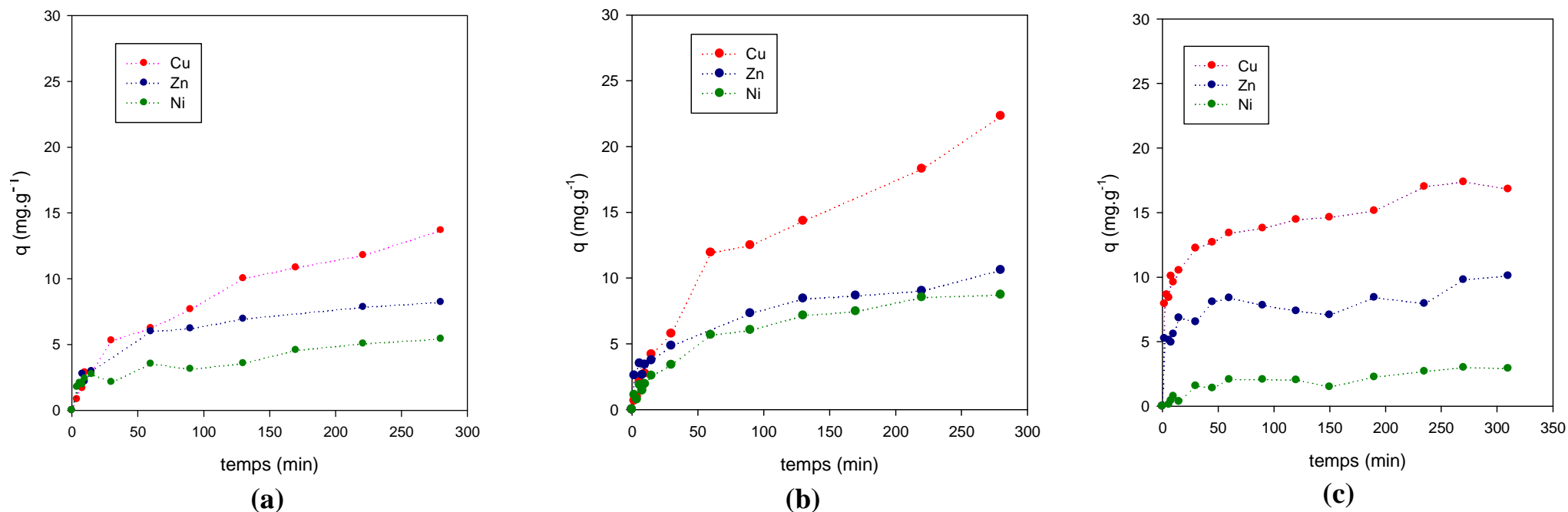


Figure VI-8: Evolution de la capacité d'adsorption d'un mélange d'ion métallique en fonction du temps à $\text{pH}=3$.

((a): CAB, (b): CA, (c): B ; température ambiante ; $\text{pHi}=3$; vitesse d'agitation = $250\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0=2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{ads}=3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

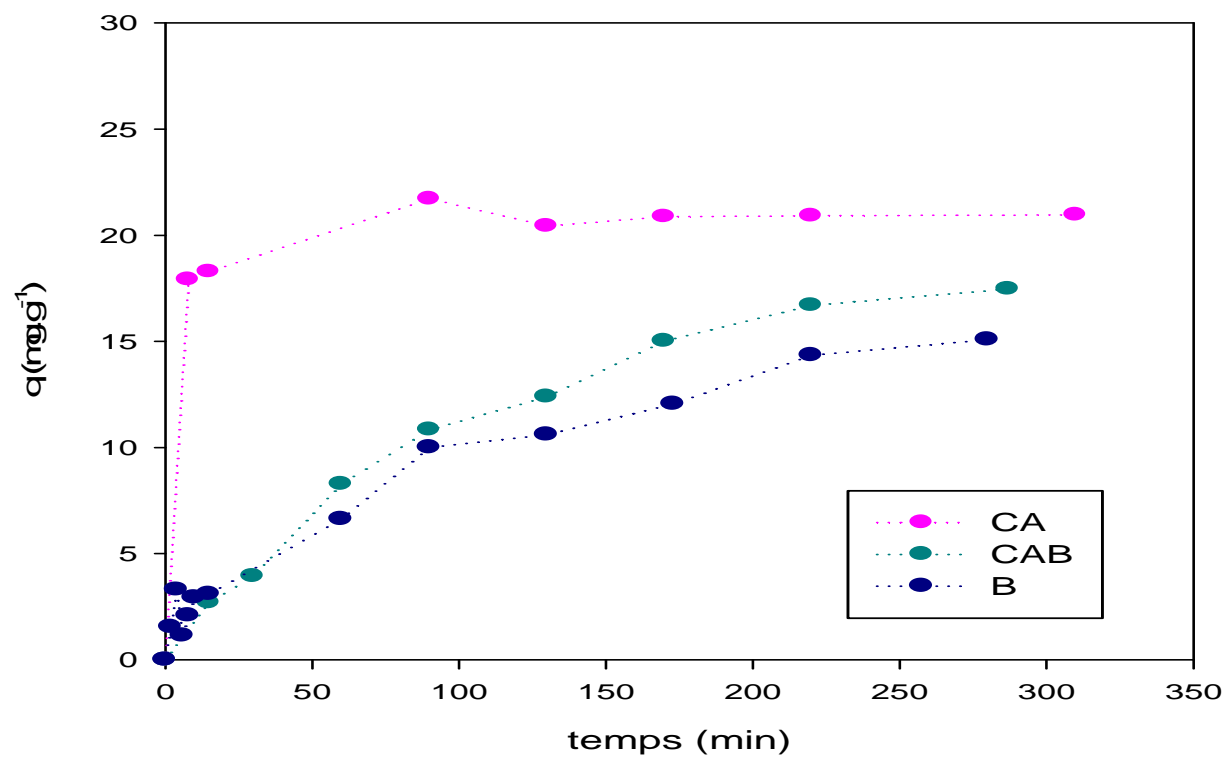


Figure VI-9: Evolution de la capacité d'adsorption de l'ion métallique Zn pris seul en fonction du temps à pH=3.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; $pH=3$; vitesse d'agitation = $250 \text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$; $[Zn^{2+}]_0 = 2 \text{mmol} \cdot L^{-1}$; $C_{ads} = 3 \text{g} \cdot L^{-1}$).

Les quantités de Ca^{2+} relarguées par les trois biosorbants, au cours du temps pour la solution contenant un mélange des ions métalliques et pour la solution contenant du Zn sont représentées sur les figures VI-10 et VI-11 respectivement. Nous constatons que la concentration du Ca^{2+} suit la même évolution que celle de la capacité d'adsorption des ions métalliques. Plus la capacité d'adsorption des ions métalliques est importante, plus la quantité relarguée par le biosorbant est importante, ce qui confirme que l'adsorption peut être dûe en partie à un phénomène d'échange ionique.

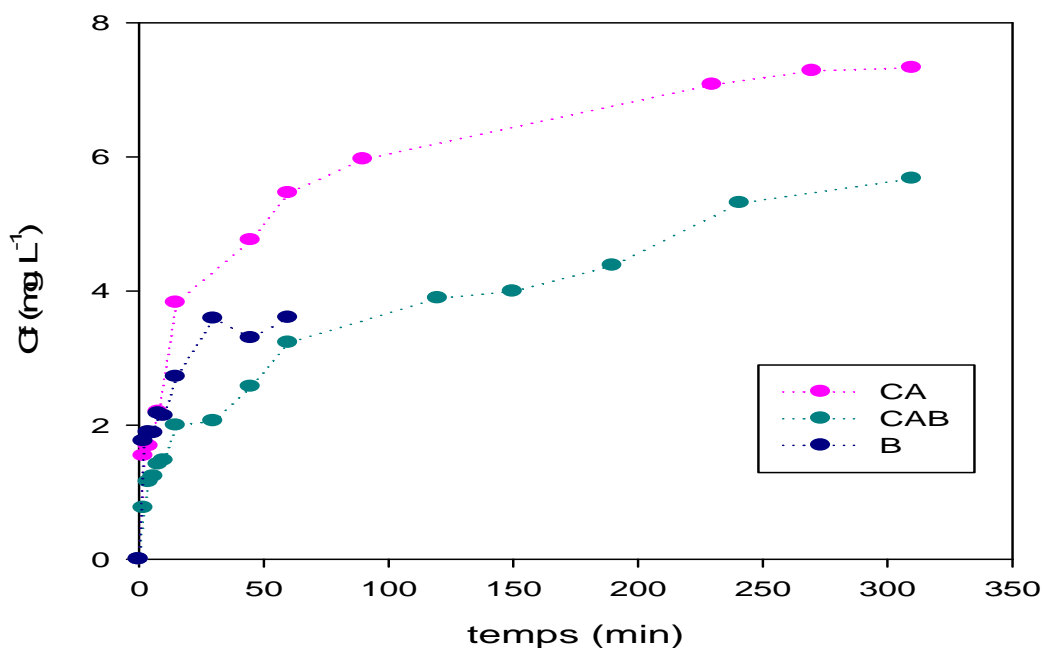


Figure VI-10: Evolution de la concentration finale du Ca^{2+} dans la solution mélange au cours du temps à pH=5.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; $\text{pHi}=5$; vitesse d'agitation = 250tr.min^{-1} ; $C_{\text{ads}}=3\text{g.L}^{-1}$).

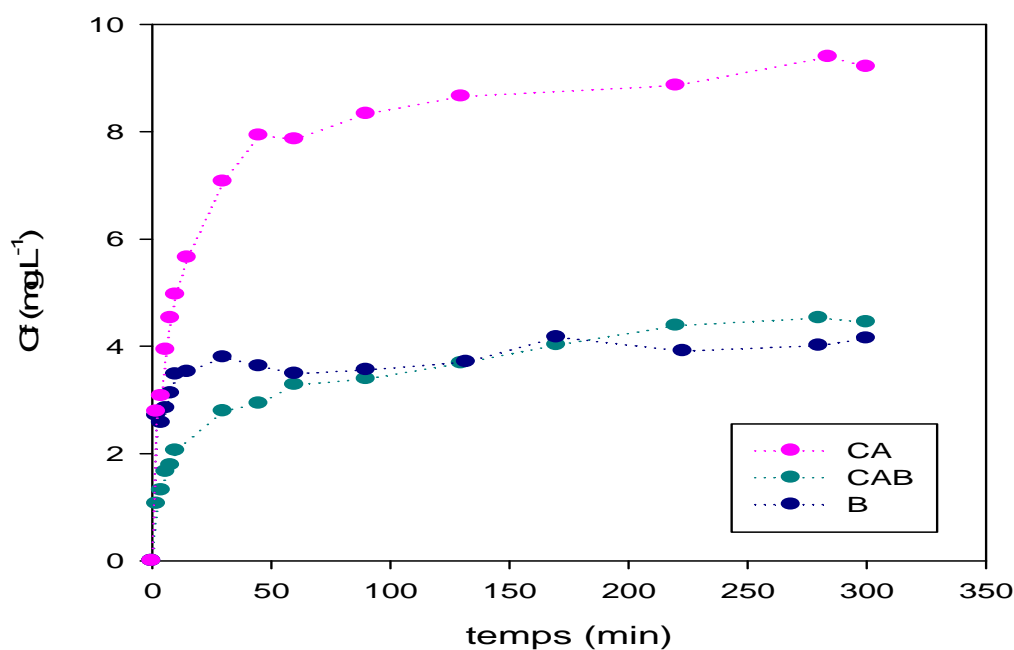


Figure VI-11: Evolution de la concentration finale du Ca^{2+} dans la solution Zn au cours du temps à pH=5.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; $\text{pHi}=5$; vitesse d'agitation = $250\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $C_{\text{ads}}=3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Le pH de la solution augmente avec l'augmentation de la capacité d'adsorption au cours du temps pour les différents adsorbants comme nous le montrent les figures VI-12 et VI-13.

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

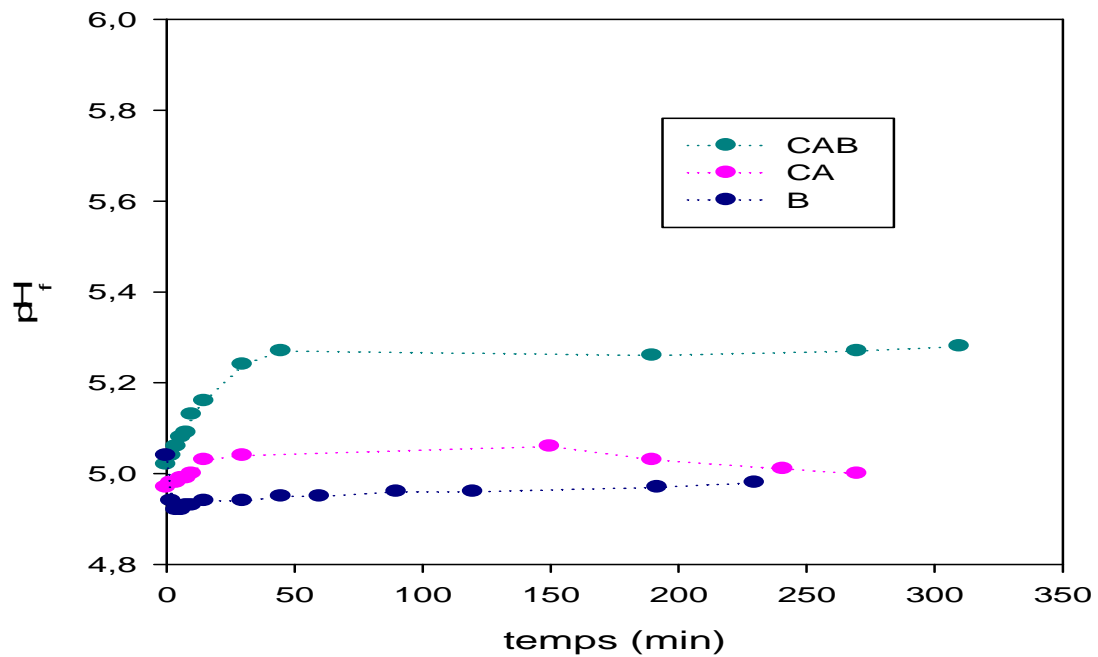


Figure VI-12: Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution mélange à pH=5.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; $pH_i=5$; vitesse d'agitation = 250tr. min^{-1} ; $[Cu^{2+}]_0=2 \text{mmol.L}^{-1}$; $[Zn^{2+}]_0=2 \text{mmol.L}^{-1}$; $[Ni^{2+}]_0=2 \text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads}=3 \text{g.L}^{-1}$).

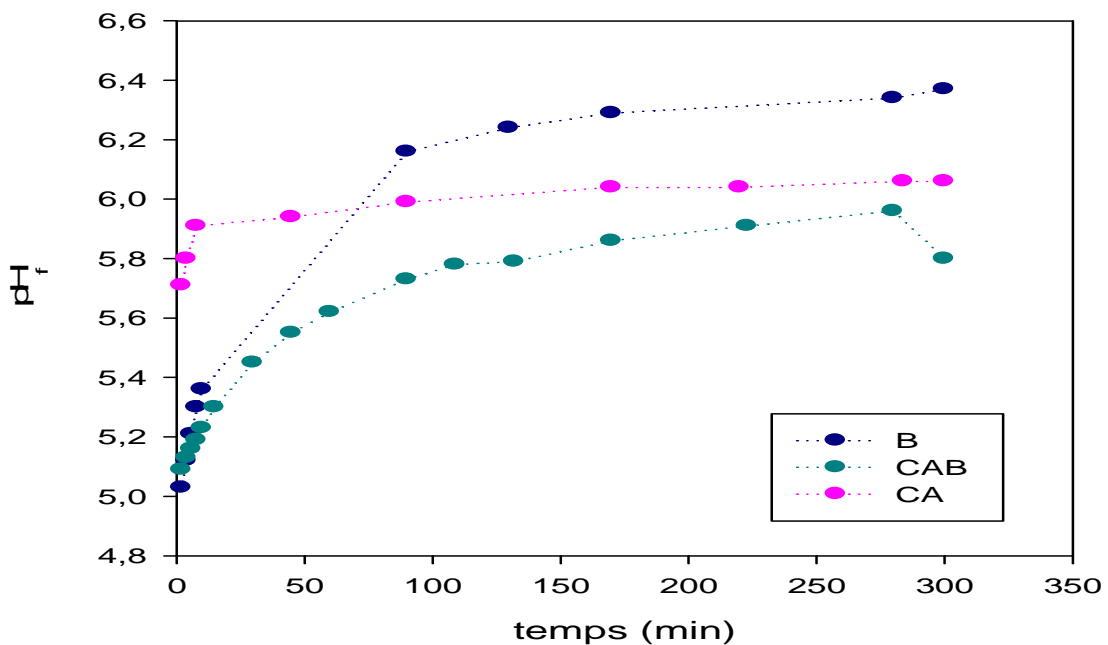


Figure VI-13: Variation du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour la solution Zn à pH=5.

(CAB, CA et B ; température ambiante ; $pH_i=5$; vitesse d'agitation = 250tr. min^{-1} ; $[Zn^{2+}]_0=2 \text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads}=3 \text{g.L}^{-1}$).

VI .2.1.3. Effet de la concentration initiale du métal sur la capacité d'adsorption

Pour tester la faisabilité du procédé de traitement des effluents métallifères, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale des ions métalliques. Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, une gamme de concentration initiale des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} allant de 0,01 jusqu'à 20 mmol.L^{-1} a été utilisée.

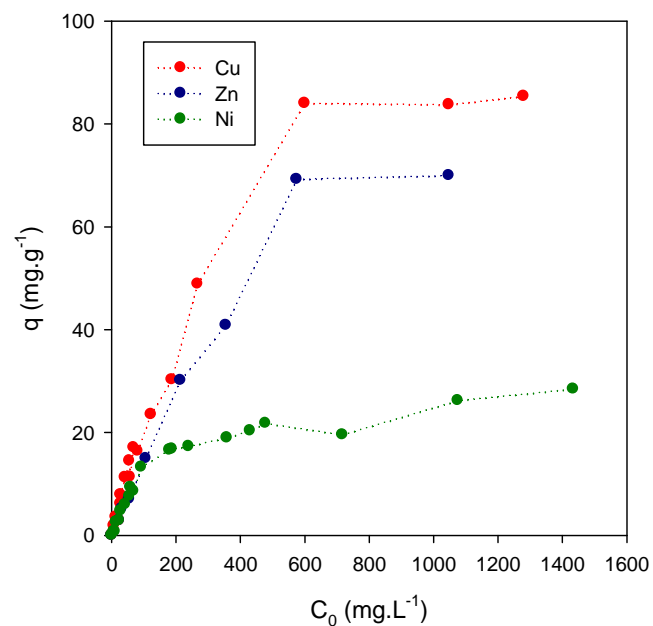
La Figure VI-14 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption d'un mélange d'ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} pour les biosorbants CAB, CA et B à pH égal à 5.

La figure VI-15 montre l'effet de la concentration initiale du Zn sur la capacité d'adsorption des biosorbants CAB, CA et B à pH égal à 5.

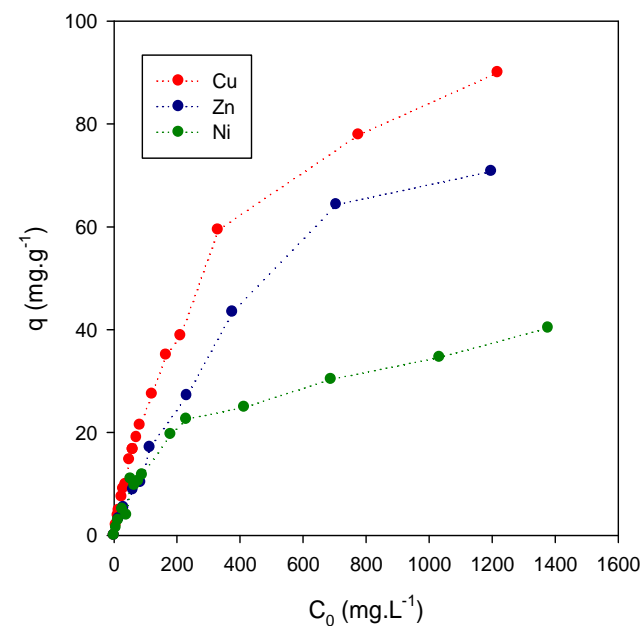
Il convient de noter que durant tout le processus de biosorption, relativement aux valeurs des constantes de solubilité des hydroxydes métalliques et au pH du milieu, il n'y a pas eu de précipitation et ce lors de toutes les expériences.

Nous constatons que la capacité d'élimination des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} par les trois biosorbants CAB, CA et B, augmente avec l'accroissement de la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle, la fixation des ions reste approximativement constante; cela s'explique par la saturation des sites actifs.

Nous constatons également que la plus grande capacité de biosorption est obtenue avec les ions Cu^{2+} . La plus faible capacité est obtenue avec les ions Ni^{2+} . Nous observons, par ailleurs, que l'adsorbant CA dispose d'une capacité d'adsorption plus élevée que celles du biosorbant CAB.



(a)



(b)

Figure VI-14: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions métalliques dans le mélange.

((a): CAB, (b): CA ; température ambiante ; $pH=5$; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[Cu^{2+}]_0 = 2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Zn^{2+}]_0 = 2\text{mmol.L}^{-1}$; $[Cu^{2+}]_0 = 2\text{mmol.L}^{-1}$; $C_{ads} = 3\text{g.L}^{-1}$).

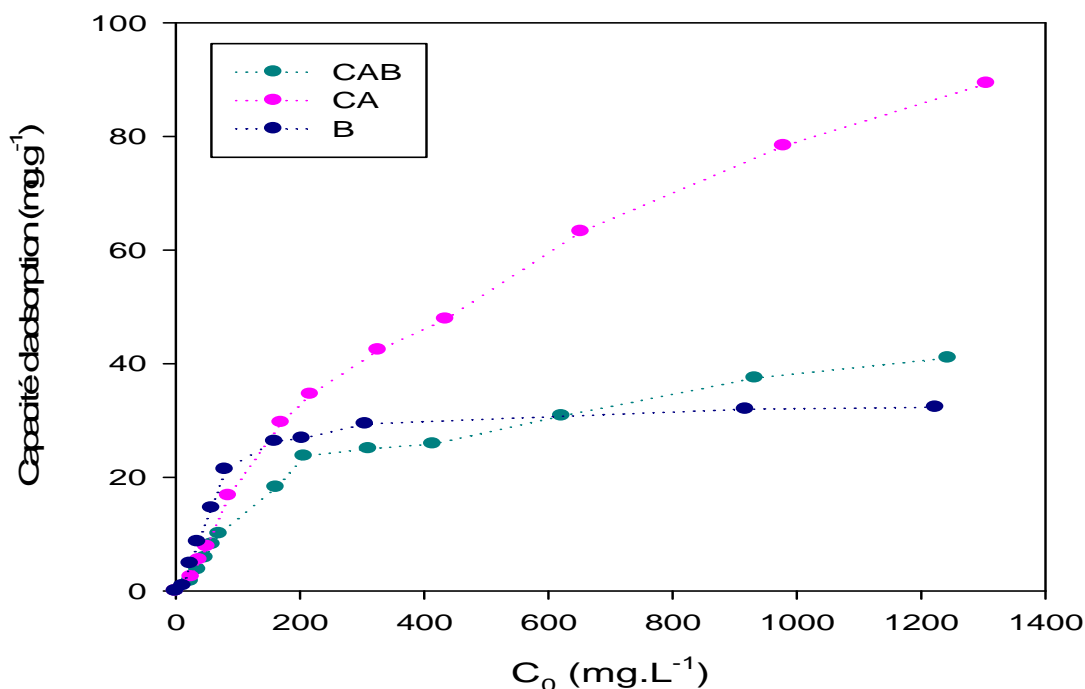


Figure VI- 15: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Zn^{2+} .

(CAB, CA et B ; température ambiante ; $pH=5$; temps de contact 24h ; sous agitation ; $[Zn^{2+}]_0 = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$; $C_{ads} = 3 \text{ g.L}^{-1}$).

Les capacités maximales expérimentales d'adsorption des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} sur les billes CA, CAB et B sont résumées dans le tableau VI-2 pour les deux solutions mélange et Zn.

Tableau VI-2 : Valeurs des capacités d'adsorption maximales à $pH=5$ des trois ions métalliques pour les trois adsorbants en solution mélange et solution Zn.

Adsorbant	Mélange d'ions métalliques			Solution de Zn seul
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
CA	89,990	70,770	40,320	89,33
CAB	85,400	69,980	28,423	41,00
B	-	-	-	32,33

VI .2.1.4. Etude de cycle de vie

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'adsorbât et la régénération du biosorbant pour un autre cycle.

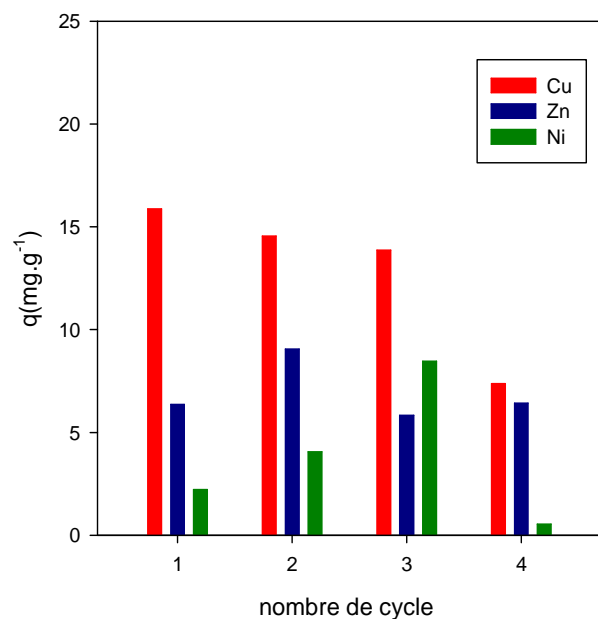
Afin de montrer la réutilisabilité des biosorbants, le cycle adsorption - désorption des ions métalliques a été répété quatre fois en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles citées en chapitre V.

Les billes CAB ont été régénérées en batch avec CaCl_2 comme éluant à une concentration de 0,1M et un pH autour de 2.

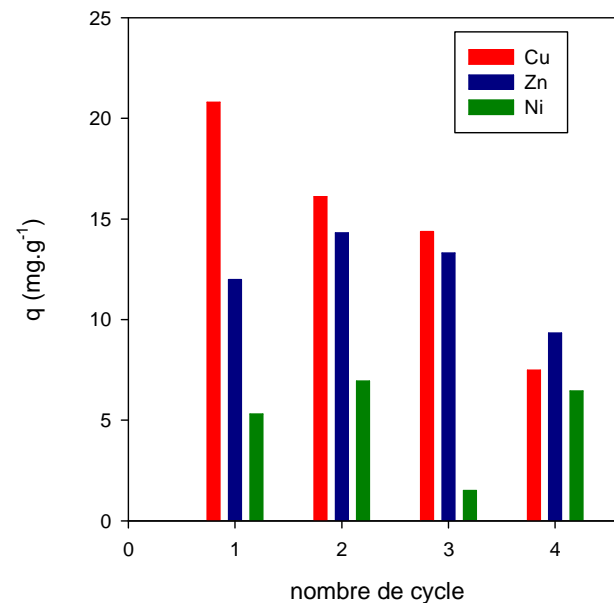
La figure VI-16 donne l'évolution de la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} en fonction du nombre de cycle respectivement avec et sans CaCl_2 comme éluant à pH égal à 2. La capacité d'adsorption globale exprimée en mmole.g^{-1} en fonction du nombre de cycle est représentée sur la figure VI-17. Nous constatons que la capacité d'adsorption globale durant les trois premiers cycles reste relativement constante puis diminue de 40% durant le quatrième cycle pour les deux solutions éluantes. Toutefois, l'utilisation d'une solution éluante sans CaCl_2 peut diminuer les propriétés mécaniques du biosorbant CAB. A rappeler que dans CAB, le Ca^{2+} joue le rôle d'un agent de réticulation et il est au centre de la formation d'un réseau polymérique de molécules de polysaccharides. Il convient de noter que le mécanisme d'élution pourrait impliquer un échange ionique entre soit $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{Ca}^{2+}$ et Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} .

Pour le cas d'un mélange des trois ions métalliques, nous constatons que la diminution de la capacité de l'un des ions est compensée par l'augmentation de l'autre ion.

Ces résultats prouvent que des billes CAB pourraient être utilisées plusieurs fois dans le traitement des effluents métallifères.



(a)



(b)

Figure VI-16: Capacité d'adsorption en fonction du nombre de cycle de vie des billes CAB dans une solution contenant un mélange des trois ions métalliques.

((a): Eluant CaCl_2 , (b): Sans CaCl_2 ; température ambiante ; vitesse d'agitation = 250tr.min^{-1} ; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 6 \text{mmol.L}^{-1}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 6 \text{mmol.L}^{-1}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 6 \text{mmol.L}^{-1}$).

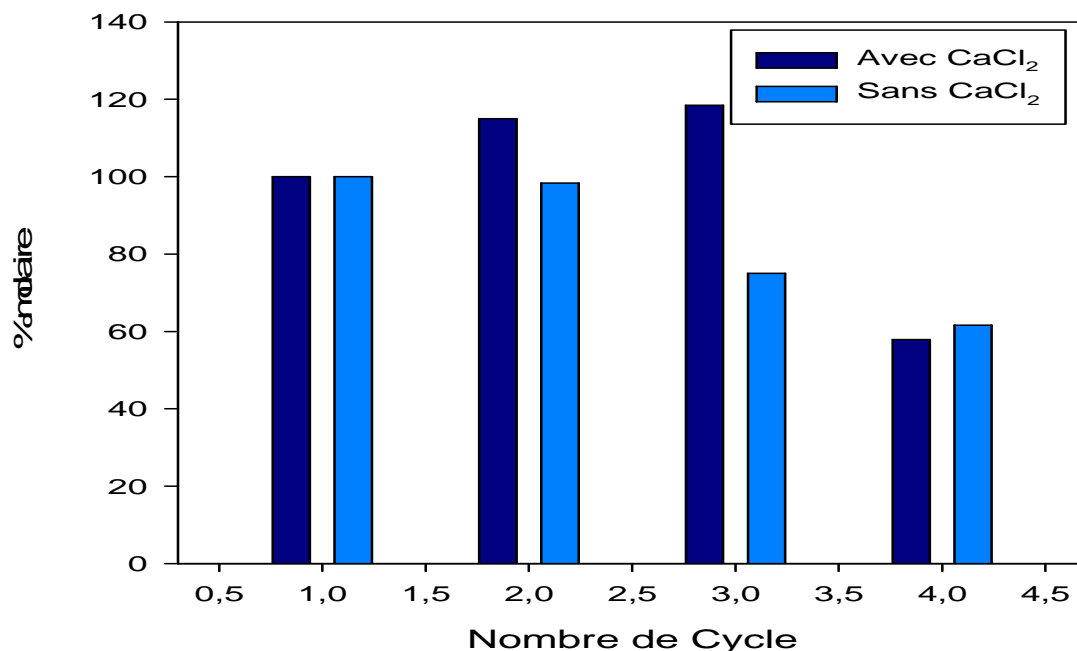


Figure VI-17: Capacité d'adsorption en % molaire en fonction du nombre de cycle de vie des billes CAB dans une solution contenant un mélange des trois ions métalliques.

(*Désorption avec CaCl₂ et sans CaCl₂; température ambiante ; vitesse d'agitation= 250tr.min⁻¹ ; [Cu²⁺]₀=6mmol.L⁻¹ ; [Zn²⁺]₀=6mmol.L⁻¹ ; [Ni²⁺]₀=6mmol.L⁻¹).*)

VI.2.2. Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption

VI.2.2.1. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour tester les données expérimentales. A cet égard, nous avons examiné et appliqué les modèles cités ci-après sur nos résultats obtenus.

- Pseudo premier ordre;
- Pseudo second ordre.

a. Cinétique pseudo premier ordre

Elle obéit alors à l'équation VI-1:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{VI - 1}$$

Où:

- K_1 : constante de vitesse (min⁻¹);
- q_t : capacité d'échange à l'instant t (mg.g⁻¹);

- q_e : capacité d'échange à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Après intégration, nous trouvons:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_t \cdot t \quad \text{VI - 2}$$

Le modèle de pseudo premier ordre de Lagergren est:

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad \text{VI - 3}$$

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe $-\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right)$ en fonction du temps t pour chaque biosorbant et à différent pH.

1. Système constitué d'un mélange d'ion métallique

Les figures VI-18 et VI-19 représentent l'évolution de la fonction $\ln((q_e - q_t)/q_e)$ en fonction du temps de sorption respectivement pour une solution contenant un mélange d'ions métalliques et une solution de Zn.

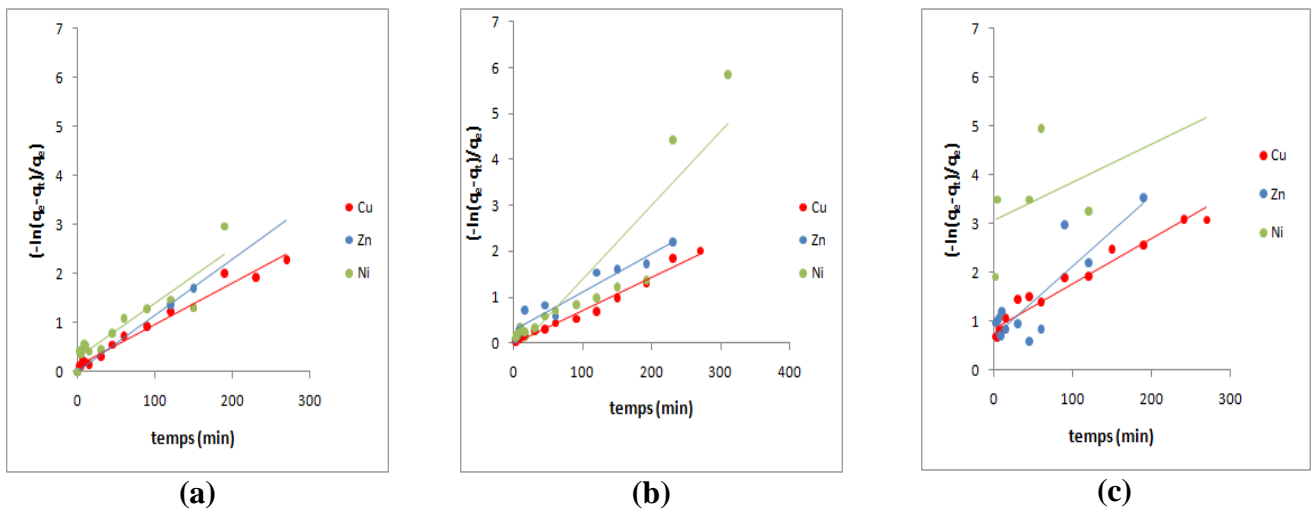


Figure VI-18: Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH 5. ((a): CAB, (b): CA, (c): B)

2. Système constitué d'un seul ion métallique

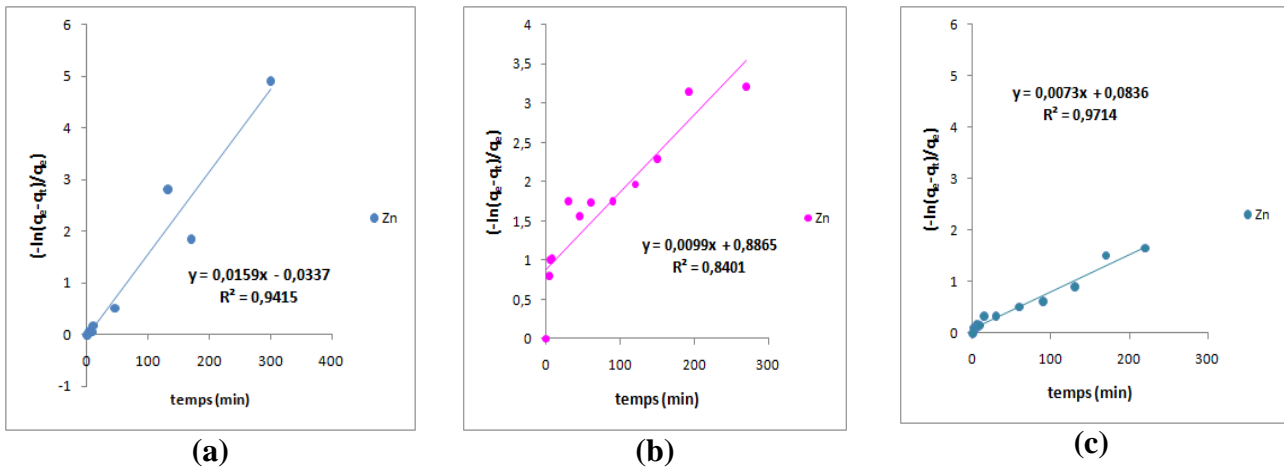


Figure VI- 19: Cinétique pseudo premier ordre relative à l'adsorption de l'ion Zn pris seul à pH=5 ((a): CAB, (b): CA, (c): B).

b. Cinétique pseudo second ordre

L'équation de la cinétique de pseudo 2^{ème} ordre obéit à la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad \text{VI - 4}$$

Où:

- K_2 : constante de vitesse ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
- q_t : capacité d'adsorption à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- q_{e2} : capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

Après intégration, nous trouvons:

$$\frac{1}{q_{e2} - q_t} - \frac{1}{q_{e2}} = K_2 \cdot t \quad \text{VI - 5}$$

Le pseudo modèle de second ordre est:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}} \quad \text{VI - 6}$$

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ pour chaque adsorbant à différent pH.

Les figures VI-20 et VI-21 représentent l'évolution de la fonction $1/(q_e - q)$ en fonction du temps de sorption respectivement pour une solution contenant un mélange d'ions métalliques et une solution de Zn à pH égal 5.

1. Système constitué d'un mélange d'ion métallique

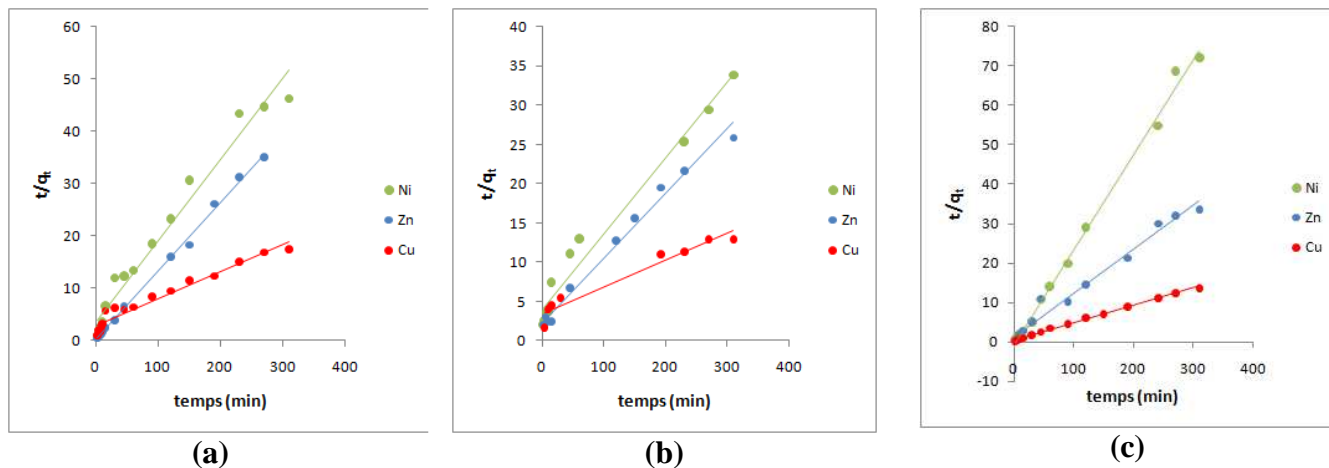


Figure VI- 20: Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption des trois ions métalliques à pH=5 ((a) CAB, (b) CA, (c) B).

2. Système constitué d'un seul ion métallique

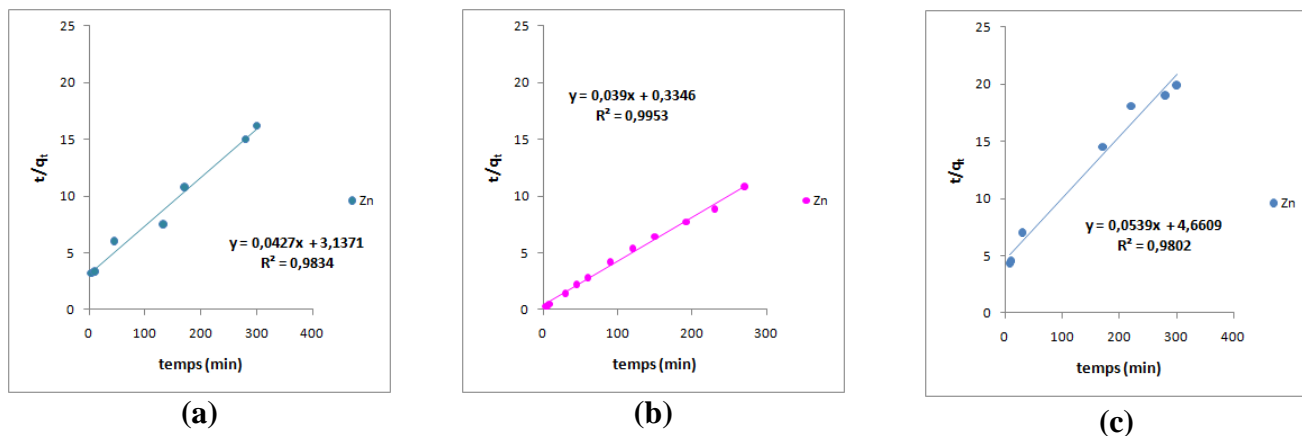


Figure VI- 21: Cinétique pseudo second ordre relative à l'adsorption de l'ion Zn pris seul à pH=5. ((a) CAB, (b) CA, (c) B)

Les paramètres de réaction pseudo 1^{er} ordre et de pseudo 2^{ème} ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont regroupés dans les tableaux VI-3, VI-4, VI-5 et VI-6 pour la solution contenant un mélange d'ions métalliques et la solution de Zn respectivement à pH égal à 3 et à pH égal à 5.

Tableau VI-3: Cinétique pseudo premier et second ordre pour les trois ions métalliques à pH=3.

pH =3			Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
CAB	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,991	0,959	0,730
		q_e	13,670	8,210	5,430
		K_1	0,009	0,012	0,018
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,977	0,989	0,982
		q_{e2}	15,720	8,540	5,550
		K_2	0,001	0,006	0,009
CA	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,976	0,968	0,979
		q_e	22,300	10,600	8,720
		K_1	0,007	0,008	0,011
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,971	0,980	0,984
		q_{e2}	27,620	10,390	9,760
		K_2	0,001	0,004	0,002
B	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,821	0,719	0,806
		q_e	22,460	10,100	2,690
		K_1	0,003	0,004	0,010
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,992	0,984	0,990
		q_{e2}	17,180	9,910	3,370
		K_2	0,005	0,008	0,006

Tableau VI-4: Cinétique pseudo premier et second ordre pour les trois ions métalliques en solution mélange à pH=5.

pH=5			Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
CA	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,979	0,932	0,831
		q_e	24,040	11,980	9,180
		K_1	0,007	0,008	0,016
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,949	0,988	0,974
		q_{e2}	29,500	12,200	10,420
		K_2	0,001	0,003	0,002
CAB	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,979	0,999	0,863
		q_e	17,78	4,710	6,700
		K_1	0,008	0,011	0,011
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,953	0,998	0,972
		q_{e2}	19,450	7,640	6,430
		K_2	0,001	0,058	0,007
B	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,954	0,757	0,122
		q_e	22,860	9,220	4,290
		K_1	0,009	0,014	0,008
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,997	0,981	0,996
		q_{e2}	24,330	9,010	4,160
		K_2	0,004	0,010	0,117

Tableau VI-5: Cinétique pseudo premier et second ordre pour l'ion Zn²⁺ à pH=3.

pH=3			Zn ²⁺
CA	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,907
		q_e	20,950
		K_1	0,018
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,999
		q_{e2}	21,01
		K_2	0,061
CAB	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,955
		q_e	17,470
		K_1	0,012
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,990
		q_{e2}	20,360
		K_2	0,001
B	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,939
		q_e	15,08
		K_1	0,011
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,980
		q_{e2}	18,320
		K_2	0,001

Tableau VI-6: Cinétique pseudo premier et second ordre pour l'ion Zn^{2+} à pH=5.

pH=5			Zn^{2+}
CA	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,840
		q_e	25,950
		K_1	0,010
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,995
		q_{e2}	25,640
		K_2	0,004
CAB	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,941
		q_e	18,650
		K_1	0,016
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,983
		q_{e2}	23,42
		K_2	0,001
B	Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,971
		q_e	15,040
		K_1	0,007
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,980
		q_{e2}	18,550
		K_2	0,001

c. Conclusion

D'après ces linéarisations, le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux, les coefficients de corrélation des droites $\frac{t}{q_t} = f(t)$ étant supérieurs à 0,980.

Les modèles du premier et du second ordre supposent que la biosorption est proportionnelle au nombre du site inoccupé sur la surface du biosorbant. Une augmentation des constantes de vitesses avec la diminution des dimensions des particules à été fréquemment observée est attribuée à la surface d'échange importante qu'offrent les particules de petites dimensions. Nous constatons, en général, que la constante cinétique K_2 est plus élevée pour B comparativement aux autres adsorbants CA et CAB.

VI.2.2.2. Isothermes d'adsorption

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption du Cuivre, Zinc et Nickel sur les biosorbants considérés, nous avons appliqué les deux modèles cités dans la partie théorique à savoir, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, qui sont les plus utilisés dans la

description de fixation de différents métaux. Les constantes des deux modèles ont été déterminées après la linéarisation de ses deux modèles d'isothermes.

a. Application du modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé essentiellement sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée);
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.

La forme linéaire du modèle de Langmuir s'écrit:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{VI} - 7$$

Où:

- q_m : capacité maximum d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
- b : constante d'équilibre;
- q_e : quantités de chaque métal adsorbé par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) à l'équilibre

Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Langmuir des différents systèmes à savoir solution mélange et solution Zn sont données sur les figures VI-22, et VI-23 respectivement.

1. Solution constitué d'un mélange d'ion métallique

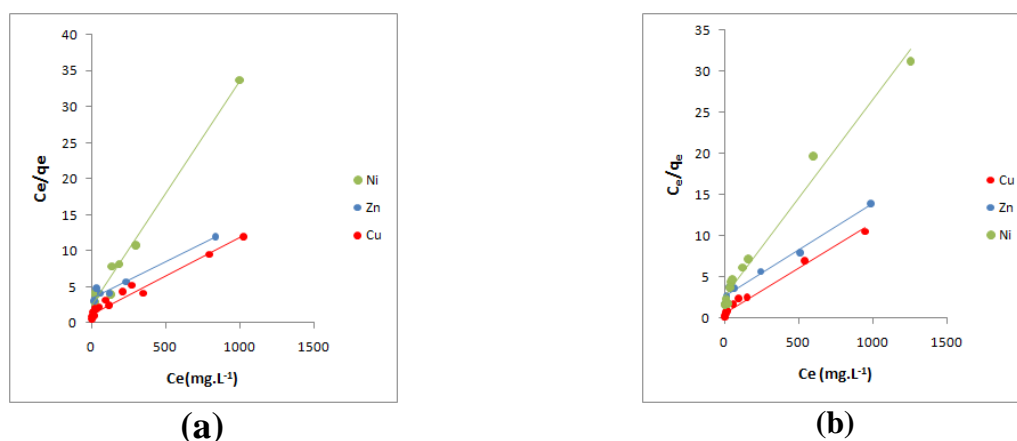


Figure VI-22: Isotherme d'adsorption de Langmuir des trois ions métalliques dans le mélange à pH 5 ((a): CAB, (b): CA).

2. Solution constitué d'un seul ion métallique

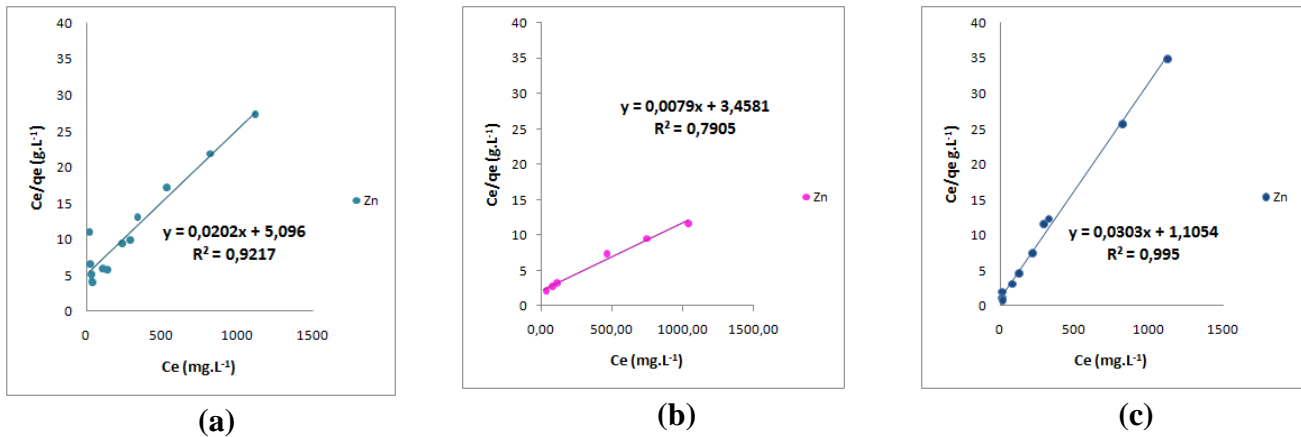


Figure VI- 23: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'ion Zn pour les différents adsorbants à pH=5 ((a): CAB, (b): CA, (c): B).

b. Application du modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{VI - 8}$$

Où: K_f et $1/n$ constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.

La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{VI - 9}$$

Le modèle de Freundlich est appliqué en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

C'est l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$.

Les représentations graphiques de la forme linéaire du modèle de Freundlich pour les différents systèmes à savoir solution mélange et solution Zn sont données par les figures VI-24, et VI-25 respectivement.

1. Solution constitué d'un mélange d'ion métallique

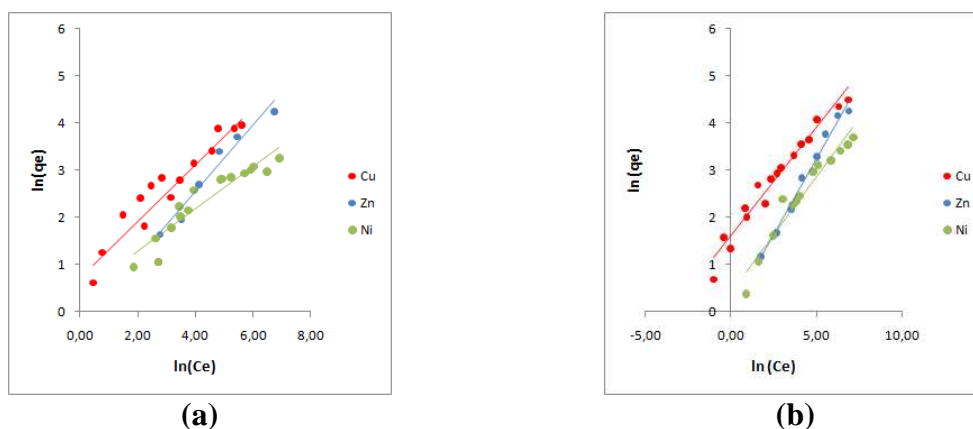


Figure VI-24: Isotherme d'adsorption de Freundlich des ions métalliques dans le mélange ((a): CAB, (b): CA).

2. Solution constitué d'un seul ion métallique

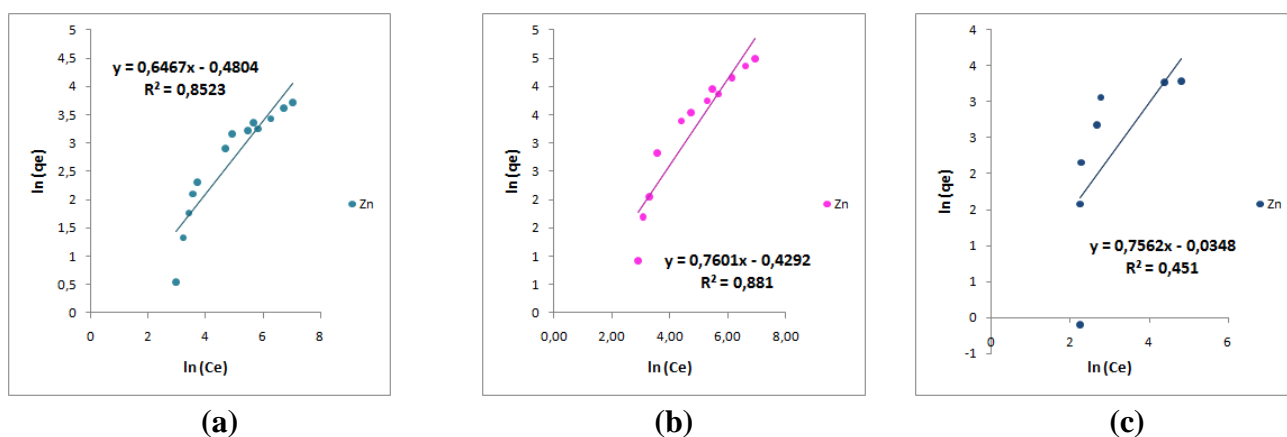


Figure VI-25: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'ion Zn ((a): CAB, (b):CA, (c):B).

Les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le tableau VI-7 pour la solution mélange et VI-8 pour la solution Zn.

Tableau VI-7: Valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich pour les deux adsorbants CAB et CA en solution mélange.

			Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
CAB	Langmuir	R^2	0,964	0,969	0,987
		q_m	57,142	28,644	32,051
		b	0023	0,007	0,013
	Freundlich	R^2	0,815	0,959	0,882
		K_f	2,046	1,341	1,458
		n	1,668	1,412	2,216
CA	Langmuir	R^2	0,982	0,981	0,982
		q_m	91,743	87,719	40,650
		b	0,017	0,004	0,009
	Freundlich	R^2	0,961	0,985	0,940
		K_f	4,997	1,042	1,516
		n	2,174	1,550	2,047

Tableau VI-8: Valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich pour les trois adsorbants en solution Zn.

			Zn ²⁺
CAB	Langmuir	R^2	0,922
		$q_m (mg.g^{-1})$	49,504
		b	0,004
	Freundlich	R^2	0,852
		K_f	2,487
		n	2,040
CA	Langmuir	R^2	0,791
		$q_m (mg.g^{-1})$	126,580
		b	0,002
	Freundlich	R^2	0,881
		K_f	1,536
		n	1,315
B	Langmuir	R^2	0,995
		$q_m (mg.g^{-1})$	33,000
		b	0,027
	Freundlich	R^2	0,516
		K_f	2,487
		n	2,380

c. Conclusion

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 sorption des ions métalliques aux particules des différents adsorbants utilisés 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 biosorbants ont plus la tendance pour l'adsorption des ions de petit volume, cas du cuivre, comparativement au zinc et au nickel.

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

Nous pouvons remarquer que l'isotherme de type de Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène de biosorption du métal par les biosorbants. 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.3. Etude en système continu

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 plus efficace d'employer la même biomasse pour des cycles multiples de sorption-désorption.

La réutilisation du biosorbant 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.

Les résultats que nous présentons dans ce manuscrit concernent seulement ceux obtenus avec le débit $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et un pH égal à 5 pour une solution contenant un mélange de trois ions métalliques, à savoir le Cu^{2+} , Ni^{2+} et le Zn^{2+} .

La figure VI-26 montre les courbes de percée obtenues pour le premier cycle avec des billes CAB pour un débit de $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et à pH initial de 5.

Nous constatons que les courbes de la figure VI-26 donnant l'évolution de la concentration résiduelle des ions métalliques obtenues à débit de $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ présentent les caractéristiques d'une courbe de percée. Bien que le temps de percée n'apparaisse pas pour les trois ions métalliques. Par ailleurs, nous constatons des temps de saturation pour chaque ion. Ainsi, Il est de 1860 min et de 2400 min, respectivement pour le Ni^{2+} et le Zn^{2+} . Pour le Cu^{2+} , le temps de saturation dépasse largement 3000 min.

Pour les billes de CAB, la capacité d'adsorption des ions métalliques suit l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Le cuivre reste toujours l'élément le mieux adsorbé par rapport au nickel et au zinc.

La vitesse de passage à travers la colonne pour le débit de $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ne permet pas un bon échange adsorbât-adsorbant. Il est donc intéressant de voir le comportement du lit pour des débits plus faibles.

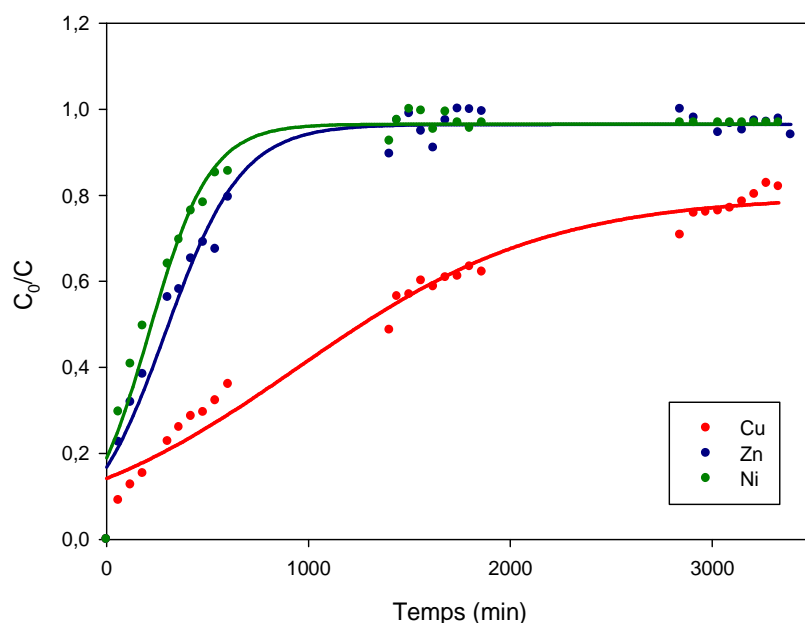


Figure VI-26: Evolution de la concentration des trois ions métalliques en fonction de temps pour le premier cycle d'adsorption.

(Sorbant : CAB de masse 10g, débit = 2,5 mL.min⁻¹, H= 8,5 cm, , $[Zn^{2+}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$, $[Cu^{2+}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$, $[Ni^{2+}]_o = 2\text{mmol.l}^{-1}$, pH=5).

VI.4. Détermination des caractéristiques structurales

On s'intéresse dans cette partie à la caractérisation des trois adsorbants utilisés, avant et après adsorption par les ions métalliques. Les techniques utilisées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

VI.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par infrarouge est largement utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents sur la surface des biosorbants. Elle consiste à enregistrer les vibrations de ces groupements entre 200 et 4000 cm^{-1} , et les représenter sur un spectre.

Cette analyse est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque NICOLET 380 modèle FTIR. Les figures VI-27, VI-28 et VI-29 nous donne les spectres Infrarouge avant et après adsorption pour les biosorbants CAB, CA et B respectivement.

L'étude des spectres des différents adsorbants montre clairement l'apparition des bandes caractéristiques en l'occurrence ceux des groupements amines (amino acides, protéines,

glycoprotéines, etc.), des groupements carboxyliques (acides gras, lipopolysaccharides, etc.), sulfonates et des phosphates (tableau VI-9).

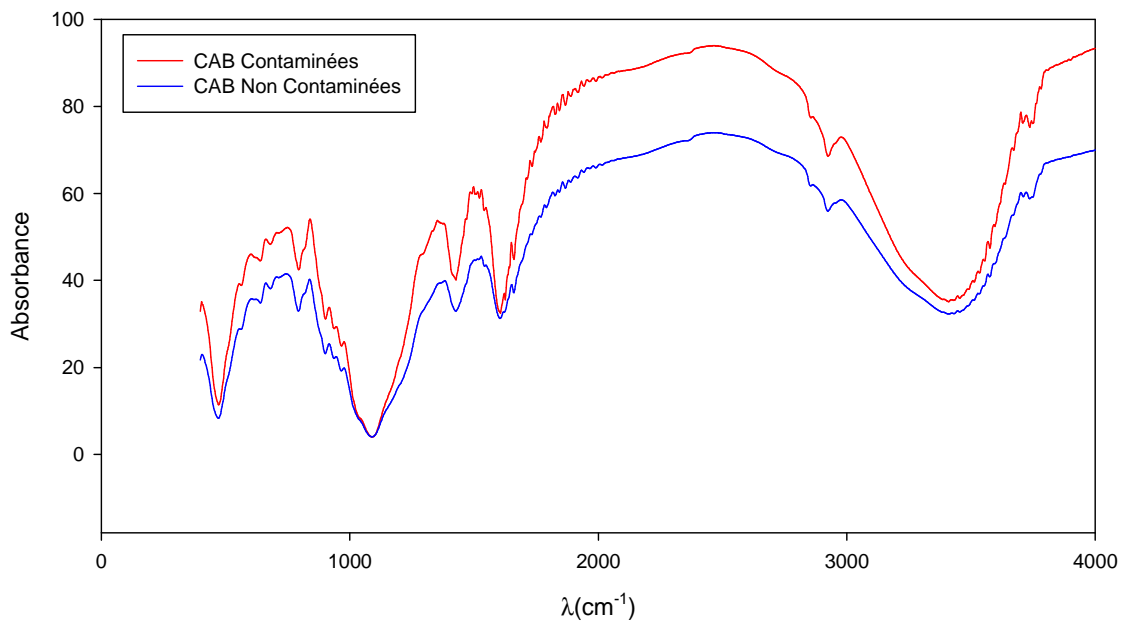


Figure VI-27: Spectres infrarouges des billes CAB avant et après adsorption.

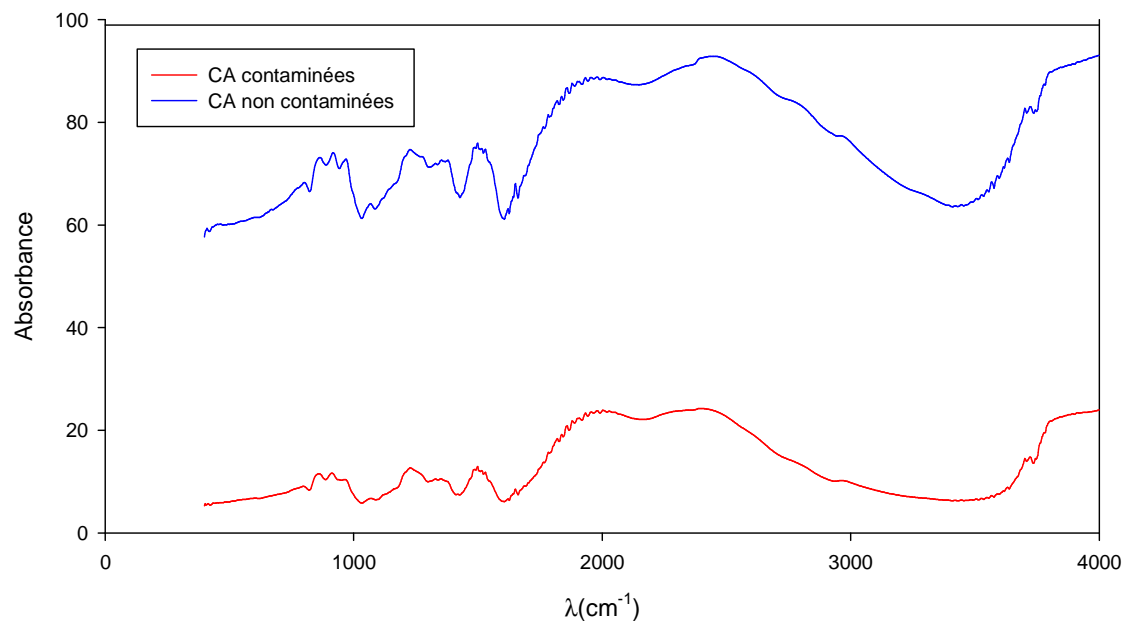


Figure VI-28: Spectres infrarouges des billes CA avant et après adsorption.

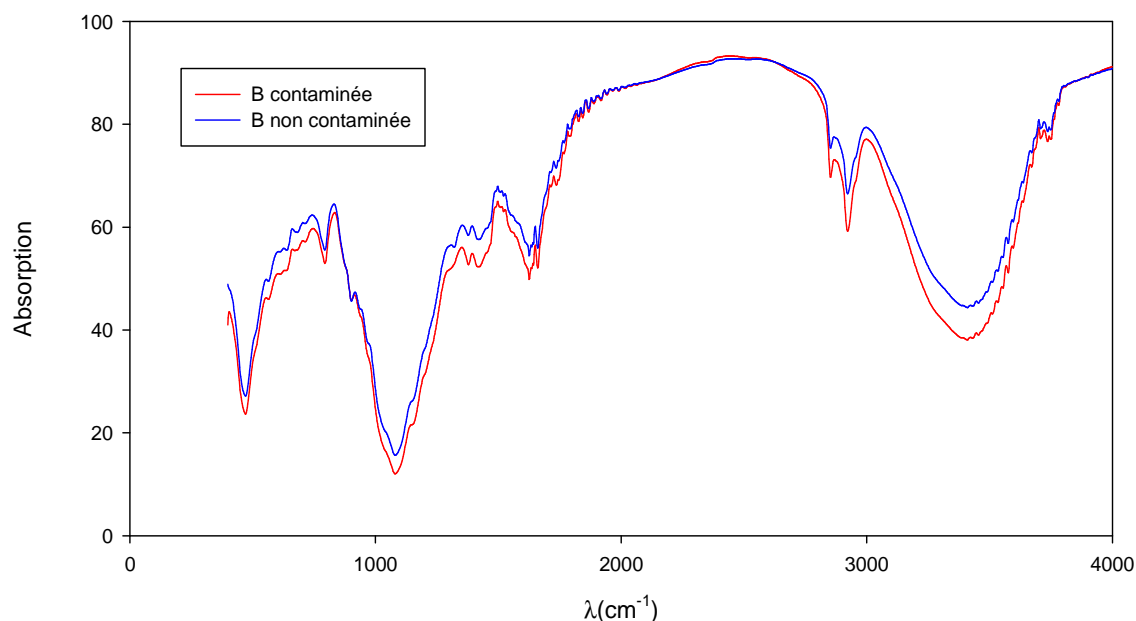


Figure VI-29: Spectres infrarouges de B avant et après adsorption.

Le tableau VI-9, présente les fréquences de vibration et leurs groupements fonctionnels correspondant.

Tableau VI-9: Bandes d'adsorption infrarouge et leurs groupements fonctionnels.

Groupement fonctionnel	Fréquence (cm ⁻¹)
-OH	3440-1390 (alcool lié) 2800- 2900 (acide carboxylique)
-CH	1300 (CH ₃) 2852-2919 (CH ₂)
C= O	1600 (amide primaire) 1300 (acide carboxylique)
-NH	3400 (fonction amine) 600 (amine primaire)
C-O	1100 (acide carboxylique ou alcool)
C=C	1650 et 2200
C=N	1620 -1680
C-N	1100
Groupements phosphorés	1033 -1065

A travers la lecture du spectre, nous identifions les groupements fonctionnels suivants :

♦ Groupement -OH

Les bandes des groupements hydroxyles -OH se situent entre 3500 et 3700 cm^{-1} . L'analyse de nos adsorbants fait apparaître des vibrations de valence de la liaison -OH, qui apparaissent à 3440 et 1390 cm^{-1} correspondant aux groupements -OH de l'alcool lié présent sur les molécules N- acétyl glucosamines (chitine) et polysaccharides (glucane : polymère du glucose). Les autres vibrations qui se situent à 2900 et 2800 cm^{-1} correspondent aux groupements -OH portés par les acides carboxyliques présents sur la paroi cellulaire.

♦ Groupement -CH

Tous les composés ayant des groupements -CH, possèdent des bandes d'adsorption fondamentales caractéristiques de ces vibreurs vers 2850 et 3300 cm^{-1} .

La position de ces bandes dépend de la nature de la liaison du carbone de ces vibreurs sur le squelette de la molécule.

Dans notre cas on a enregistré une première vibration à 1300 cm^{-1} de la liaison -CH dans le groupement (CH_3). La deuxième vibration se situe autour du 2919 et 2852 cm^{-1} qui correspondent à la liaison -CH du groupement (CH_2). Ces groupes sont trouvés dans les glucanes et la chitine.

♦ Groupement C=O

La présence de la double liaison dans le groupement cétonique C=O, donne une bande caractéristique de ce groupement dans l'infrarouge relativement proche de 1700 cm^{-1} . Donc l'apparition d'une vibration due au groupement C=O est observée à 1600 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux groupements amides primaires et acides carboxylique.

♦ Groupement -NH

Il est parfois difficile de distinguer entre une bande -OH et une bande -NH. La vibration dans ce cas est observée à 3400 cm^{-1} qui correspond à la fonction amine.

On constate aussi, la présence d'un autre pic autour de 600 cm^{-1} correspondant au groupement amine primaire.

♦ Groupement C-O

Cette liaison est apparue à 1100 cm^{-1} ; elle est présente dans la fonction d'acide carboxylique

ou alcool.

♦ **Groupement C=N et C=C**

Ces groupements fonctionnels possédant une double liaison, ont des fréquences de vibrations voisines de celle du groupement carboxylique C=O. L'apparition de la vibration entre 1650 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} est donc due à la liaison C=C.

Le domaine d'adsorption de la liaison C=N coïncide avec celui de la liaison C=C entre 1620 et 1680cm^{-1} .

♦ **Groupement C-N :**

Il apparaît à 1100 cm^{-1} correspond à la fonction amine.

♦ **Groupements phosphorés**

Une liaison phosphorée se manifeste entre 1033 et 1065 cm^{-1} qui présente les groupements phosphorés.

Ces groupements fonctionnels ont été observés pour les différents biosorbants utilisés; néanmoins, on note des différences en ce qui concerne l'absorbance ou la transmittance relative aux groupements présents sur la surface des biosorbants.

Bien qu'on ait observé de légers changements sur certaines fréquences d'absorption de nos adsorbants avant et après traitement, Il est difficile de proposer une interprétation précise de ces modifications mineures qui probablement sont dues à l'interaction adsorbât-adsorbant. Ces résultats prouvent que nos adsorbants contiennent une série de groupements fonctionnels qui peuvent se manifester séparément ou simultanément pendant le processus de biosorption et ce suivant la nature de l'adsorbant et les conditions opératoires.

VI.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les figures VI-30, VI-31 et VI-32, VI-34 illustrent respectivement les images des deux adsorbants CAB et B analysés par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons avant et après avoir subi une adsorption sur un mélange d'ions métalliques.

On a observé des pores avec des tailles différentes. Ces pores sont les endroits très appropriés pour la sorption des ions métalliques.

La morphologie de la matrice extérieure CAB avant et après adsorption des ions métalliques, montrée sur les figures VI-30 et VI-31, indiquent que la surface de l'adsorbant est devenue moins raboteuse après la fixation du métal. La taille de pore du CAB a été également affectée. Les changements de la superficie des billes CAB est dûe probablement à la substitution des ions calcium par les ions cuivre, zinc et le nickel dans la structure du gel, particulièrement dans les blocs d'acide guluroniques. Ceci pourrait également s'expliquer par l'augmentation de la quantité de calcium libérée à la solution et la fixation du métal, ce qui entrainera une nouvelle organisation structurale du gel CAB.

Une analyse quantitative par EDX des deux échantillons CAB et B avant et après adsorption, nous a permis de déterminer leurs compositions chimiques élémentaires. Les résultats (figure VI-34, VI-35, VI-36 et VI-37) montrent effectivement qu'il y a eu une adsorption des ions métalliques sur nos adsorbants.

La composition chimique pour le CAB et le B avant et après adsorption sont récapitulées dans les tableaux VI-10, VI-11 et VI-12.

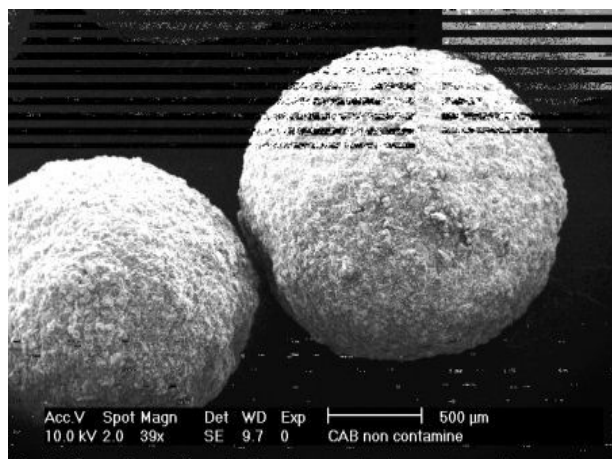


Image.1. Grossissement 39x.

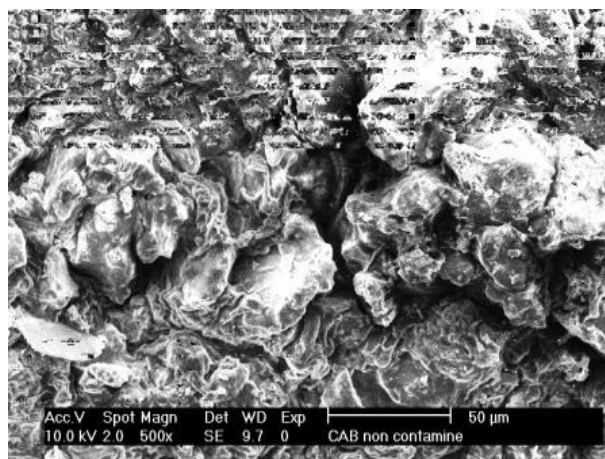


Image.2. Grossissement 500x.

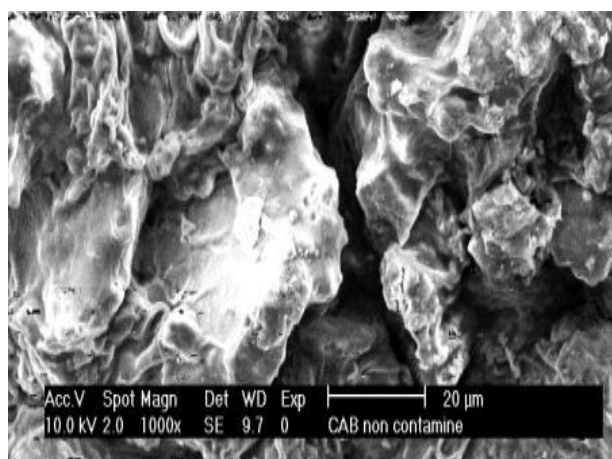


Image.3. Grossissement 1000x.

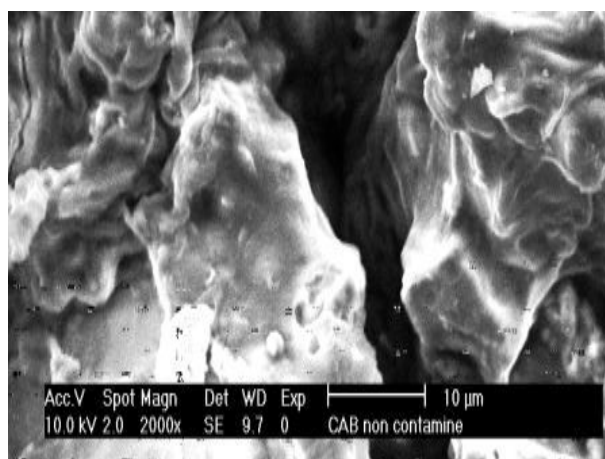


Image.4. Grossissement 2000x.

Figure VI-30: Analyse par microscope électronique à balayage des billes CAB avant adsorption.

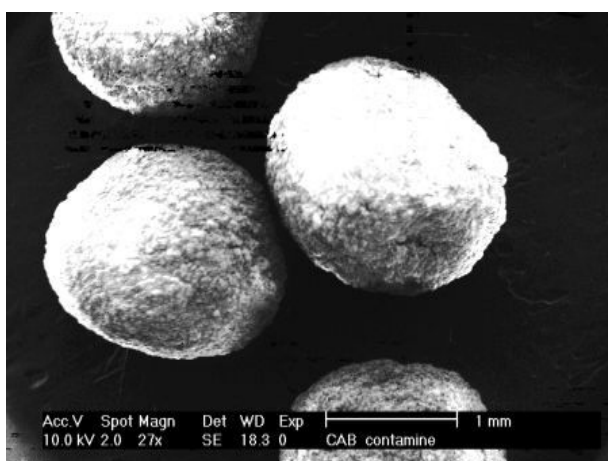


Image.1. Grossissement 27x.

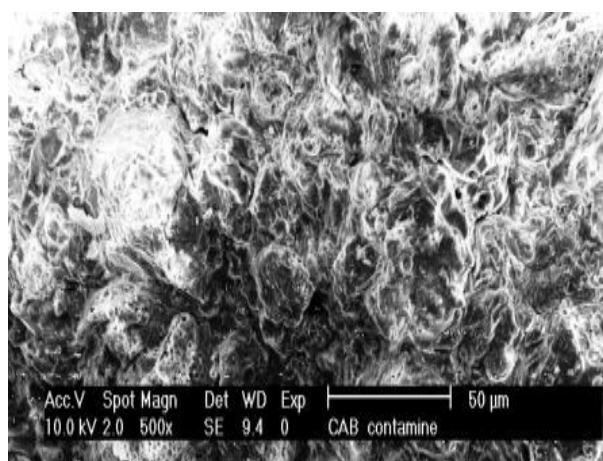


Image.2. Grossissement 500x.

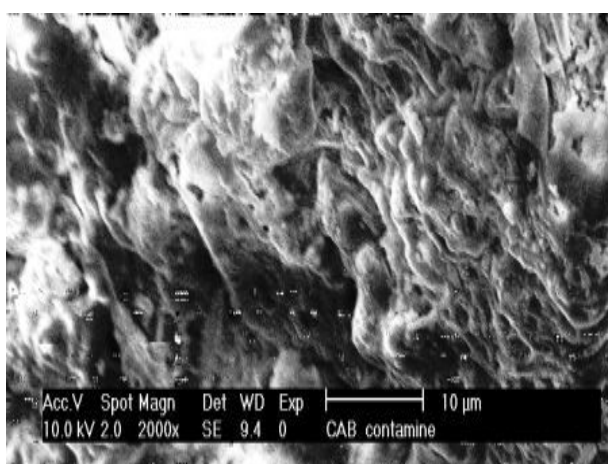


Image.3. Grossissement 2000x.

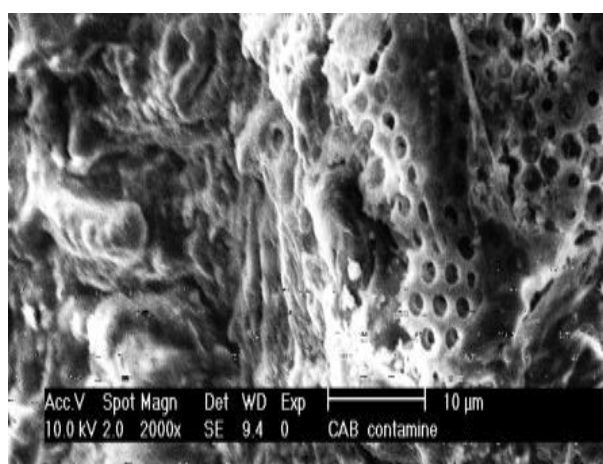


Image.4. Grossissement 2000x.

Figure VI- 31: Analyse par microscope électronique à balayage de CAB après adsorption.

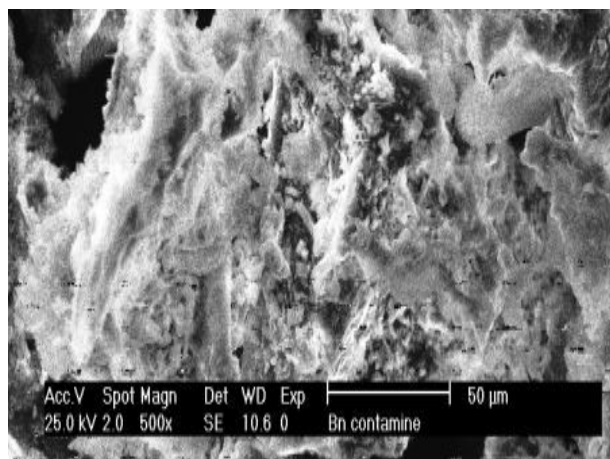


Image.1. Grossissement 500x.

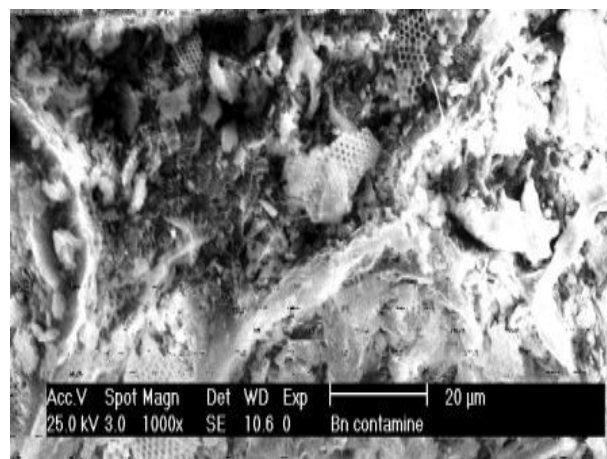


Image.2. Grossissement 1000x.

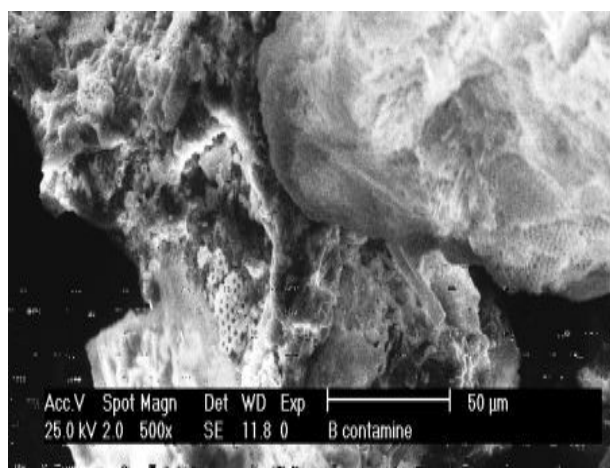
Figure VI- 32: Analyse par microscope électronique à balayage de B avant adsorption.

Image.1. Grossissement 500x.

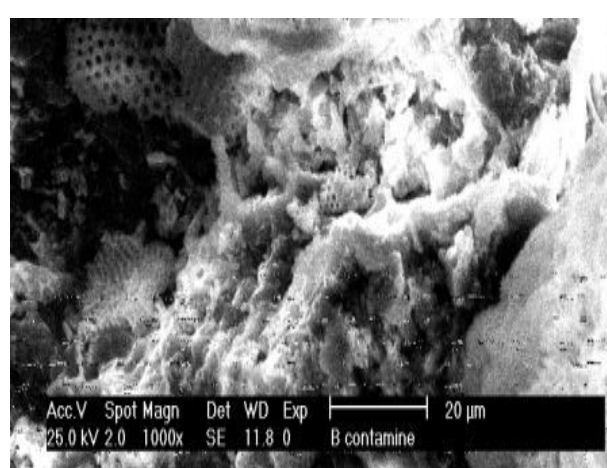


Image.2. Grossissement 1000x.

Figure VI- 33: Analyse par microscope électronique à balayage de B Après adsorption.

- Analyse élémentaire quantitative donné par le MEB

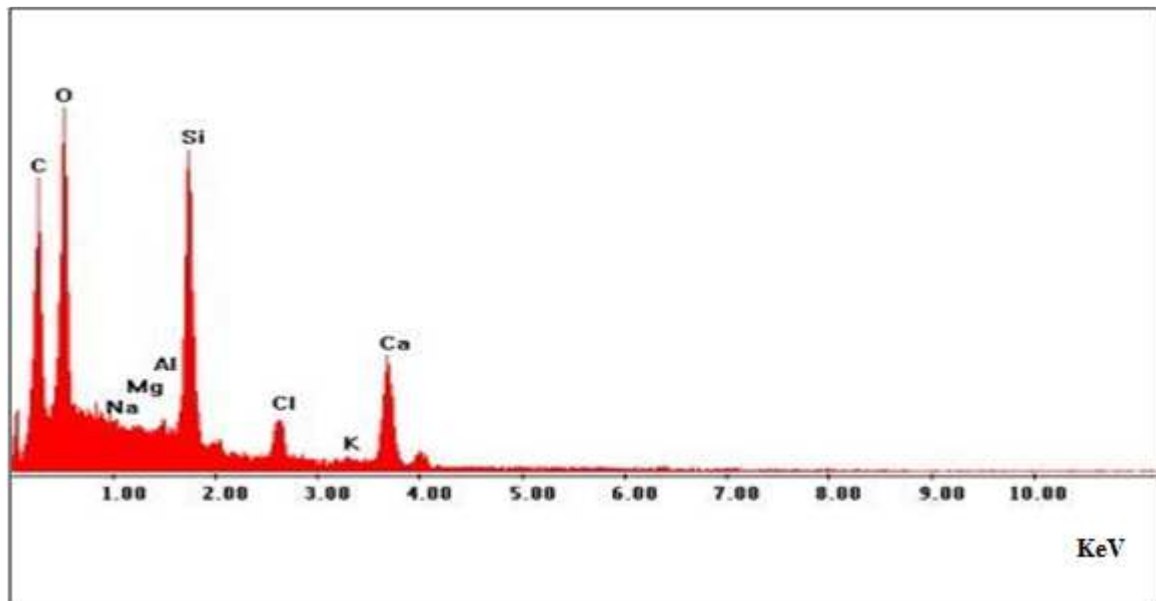


Figure VI- 34: Analyse quantitative par EDX des billes CAB avant adsorption.

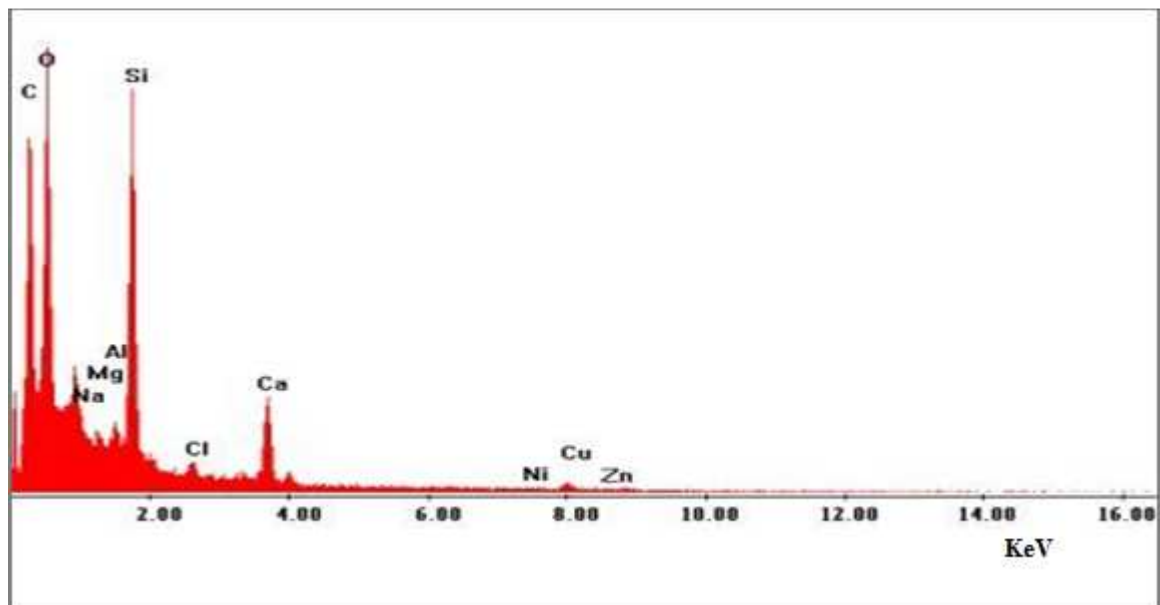


Figure VI- 35: Analyse quantitative par EDX des billes CAB après adsorption.

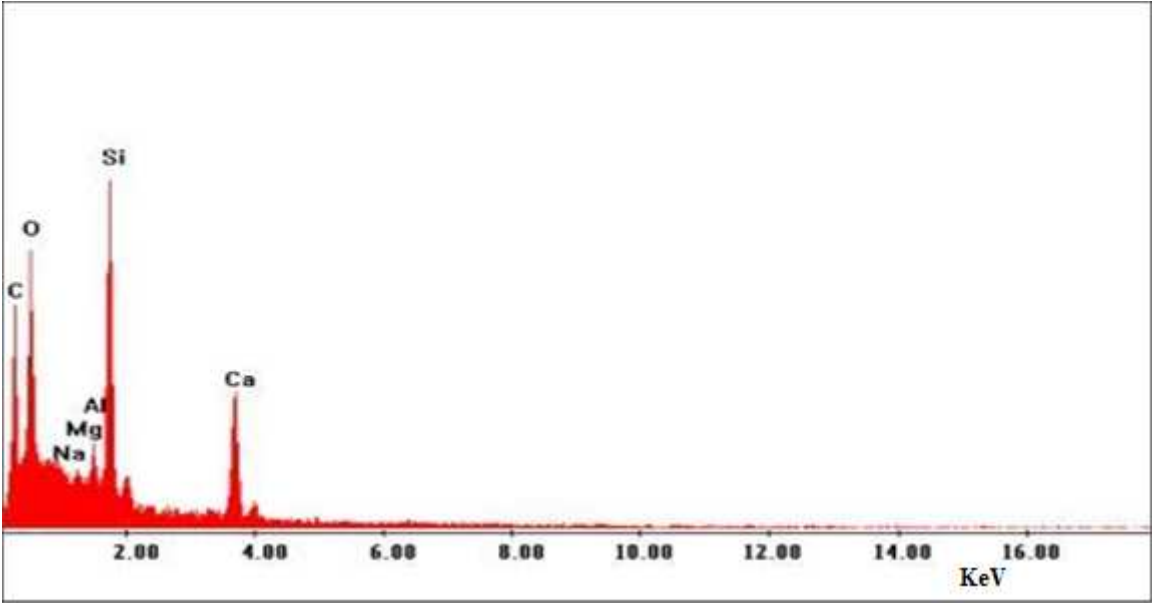


Figure VI- 36: Analyse quantitative par EDX de B avant adsorption.

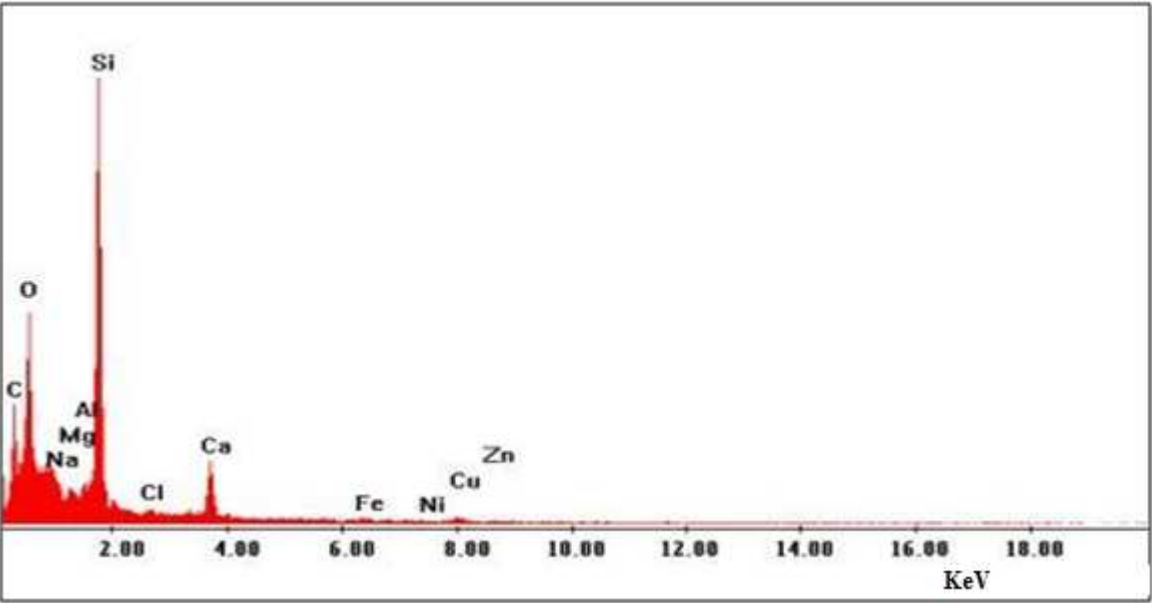


Figure VI- 37: Analyse quantitative par EDX de B après adsorption.

Tableau VI-10: Identification quantitative par EDX des billes CAB avant adsorption.

Eléments	Avant adsorption	
	% Massique	% Atomique
C	30,51	46,65
O	25,65	29,44
Ca	19,01	8,71
Si	16,89	11,04
Cl	4,25	2,20
Fe	1,37	0,45
Al	1,03	0,70
K	0,58	0,27
Mg	0,55	0,41
Na	0,16	0,13
Total	100%	100%

Tableau VI-11: Identification quantitative par EDX de B avant adsorption.

Eléments	Avant adsorption	
	% Massique	% Atomique
C	46,05	57,67
O	35,32	33,21
Si	10,24	5,49
Ca	5,36	2,01
Al	1,33	0,74
Mg	0,62	0,38
Fe	0,56	0,15
Na	0,52	0,34
Total	100%	100%

Tableau VI-12: Identification quantitative par EDX de B après adsorption.

Eléments	Après adsorption	
	% Massique	% Atomique
O	37,52	38,61
C	33,35	45,71
Si	21,74	12,74
Ca	3,45	1,42
Cu	1,37	0,36
Mg	0,30	0,20
Al	0,66	0,40
Fe	0,52	0,15
Zn	0,43	0,11
Cl	0,35	0,16
Ni	0,18	0,05
Na	0,12	0,09
Total	100%	100%

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^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} . 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 : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, indiquant que l'adsorption sur les biosorbants est sélective.

En général, l'isotherme d'adsorption du Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} suit le modèle de Langmuir avec une cinétique de pseudo second ordre.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail est d'évaluer l'efficacité d'élimination des ions métalliques, Cu, Ni et Zn, sur la biomasse morte : *Pleurotus mutilus* (B), qui est un sous produit de fermentation industrielle issue de la fabrication d'un antibiotique de complexe pharmaceutique de Sidal, Médéa, ainsi que sur la biomasse encapsulée sur une matrice d'alginate(CAB) et sur l'alginate (CA).

Nous avons en premier lieu réalisé des expériences en batch: Ces expériences ont montré que le pH est un paramètre qui joue un rôle très important dans la fixation des ions métalliques sur la surface du biosorbant. En raison de la complexité de la matière biologique employée, il est tout à fait possible que plusieurs mécanismes pourraient intervenir dans le processus d'adsorption tels que : L'échange ionique, la complexation, la coordination, la micro-précipitation, etc.... D'après les résultats obtenus, une capacité maximale est atteinte en générale à pH 5. Elle est de l'ordre de 26,14 mg.g⁻¹, 15,99 mg.g⁻¹ et 9,68 mg.g⁻¹ respectivement pour le cuivre, zinc et nickel pour l'adsorbant CAB pour une concentration initiale de 2 mmol/L pour chaque ion métallique. Par ailleurs, nous constatons que la capacité d'adsorption des trois ions métalliques est plus importante pour les billes CA. Par contre, elle est moins importante pour le B.

. Nous remarquons aussi que l'efficacité du biosorbant est très faible pour le Ni²⁺, contrairement au Cu²⁺ et au Zn²⁺. Pour les trois biosorbants utilisés, la capacité d'adsorption des ions métalliques suit l'ordre Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺. Le cuivre reste l'élément le mieux adsorbé par rapport au zinc et au nickel.

Par ailleurs, nous constatons que le temps d'équilibre est différent suivant la nature du biosorbant. Pour le biosorbant B, nous avons observé que 30 min de contact est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les trois métaux à pH initial égal à 5. Pour l'adsorbant CAB, le temps d'équilibre est autour de 60min, par contre pour l'adsorbant CA, il a fallu plus de 75 min pour atteindre l'équilibre adsorbât-adsorbant.

Cette différence dans le temps d'équilibre est due d'une part à la nature du mécanisme d'échange entre l'adsorbât et l'adsorbant et d'autre part à la surface spécifique propre à chaque adsorbant.

La capacité maximale, déterminée expérimentalement, pour chaque adsorbant CA, est de 85,40 mg/g, 69,98 mg/g et 28,42mg/g respectivement pour Cu²⁺, Zn²⁺ et Ni²⁺ dans le cas d'un mélange d'ions, et de 41,00mg/g pour une solution contenant seulement de l'ion Zn²⁺.

Conclusion générale

La réutilisation de l'adsorbant est d'une importance cruciale dans l'industrie de traitement et de récupération des polluants dans les eaux usées. L'étude de l'influence du nombre de cycle sur la capacité d'adsorption du CAB en utilisant CaCl_2 comme éluant à une concentration de 0.1M et un pH autour de 2 montre que la capacité d'adsorption globale durant les trois premiers cycles reste relativement constante puis diminue de 40% durant le quatrième cycle. Dans notre cas, le mécanisme d'élution peut impliquer un échange ionique entre soit H_3O^+ / Ca^{2+} et Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} .

Nous remarquons que le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux et que l'isotherme de type de Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène de biosorption du métal par les trois biosorbants. 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.

Nous avons en second lieu réalisé des expériences en colonne: Nous constatons des temps de saturation de 1860 min et de 2400 min respectivement pour le Ni^{2+} et le Zn^{2+} . Pour le Cu^{2+} , le temps de saturation dépassait largement 3000 min. Pour les billes de CAB, la capacité d'adsorption des ions métalliques suit toujours l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Le cuivre même en colonne reste toujours l'élément le mieux adsorbé par rapport au nickel et au zinc.

L'étude des spectres des différents adsorbants montre clairement l'apparition des bandes caractéristiques en l'occurrence ceux des groupements amines (amino acides, protéines, glycoprotéines, etc.), des groupements carboxyliques (acides gras, lipopolysaccharides, etc.), sulfonates et des phosphates.

L'analyse par microscopie électronique à balayage montre que la surface ainsi que la taille des pores de l'adsorbant sont affectées. Ses changements sont dues probablement à la substitution des ions calcium par les ions cuivre, zinc et le nickel dans la structure du gel.

Une analyse quantitative par EDX des biosorbants avant et après adsorption montrent effectivement qu'il y a eu une adsorption des ions métalliques.

Il demeure entendu que notre étude est loin d'être achevée, ainsi certains paramètres devraient être étudiés à savoir : l'influence de la température et l'influence de la vitesse d'agitation.

Conclusion générale

Par ailleurs, il aurait fallu développer d'avantage la réflexion à propos de l'adsorption dynamique ; cela eu égard à son utilisation fréquente dans le milieu industriel.

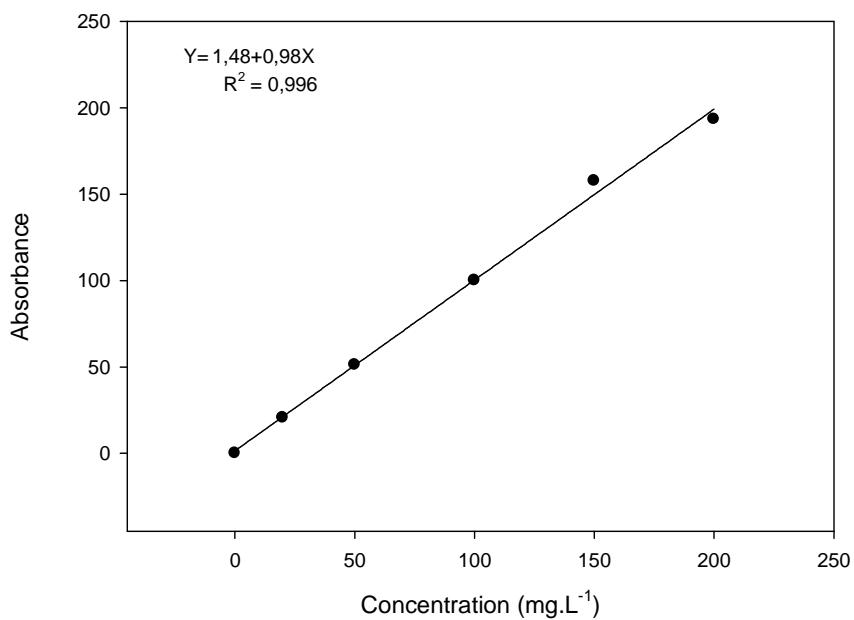
Annexes

ANNEXE 1: Diamètre des billes.

Diamètres des billes CA (mm)					Diamètres des billes CAB (mm)				
1,48	1,66	1,7	1,78	1,85	0,74	1,08	1,2	1,38	1,54
1,52	1,66	1,73	1,78	1,86	0,84	1,08	1,2	1,38	1,54
1,56	1,66	1,73	1,78	1,86	0,88	1,08	1,2	1,38	1,54
1,58	1,67	1,73	1,78	1,88	0,89	1,1	1,2	1,38	1,56
1,58	1,68	1,74	1,78	1,88	0,9	1,1	1,2	1,4	1,56
1,6	1,68	1,74	1,78	1,88	0,92	1,1	1,23	1,4	1,56
1,6	1,68	1,74	1,78	1,88	0,94	1,12	1,26	1,42	1,58
1,6	1,68	1,74	1,8	1,89	1	1,12	1,28	1,44	1,58
1,6	1,68	1,74	1,8	1,9	1	1,14	1,28	1,44	1,58
1,6	1,68	1,74	1,8	1,9	1	1,14	1,28	1,44	1,6
1,62	1,69	1,74	1,8	1,92	1,02	1,14	1,3	1,46	1,62
1,63	1,69	1,75	1,8	1,93	1,02	1,16	1,3	1,46	1,64
1,64	1,7	1,76	1,8	1,94	1,02	1,18	1,3	1,46	1,64
1,64	1,7	1,76	1,8	1,96	1,06	1,18	1,3	1,48	1,66
1,64	1,7	1,77	1,8	1,97	1,06	1,18	1,32	1,5	1,66
1,64	1,7	1,77	1,82	2	1,06	1,18	1,32	1,5	1,66
1,64	1,7	1,77	1,82	2	1,08	1,18	1,34	1,5	1,7
1,65	1,7	1,78	1,84	2,01	1,08	1,18	1,34	1,52	1,76
1,66	1,7	1,78	1,84	2,03	1,08	1,18	1,36	1,54	1,76
1,66	1,7	1,78	1,85	2,08	1,08	1,2	1,36	1,54	1,78

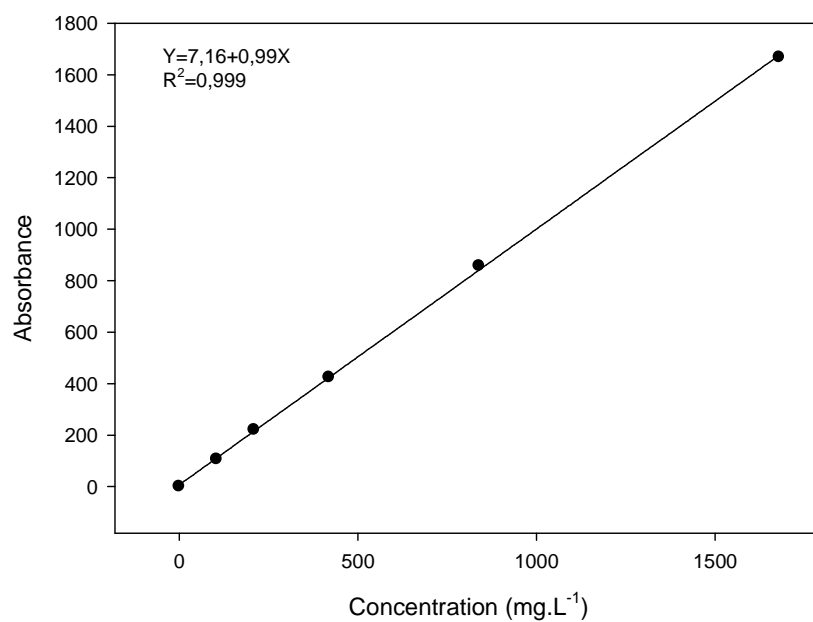
ANNEXE 2: Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés par SAA.

- Ni

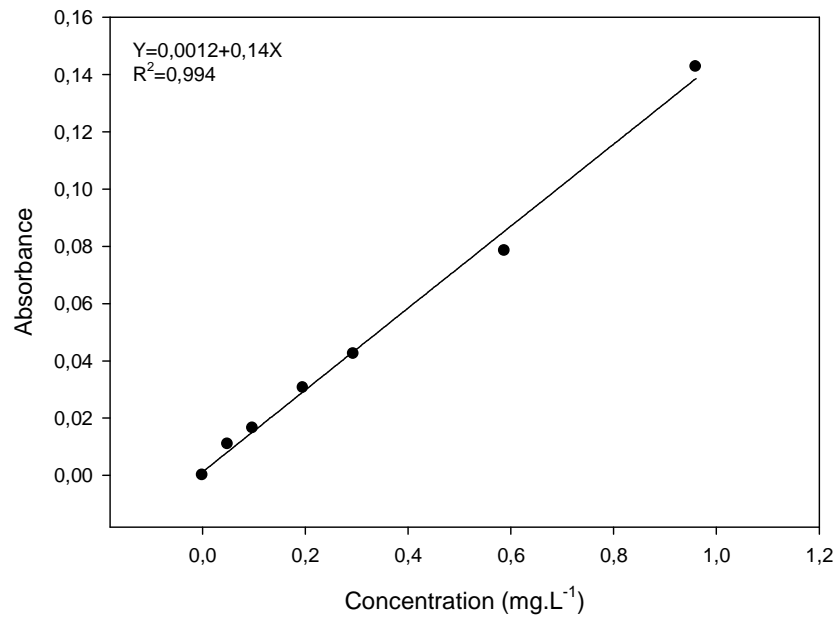


- Zn

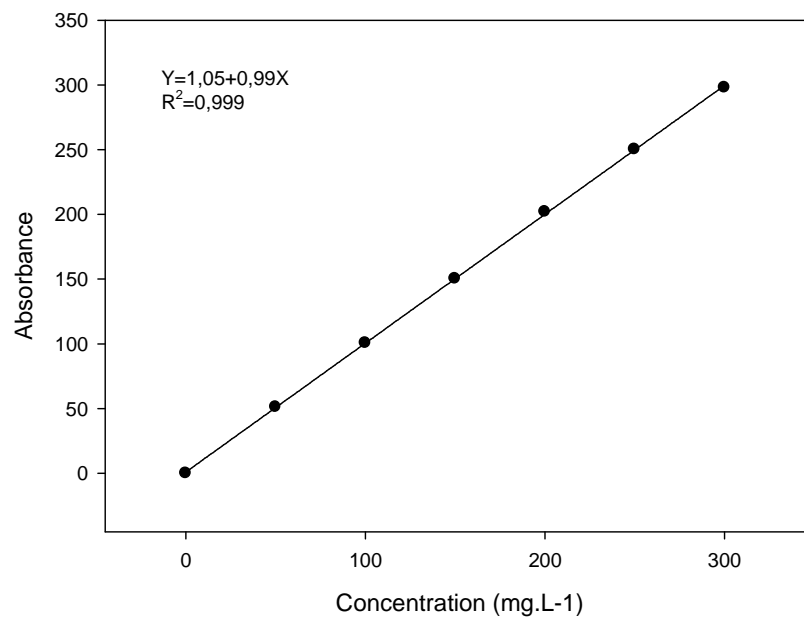
1. Gamme 1: 79-3500 mg.L⁻¹



2. Gamme 2: 0,018-1 mg.L⁻¹



• Cu



Annexes

- **Ca**

