

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie
El Harrach



Thèse

En vue de l'obtention du diplôme

Doctorat

En sciences agronomiques

THEME

**Utilisation de biopolymères pour le traitement de l'eau :
Application à l'adsorption d'ions métalliques.**

Présentée par : *Mme ALLOUCHE-MILOUDI FELLA -NAOUEL.*
Magister en sciences alimentaires

Soutenue publiquement le 21 Juin 2012

Devant le jury composé de:

BELLAL MOHAND MOULOUD	Président :	Professeur	(ENSA)
MAMERI NABIL	Directeur de thèse :	Professeur	(ENP)
GUIBAL ERIC	Co-Directeur de thèse :	Maitre de conférences	(EMA) France
FERRADJI ALI	Examineur :	Maitre de conférences	(ENSA)
BENYOUSSEF EL HADI	Examineur :	Professeur	(ENP)
ABDI NADIA	Examineur :	Professeur	(ENP)
BELHAMEL MAIOUF	Examineur invité :	Directeur de recherche	(CDER)

Introduction.....	1
Chapitre I Etude bibliographique	
I. Généralité sur la Biosorption.....	4
I.1. Les matériaux adsorbants.....	6
I.1.1. Chitine et Chitosane.....	6
I.1.1.1. La découverte de la chitine.....	6
I.1.1.2. Sources de chitine.....	6
I.1.1.3. Préparation de la chitine et du chitosane.....	8
I.1.1.3.1. Extraction de la chitine.....	8
I.1.1.3.2. Préparation du chitosane.....	9
I.1.1.4. Caractérisation du chitosane.....	11
I.1.1.4.1. Structure chimique.....	11
I.1.1.4.2. Degré de désacétylation.....	12
I.1.1.4.3. Masse moléculaire.....	13
I.1.1.5. Propriétés de la chitine et du chitosane.....	13
I.1.1.5.1. Solubilité.....	13
I.1.1.5.2. Viscosité.....	14
I.1.1.5.3. Cristallinité.....	15
I.1.1.5.4. Propriétés physiques et chimiques.....	16
I.1.1.5.5. Propriétés biologiques.....	17
I.1.1.6. Conditionnement des matériaux.....	18
I.1.1.7. Principales applications de la chitine et du chitosane.....	20
I.1.2 Biosorbant marin: <i>Posidonia oceanica</i>.....	23
I.1.2.1. Généralités sur le plant <i>Posidonia oceanica</i>	23
I.1.2.2. Ecologie.....	24
I.1.2.3. Comportement climatique de <i>Posidonia oceanica</i>	25
I.1.2.4. Composition de <i>Posidonia oceanica</i>	26
I.1.2.5. Perspective de recherche sur la Macroalgue <i>Posidonia oceanica</i>	27

II. Métaux lourds et traitement des effluents métallifères.....	29
II.1. Principaux métaux lourds.....	29
II.2. Toxicité des métaux.....	31
II.2.1. Le Mercure.....	31
II.2.1.1. La Réglementation.....	31
II.2.2. Le plomb.....	33
II.2.2.1. La Réglementation.....	33
II.2.3. Le cadmium.....	34
II.2.3. 1. La Réglementation	35
II.2.4. Le nickel.....	36
II.2.4.1. La Réglementation.....	37
II.2.5. Le cuivre.....	38
II.2.5.1. La Réglementation.....	39
III. Etude des propriétés d'adsorption.....	40
III.1. Les paramètres d'adsorption.....	40
III.2. Types d'adsorption.....	40
III.2.1. Adsorption physique ou physisorption.....	41
III.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	41
III.3. Classification et Modélisation des Isothermes.....	42
III.3.1. Principaux types d'Isotherme.....	42
III.4. Modélisation et Etude des Equilibres de Fixation.....	44
III.4.1. Principales modélisations des isothermes.....	44
III.4.1.1. Isotherme de Langmuir.....	44
III.4.1.2. Isotherme de Freundlich	46
III.5. Etude des cinétiques d'adsorption.....	47
III.5.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	48
III.5.1.1. Le modèle pseudo-premier ordre.....	49
III.5.1.2. Le modèle pseudo-deuxième ordre.....	49
III.5.1.3. Le modèle de Weber et Morris.....	50
III.6. Mécanismes d'adsorption.....	50
III.7. Critère d'évaluation des performances d'adsorption.....	54
III.7.1. Propriétés de sélectivité.....	54
III.7.2. Propriétés diffusionnelles.....	55
III.7.3. Propriétés de recyclage.....	56

Chapitre II Matériel et Méthodes

I. Matériaux adsorbants.....	58
II. Etude des propriétés d'adsorption du mercure Hg(II) du chitosane..	59
II.1. Préparation du biosorbant.....	59
II.2. Réactifs.....	59
II.3. Préparation des mousses de chitosane.....	59
II.4. Etude des paramètres d'adsorption.....	60
II.4.1. Etude de l'influence du pH.....	60
II.4.2. Conditions pour la réalisation des isothermes.....	60
II.4.3. Conditions pour la réalisation des cinétiques.....	61
II.5. Etudes des propriétés d'adsorption du mercure Hg(II) sur Mousse de chitosane.....	61
II.5.1. Conditions pour la réalisation des isothermes.....	61
II.5.2. Conditions pour la réalisation des cinétiques.....	61
II.6. Essai de biosorption du mercure sur mousse de chitosane sur colonne à lit fixe en système batch.....	62
II.7. Etude de la désorption du mercure sur grains de chitosane.....	63
III. Caractérisation de la biomasse.....	63
III.1. Analyse par Infrarouge FT-IR.....	63
III.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB.....	63
III.2.1. Préparation des Echantillons.....	64
IV. Etude des propriétés d'adsorption du plomb Pb(II) de <i>Posidonia oceanica</i>.....	65
IV.1. Préparation du biosorbant.....	65
IV. 2. Réactifs	65
IV.3. Etudes des paramètres d'adsorption du plomb Pb(II).....	65
IV.3.1. Etude de l'effet du PH.....	65
IV.3.2. Conditions pour la réalisation des isothermes.....	66
IV.3.3. Conditions pour la réalisation des cinétiques.....	66

V. Caractérisation de la biomasse	67
V.1. Analyse par Infrarouge FT-IR.....	67
V.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB.....	67
V.3. Analyse par spectromètre Physique Electronique XPS.....	67
 Chapitre III Résultats et discussion 	
I. Adsorption d'ion mercure Hg(II) sur chitosane.....	69
I.1. Etude des propriétés d'adsorption du mercure Hg(II) sur grains de chitosane.....	69
I.1.1. Etude des paramètres d'adsorption.....	
I.1.1.1. Effet du pH sur l'adsorption du mercure Hg(II).....	69
I.1.1.2. Effet de la taille des particules (TP) et du pH.....	75
I.1.1.3. Effet de la concentration métallique (C_0).....	77
I.2. Modélisation des équilibres d'adsorption du mercure Hg (II).....	78
I.2.1. Isotherme d'adsorption.....	78
I.2.1.1. Effet de la taille des particules (TP)....	78
I.2.1.2. Effet de la dose du biosorbant (DB).....	83
I.2.1.3. Effet de la température.....	84
I.3. Etude des Cinétiques d'adsorption des ions mercure Hg(II).....	87
I.3.1. Effet de la taille des particules (TP).....	88
I.3.2. Effet de la concentration métallique (C_0).....	90
I.3.3. Effet de la dose du biosorbant (DB).....	91
I.3.4. Effet de la température.....	93
I.4. Etude de la désorption du mercure Hg(II).....	94
I.5. Caractérisation des matériaux.....	95
I.5.1. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB et SEM-EDAX.....	95
I.5.2. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	97
II. Etude des propriétés d'adsorption du mercure Hg(II) par les mousse de chitosane.....	98
II.1. Etude comparative des propriétés d'adsorption sur grains et mousses de chitosane.....	98

II.2. Etude des Cinétiques d'adsorption du mercure Hg(II) sur mousses de chitosane.....	103
II.3. Caractérisation des matériaux.....	118
II.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB et SEM-EDAX.....	118
III. Etude des propriétés d'adsorption d'ion Pb(II) sur <i>Posidonia oceanica</i>.....	121
III.1. Etude des paramètres d'adsorption.....	121
III.1.1. Effet du pH sur l'adsorption d'ion Pb(II).....	121
III.2. Modélisation des équilibres d'adsorption.....	124
III.2.1. Isothermes d'adsorption.....	124
III.3. Cinétique d'adsorption de <i>Posidonia oceanica</i>.....	129
III.3.1. Effet de la dose de biosorbant (DB).....	129
III.3.2. Effet de la taille des particules (TP).....	132
III.3.3. Effet de la concentration métallique (C0).....	135
III.4. Caractérisation des matériaux.....	136
III.4.1. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB et SEM-EDAX.....	136
III.4.2. Analyse par spectroscopie FT-IR.....	141
III.4.3. Analyse par spectroscopie XPS.....	143
Conclusion Générale.....	144
Références bibliographiques.....	149
Annexe.....	178

RESUME

Les travaux décrits dans cette thèse apportent une nouvelle contribution sur l'utilisation de matériaux naturels pour le traitement d'effluents industriels chargés en polluants métalliques, dans le contexte Algérien. Le potentiel adsorbant du chitosane (grains et mousses) et une macroalgue marine *Posidonia oceanica*, a été mis en évidence. La démarche a porté sur l'étude des phénomènes d'adsorption à travers deux types d'expérimentations : isothermes d'adsorption, cinétiques de fixation en système batch. Parmi les paramètres les plus importants pour l'optimisation du procédé d'adsorption : l'effet du pH, la taille des particules, la concentration du métal, la dose du biosorbant, la température ...etc ont été pris en compte. Les résultats obtenus ont révélé une forte affinité du chitosane pour le mercure Hg(II) et le plomb Pb(II) pour *Posidonia oceanica*. La capacité d'adsorption (à pH 4) atteint un maximum de 833 mgHg⁻¹ chitosane pour les grains chitosane et 344 mgHg⁻¹ pour les mousses de chitosane. La capacité d'adsorption maximale pour *Posidonia oceanica* atteint 109 mgPbg⁻¹ (à pH 4) et 140 mgPbg⁻¹ (à pH 5). Différentes techniques de caractérisation (la spectrométrie infrarouge de transformé de Fourier FT-IR, le microscope électronique à balayage (MEB), le Spectromètre Physique Electronique (XPS)) ont été utilisées pour comprendre le mécanisme d'adsorption d'ions Hg(II) et Pb(II) sur les biomasses étudiées.

Mots clés: chitosane/ *Posidonia oceanica*/ Hg(II)/ Pb(II)/ adsorption/ isotherme/ cinétique.

ABSTRACT

The present work described the use of natural biosorbents for wastewater treatment to remove heavy metals in Algerian context. The potential of chitosan (flakes and foams) and marine macroalga *Posidonia* was investigated. Kinetic and isotherm models were used for the quantitative description and prediction of the metal uptake behavior of this polymeric material and biomass. Biosorption can be used under a broad range of operating conditions (pH, particle size, metal concentration, dose of biosorbent, temperature ... etc). The results revealed a high affinity of chitosan for mercury Hg(II) and Pb(II) for *Posidonia oceanica*. The highest uptake observed (at pH 4) was at 833 mg of Hg per g of biomass to chitosan flakes and 344 mgHg per g of biomass for chitosan foams. The maximum adsorption capacity reached 109 for *Posidonia* mg Pb per g of biomass (pH 4) and 140 mg of Pb per g of biomass (pH 5). Finally, (Fourier transform infrared FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), physical electronics spectrometer (XPS)) analyses were carried out to understand adsorption mechanism of Hg(II) and Pb(II) ions onto biomass.

Keys words: chitosan/ *Posidonia oceanica*/ Hg(II)/ Pb(II)/ adsorption/ Isotherm/ Kinetic.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة أساسا على استخدام المواد الطبيعية لعلاج النفايات الصناعية السائلة المحملة بالملوثات المعدنية في السياق الجزائري. تم تسليط الضوء على الامكانيات الممتازة للكيوتوزان على شكل (مسحوق و رغاوي) و مكرو طحالب بوزيدونية *Posidonia oceanica*. المنهج يعتمد على دراسة الامتزاز من خلال نوعين من التجارب: الإيزوترم، تثبيت الحركية في نظام دفعة واحدة. من بين أهم المعايير لتحسين عملية الإمتزاز: تأثير درجة الحموضة، حجم الجسيمات، تركيز المعادن، جرعة الكتلة الحيوية، الحرارة.... الخ. كشفت النتائج المحصل عليها على أن يوجد نسبة تقارب عالية للزئبق بالنسبة للكيوتوزان و الرصاص بالنسبة لبروزيدونية. بلغت قدرة الإمتزاز الكيوتوزان 833 مغ Hg غ⁻¹ للكيوتوزان على شكل مسحوق و 344 مغ Hg غ⁻¹ للكيوتوزان على شكل رغاوي. بالنسبة لبروزيدونية تصل قدرة 109 مغ Pb غ⁻¹ (درجة الحموضة 4) و 140 مغ Pb غ⁻¹ (درجة الحموضة 5). تقنيات مختلفة قد استعملت لفهم عملية الامتزاز Hg (II) و Pb(II) على الكتل الحيوية (الأشعة تحت الحمراء الطيفي تحويل فورييه IR- FT، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، المطياف إلكترونيك الفيزيائي(XPS)).

كلمة مفتاح: الكيوتوزان/ البروزيدونية / زئبق / الرصاص / الإمتزاز / الإيزوترم / تثبيت الحركية.